УДК 544.034+544.6.018.2+544.725.2

ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИСЛОЙНЫХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛЛУАЗИТОМ

© 2020 г. А. Н. Филиппов^{1,} *, Н. А. Кононенко², И. В. Фалина², Е. В. Тицкая², Д. А. Петрова^{1, 3}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Ленинский просп., 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия ²Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия ³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: filippov.a@gubkin.ru Поступила в редакцию 12.07.2019 г. После доработки 09.08.2019 г. Принята к публикации 14.08.2019 г.

Исследованы диффузионная проницаемость и удельная электропроводность бислойных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных нанотрубками галлуазита (НТГ), на поверхность которых осаждены наночастицы (НЧ) благородных металлов. Установлена зависимость диффузионной проницаемости бислойных мембран от их ориентации к потоку электролита: величина диффузионного потока выше, когда мембрана обращена модифицированной стороной к потоку. В результате исследования электродиффузионных характеристик бислойных перфторированных мембран, модифицированных НТГ, выявлены факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на развитие эффекта асимметрии их вольтамперных кривых. Установлено, что для получения мембраны с заведомо асимметричными свойствами, необходимо синтезировать материал, слои которого различаются между собой только одним компонентом: либо НТГ, либо НЧ металла. Оценена эффективность применения модифицированных мембран в качестве полимерного электролита водородно-воздушного топливного элемента, и показано, что их модифицирование НТГ приводит к снижению удельной мощности топливного элемента, в то время как присутствие НЧ платины на поверхности нанотрубок повышает данный показатель. Причиной более высокой удельной мощности является каталитическая активность НЧ платины в реакции между кислородом и водородом в объеме мембраны, что приводит к самоувлажнению мембраны и снижению ее омического сопротивления.

DOI: 10.31857/S002329122001005X

введение

Для придания новых свойств и расширения функциональных возможностей ионообменных мембран их модифицируют компонентами органической и неорганической природы. Одним из перспективных модификаторов перфторированных мембран является галлуазит, который представляет собой алюмосиликатный глинистый минерал. Структурные особенности нанотрубок галлуазита (НТГ) позволяют получать уникальные композиционные добавки с каталитическими свойствами путем осаждения наночастиц (НЧ) металлов на внутренней или наружной поверхности нанотрубок. Получаемые в результате гибридные мембраны отличаются улучшенными механическими свойствами, термостабильностью и способны удерживать воду при повышенной температуре [1–4]. Благодаря этому комплексу свойств перфторированные мембраны, модифицированные НТГ, могут использоваться, например, в топливных элементах, мембранных электролизерах и электродиализаторах.

Особый интерес представляют бислойные мембраны. Такие материалы, имеющие анизотропную структуру, обладают асимметричными транспортными свойствами в концентрационном и электрическом полях. Этот эффект асимметрии электротранспортных характеристик можно использовать при создании сенсоров, мембранных переключателей и диодов.

Целью данной работы является исследование диффузионной проницаемости и вольтамперной характеристики перфторированных мембран, послойно модифицированных НТГ различными

Номер образца	Слои мембраны	Растворитель перфторполимера	Толщина мембраны, <i>h</i> , мкм	Модификатор
1	$M\Phi$ -4CK/ $M\Phi$ -4CK + HT Γ	ДМФА/ДМФА	181	4% HTГ
2	$M\Phi-4CK/M\Phi-4CK + HTF@Ru$	ДМФА/ДМФА	197	4% HTΓ + 2% Ru
3	$M\Phi-4CK/M\Phi-4CK + HTF@Pd$	ДМФА/ДМФА	199	4% HTΓ + 2% Pd
4	$M\Phi-4CK/M\Phi-4CK + HTT@Pt$	ДМФА/ДМФА	221	4% HTΓ + 2% Pt
5	$M\Phi\text{-}4CK + HT\Gamma/M\Phi\text{-}4CK + HT\Gamma@Pt$	ДМФА/ДМФА	166	4% HTΓ + 2% Pt
6	$M\Phi-4CK/M\Phi-4CK + HTF@Pt$	ДМФА/ДМФА	177	2% HTΓ + 3% Pt
7	$M\Phi-4CK/M\Phi-4CK + HTT@Pt$	ДМФА/ИПС	148	2% HTΓ + 3% Pt
8	$M\Phi-4CK + HT\Gamma@Pt$	ДМФА	225	2% HTΓ + 2% Pt

Таблица 1. Объекты исследования

способами, для выбора условий получения образцов с наиболее асимметричными транспортными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектами исследования являлись перфторированные мембраны, модифицирование которых галлуазитом проводилось различными способами. При получении бислойных мембран методом полива использовались различные растворители полимера и разные приемы нанесения второго слоя на поверхность перфторированной мембраны. Бислойные образцы получали в 2 стадии: сначала на подложку выливали слой исходного перфторполимера в диметилформамиде (ДМФА) толщиной примерно 160 мкм. Образующаяся пленка слегка подсушивалась, чтобы избежать проникновения модификатора, но полное застывание полимера не допускалось. Затем на полученную основу наносили с помощью аэрографа слой полимера толщиной примерно 40 мкм, содержащий 4% НТГ (образец № 1, табл. 1). Более подробно данная методика описана в [5].

Образцы, содержащие НТГ и НЧ Рt, Pd или Ru (образцы №№ 2-4, табл. 1) получали следующим образом: НТГ выдерживали в растворе соли соответствующего металла, затем подвергали действию соответствующего восстановителя [5]. Модифицированные таким способом НТГ, содержащие 2% НЧ металла, промывали дистиллированной водой, высушивали и смешивали с раствором полимера, который затем наносили на основу с помощью аэрографа. Для того чтобы выявить влияние НЧ платины на поверхности НТГ, была приготовлена двухслойная мембрана. Ее первый слой, полученный поливом раствора полимера в ДМФА, содержал 4% НТГ, а второй, нанесенный с помощью аэрографа, — такое же количество НТГ, содержащих 2% НЧ Рt (образец № 5, табл. 1).

Особенностью изготовления мембран методом полива из раствора полимера является то, что получаемые образцы имеют разную шероховатость поверхностей, контактировавших со стеклом и воздухом. Этот эффект обусловлен тем, что в процессе получения образца растворитель испаряется с поверхности мембраны, обращенной к воздуху. В результате этого сторона, контактирующая со стеклом, является более однородной, чем сторона, контактирующая с воздухом. Поскольку на развитие эффекта асимметрии транспортных свойств бислойной мембраны может оказывать влияние соотношение толщин ее слоев, их свойства и рельеф поверхности каждого слоя, были приготовлены еще два образца (№№ 6 и 7. табл. 1). В образце № 6 первый слой толшиной 160 мкм отливали из раствора полимера в ДМФА. После полного высушивания этого слоя по методике, описанной в [6], на него наливали второй слой раствора полимера в ДМФА, в который было добавлено 2 мас. % НТГ с НЧ платины, осажденной на наружной поверхности нанотрубок. Толщина второго слоя составляла 40 мкм. В образце № 7 сначала отливали тонкий слой толшиной 40 мкм из раствора полимера в изопропиловом спирте (ИПС), в который было добавлено 2 мас. % НТГ с НЧ платины, осажденными на наружной поверхности нанотрубок. После полного высушивания этого слоя на нем формировали второй слой толщиной 160 мкм поливом раствора полимера в ДМФА. Таким образом, в образце № 6 модифицированный слой, содержащий НТГ с НЧ платины, был более шероховатым, а в образце № 7 – более однородным. Полученные бислойные образцы представлены в табл. 1. Толщина модифицированного слоя во всех образцах составляла 20% от толщины мембраны. В табл. 1 для сравнения представлена также однослойная мембрана МФ-4СК (образец № 8), полученная методом полива из раствора полимера в ДМФА с добавкой 2 мас. % НТГ, предварительно модифицированных 2% НЧ платины.



Рис. 1. Экспериментальные установки для измерения диффузионной проницаемости (а), удельной электропроводности (б) и вольтамперных характеристик (в) мембран.

Методы исследования

Электродиффузионные характеристики бислойных мембран исследовали при их различной ориентации в концентрационном и электрическом полях с помощью методик, описанных в [7]. Диффузионную проницаемость мембран определяли в двухкамерной ячейке при диффузии раствора электролита в воду (рис. 1а). Скорость нарастания концентрации электролита в камере с водой оценивали методом кондуктометрии. Диффузионные характеристики мембран изучали в растворах HCl или NaCl в интервале концентраций от 0.1 до 0.5 М.

Эффект асимметрии диффузионной проницаемости оценивали с помощью коэффициента асимметрии, представляющего собой отношение интегрального коэффициента при ориентации мембраны тонким (модифицированным) слоем к потоку ионов (P_s , m^2/c) к его величине при обратной ориентации мембраны (P_w , m^2/c):

$$\eta = P_{\rm s} / P_{\rm w}. \tag{1}$$

Электропроводность мембран (к, См/м) в растворах хлорида натрия определяли на основании их сопротивления, измеренного ртутно-контактным методом, как активную часть импеданса ячейки (рис. 1б).

Вольтамперные характеристики (**BAX**) мембран измеряли в гальванодинамическом режиме, используя ячейку (рис. 1в), в которой исследуемая ионообменная мембрана помещалась между двумя платиновыми поляризующими электродами площадью 7.1 см², с помощью которых на систему подавался постоянный ток со скоростью развертки 1×10^{-4} A/c. Измерительные хлорсеребряные электроды были соединены с капиллярами Лугина—Габбера, подведенными с обеих сторон к поверхности мембраны, и подключены к потенциостату—гальваностату Autolab PGSTAT302N. Значения мембранного потенциала регистрировали с интервалом 1 с. С использованием метода касательных в программе "Microsoft Excel" были определены следующие параметры BAX: угловой наклон омического участка вольтамперной кривой ($(\Delta i/\Delta E)_{ohm}$), величина предельного электродиффузионного тока (i_{lim}), протяженность плато предельного тока (Δ , B) и его наклон ($(\Delta i/\Delta E)_{plateau}$), наклон сверхпредельного участка BAX ($(\Delta i/\Delta E)_{overlim}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диффузионная проницаемость бислойных мембран

На рис. 2а представлены результаты исследования диффузионной проницаемости по хлориду натрия бислойных мембран, один из слоев которых был изготовлен поливом, а второй - напылением аэрографом (образцы №№ 1-4 в табл. 1). Результаты определения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости в растворах соляной кислоты бислойных мембран, оба слоя которых получены методом полива (образцы №№ 6 и 7 в табл. 1), показаны на рис. 26. Представленные на рис. 2 результаты получены при различной ориентации бислойных мембран к потоку электролита. На рис. 2а и 26 для сравнения показаны концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости однослойной мембраны в растворах NaCl и HCl соответственно. Как и следовало ожидать, его величина для этой мембраны незначительно различается для растворов HCl и NaCl, поскольку определяющее влияние на эту характеристику оказывает природа коиона, который один и тот же в этих растворах. Это позволяет сравнивать диффузионную проницаемость бис-



Рис. 2. Концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран МФ-4CK в растворах NaCl (a) и HCl (б). Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Номера со штрихом соответствует ориентации мембраны модифицированной стороной к потоку электролита (индекс "s"), номера без штриха – обратной ориентации (индекс "w").

лойных мембран по растворам HCl и NaCl, а наблюдаемые различия в диффузионном поведении мембран связать со способом их изготовления, а не с природой диффундирующего электролита.

Из сравнения рис. 2а и 2б видно, что диффузионная проницаемость мембран со слоем, полученным напылением аэрографом, в 3–5 раз выше, чем однослойных. Большой поток электролита через мембрану в данном случае связан, скорее всего, с формированием рыхлой структуры при изготовлении модифицирующего слоя напылением. Такие высокие значения диффузионной проницаемости являются негативным эффектом, поскольку высокая диффузионная проницаемость, как правило, сопровождается снижением селективности ионообменных мембран, а при использовании таких мембран в топливном элементе они могут обладать повышенной газопроницаемостью.

На рис. За, Зб представлены результаты изучения электропроводности бислойных мембран, которые согласуются с данными диффузионных экспериментов. В связи с тем, что неоднородности в структуре мембран, полученных в результате напыления модифицирующего слоя аэрографом, заполняются равновесным раствором, имеющим более высокую электропроводность в исследованном интервале концентраций, электропроводность этих мембран выше по сравнению не только с однослойными мембранами, но и с бислойными, оба слоя которых получены методом полива (рис. Зб).

Асимметрия диффузионной проницаемости для бислойных мембран, полученных напылением аэрографом, несмотря на различия в составе слоев образцов, составила примерно 10%, что сопоставимо с погрешностью эксперимента. Как видно на рис. 26, при ориентации бислойных мембран, оба слоя которых получены методом полива, модифицированной стороной к потоку электролита, величина *P*_s оказалась в ряде случаев на 20% выше, чем P_w. Концентрационные зависимости коэффициента асимметрии интегрального коэффициента диффузионной проницаемости η для данных образцов в растворах HCl показаны на рис. 4. В то же время значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости бислойных мембран по своей величине близки к его значению для базовой однослойной мембраны во всем исследованном интервале концентраций растворов HCl.

Таким образом, нанесение на поверхность перфторированной мембраны модифицирующего слоя с НТГ с помощью аэрографа не позволяет получить бислойную мембрану с асимметричными диффузионными характеристиками. Более перспективным является получение бислойных мембран методом полива обоих слоев из раствора полимера.

Поляризационное поведение бислойных мембран

Для того чтобы изучить влияние на асимметрию ВАХ только НТГ, была исследована бислойная мембрана № 1 (табл. 1). Как видно на рис. 5а, для данного образца наблюдается асимметрия ВАХ в зависимости от ориентации мембраны, причем различия имеются не только в протяженности плато, но и в величине предельного тока.



Рис. 3. Концентрационные зависимости электропроводности мембран $M\Phi$ -4CK в растворах NaCl (а) и HCl (б). Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Подобный эффект увеличения потенциала перехода в сверхпредельное состояние наблюдался также для бислойной мембраны Nafion, поверхностно модифицированной лаком Nafion (Nafion/Nf) и, дополнительно, углеродными нанотрубками (Nafion/Nf + CNT), по сравнению с исходным образцом Nafion (рис. 5б) [8]. Согласно литературным данным [9-12], чем более неоднородна поверхность мембраны, тем короче плато предельного тока. В образце № 1 модифицированная сторона контактировала с воздухом и. следовательно, являлась более неоднородной, однако на ней сверхпредельное состояние наступает позже (рис. 5а). Вероятно, это связано с тем, что НТГ экранируют фиксированные функциональные группы, оказывающие каталитическое действие на процесс диссоциации воды вблизи мембраны, в результате чего на модифицированной стороне дополнительные переносчики тока начинают появляться позже, чем на немодифицированной. Это предположение подтверждается при анализе наклона ВАХ в сверхпредельной области: проводимость системы в сверхпредельном состоянии (($\Delta i/\Delta E$)_{overlim}) на 11% выше в том случае, когда предельное состояние наступает на немодифицированной стороне бислойной мембраны № 1 (табл. 2).

Известно [8–10, 13], что чем более гидрофобна поверхность мембраны, тем раньше наблюдается переход в сверхпредельное состояние. Поскольку введение гидрофильных НТГ уменьшает гидрофобность модифицированной поверхности мембраны [14], это также может являться одной из причин увеличения протяженности плато предельного тока при наступлении на ней предельного состояния. Увеличение предельного тока для модифицированной поверхности рассматриваемой бислойной мембраны можно объяснить на основе модели тонкопористой бислойной ионообменной мембраны, предложенной в работе [15]. Модель успешно применялась в последующих работах [16, 17] для описания эффекта асимметрии диффузионной проницаемости модифицированных полианилином (ПАНИ) мембран МФ-4СК, а в работе [18] была обобщена для описания эффекта асимметрии ВАХ бислойных ионообменных мембран. В работе [19] новая модель мембраны в виде



Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента асимметрии диффузионной проницаемости мембран в растворах HCl. Номера у кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1.



Рис. 5. ВАХ бислойной мембраны № 1 состава МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ (а) и модификаций мембраны Nafion 117 (б) (адаптировано из работы [8]). Стрелками указано, на поверхности какого слоя мембраны наступает предельное состояние.

нанопористого материала, обладающего линейным профилем удельной плотности зарядов фиксированных групп по толшине мембраны [20]. была применена для оценки эффекта асимметрии ВАХ перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных ПАНИ. Экспериментальное определение величины предельного тока и ее теоретический расчет с расхожлением. не превышающим 10%, показали, что при ориентации мембраны МФ-4СК/ПАНИ модифицированной стороной к аноду предельная плотность тока в электромембранной системе ниже, чем при обратной ориентации. Это связано с тем, что плотность объемного заряда на модифицированной поверхности стала меньше из-за компенсации заряда фиксированных сульфогрупп мембраны положительно заряженными центрами цепей ПАНИ,

а именно разница в плотности объемного заряда в слоях согласно данной модели является основной причиной асимметрии транспортных свойств бислойных мембран [21].

В настоящей работе эта модель применена для объяснения наблюдаемой асимметрии в параметрах ВАХ в случае бислойных мембран, модифицированных НТГ. В основе модели лежат одномерные уравнения Нернста—Планка для установившихся потоков ионов бинарного симметричного 1 : 1-электролита через гетерогенную мембранную систему с двумя диффузионными слоями при наложении внешнего электрического поля (рис. 6).

В упомянутой работе [18] получены точные алгебраические формулы в неявном виде для расчета плотности предельного электродиффузионного

Параметры ВАХ	Модифицированная сторона (слой МФ-4СК + НТГ)	Немодифицированная сторона (слой МФ-4СК)
$(\Delta i/\Delta E)_{\rm ohm}, {\rm Cm/m^2}$	337.6 ± 0.1	314.6 ± 0.1
$i_{\rm lim}$, A/M ²	42.0 ± 0.3	36.0 ± 0.1
$(\Delta i/\Delta E)_{\text{plateau}}, \text{CM/M}^2$	2.70 ± 0.01	2.52 ± 0.01
Δ, Β	2.02 ± 0.02	1.75 ± 0.01
$(\Delta i/\Delta E)_{\rm overlim}, {\rm Cm/m^2}$	135.2 ± 6.0	153.2 ± 5.6

Таблица 2. Параметры ВАХ бислойной мембраны МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ



Рис. 6. Схема процесса электродиффузии в бислойной мембране с прилегающими диффузионными слоями [18].

тока при изменении ориентации анизотропной мембраны в концентрационном и электрическом полях (при слабом различии подвижностей ионов), а в работе [22] они сведены к системам двух неявных уравнений. Исследование этих систем в общем случае может быть только численным. Однако если один из слоев мембраны не заряжен (примем, что это модифицированный слой 1, т.е. $\rho_1 = 0$), то можно получить явные приближенные формулы при слабом ограничении на физико-химические и геометрические параметры системы:

$$\frac{\rho_2}{C_0} \gg \frac{2h_2}{\delta} \frac{D}{D_{\rm m2}}.$$
(2)

Условие (2) достигается при низких концентрациях электролита (обычно $C_0 = 0.05$ M, $\rho \sim 1$ M, $\delta/2h_2 \sim 5$), поэтому должно быть $D/D_{m2} \ll 100$, что действительно наблюдается в экспериментах [23]. При выполнении (2) приближенные формулы для плотностей предельных токов при ориентации мембраны модифицированным слоем 1 к аноду и катоду имеют соответственно следующий вид:

$$i_{\rm lim}^{\rm s} = \frac{2FDC_0}{(\delta + h_{\rm l}\gamma_{\rm l}D/D_{\rm m1})} + \frac{FD_{\rm m2}}{h_2} \times \left(\sqrt{\rho_2^2 + 4\frac{C_0^2}{\gamma_2^2} \left(1 + 1/\left(1 + \gamma_1\frac{h_{\rm l}}{\delta}\frac{D}{D_{\rm m1}}\right) \right)^2} - \rho_2 \right),$$
(3)

$$i_{\rm lim}^{\rm w} = \frac{2FDC_0}{\delta} + \frac{FD_{\rm m2}}{h_2} \times \left(\sqrt{\rho_2^2 + 4\frac{C_0^2}{\gamma_2^2} \left(2 + \gamma_1 \frac{h_1}{\delta} \frac{D}{D_{\rm m1}}\right)^2} - \rho_2 \right), \tag{4}$$

где D, D_{m1}, D_{m2} – коэффициенты диффузии молекулы электролита в объемном растворе и в слоях мембраны соответственно, $\gamma_{1,2}$ – коэффициенты равновесного распределения молекул электролита в порах слоев мембраны толщины $h_{1,2}, \delta$ – толщина диффузионного слоя, C_0 – концентрация раствора электролита, $\rho_{1,2}$ – плотность фиксированных зарядов в слоях мембраны, F – число Фарадея.

Формулы (3), (4) состоят из двух слагаемых, при этом вклад первого слагаемого, которое представляет собой плотность предельного тока в случае идеально-селективной (пермселективной) мембраны [18], является основным. Его величина прямо пропорциональна коэффициенту диффузии электролита в объеме раствора и обратно пропорциональна толщине диффузионного слоя. Первое слагаемое в формуле (3) зависит от толщины нейтрального слоя, коэффициента распределения в нем и степени уменьшения коэффициента диффузии молекулы электролита при ее переходе из равновесного раствора в этот слой мембраны. Второе слагаемое, которое дает поправку на неидеальность мембраны, в обеих формулах сложным образом зависит от концентрации электролита, а также физико-химических и геометрических параметров обоих слоев. Чем вы-

113

ше обменная емкость заряженного слоя, тем меньше вклад второго члена в предельный ток при прочих равных условиях. Из формул (3) и (4) видно, что $i_{\text{lim}}^{\text{s}} < i_{\text{lim}}^{\text{w}}$, так как оба слагаемых в формуле (3) всегда меньше соответствующих слагаемых в формуле (4). Следовательно, можно ожидать, что плотность предельного тока выше в том случае, когда сильнее заряженный слой мембраны обрашен к аноду. Кроме того, из формулы (3) следует, что нейтральный слой является своеобразным добавком к диффузионному слою, при этом предельное состояние при ориентации "s" наступает на границе слоев мембраны, а не на внешней поверхности модифицированного слоя. Толщина диффузионного слоя δ по-разному влияет на плотность предельного тока при различных ориентациях мембраны в ячейке: ее уменьшение приводит к увеличению первого слагаемого и в (3), и в (4), но к уменьшению второго слагаемого в (3) при ориентации мембраны модифицированным слоем 1 к аноду (s) и увеличению его в (4) при ориентации немодифицированным слоем 2 к аноду (w). Что касается толщины h_1 нейтрального слоя, то ее увеличение вызывает падение плотности предельного тока при ориентации "s" и увеличение - при ориентации "w". Т.е. асимметрия предельного тока при этом усиливается. Рост толщины h_2 заряженного слоя приводит в обоих случаях к уменьшению плотности предельного тока. Рост коэффициента диффузии D_{m1} молекул элек-

тролита в первом слое приводит к росту i_{lim}^{s} и па-

дению $i_{\text{lim}}^{\text{w}}$, т.е. к усилению асимметрии, а увеличение коэффициента диффузии D_{m2} молекул электролита в заряженном слое однозначно приводит к росту обоих значений плотности предельного тока.

Отметим, что на практике при определении плотности предельного тока для однородной однослойной мембраны обычно используют уравнение Пирса, а для бислойной мембраны выражения для асимметричных предельных токов в форме (3) и (4) никогда ранее не были получены. Для того чтобы учесть отличие подвижностей катионов D_+ и анионов D_- в объемном растворе, необходимо в числителе первого слагаемого в соотношениях (3) и (4) множитель 2D заменить на D(1 + v), где $v = D_+/D_-$. Тогда выражения для плотности предельного тока пермселективной катионообменной мембраны (первые слагаемые в формулах (3) и (4)) при ее разных ориентациях в ячейке приобретают следующий вид:

$$i_{\rm lim}^{\rm s,ideal} = \frac{FD(1+v)C_0}{\left(\delta + h_1\gamma_1 D/D_{\rm m1}\right)},$$
(3a)

$$i_{\rm lim}^{\rm w,ideal} = \frac{FD(1+\nu)C_0}{\delta}.$$
 (4a)

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

Как следует из формул (За) и (4а), плотность предельных токов для бислойной идеально-селективной мембраны вообще не зависит от свойств заряженного слоя. Его заряд входит лишь в поправку на неидеальность. Однако следует иметь в виду при этом, что формулы (З) и (4) являются приближенными и были получены при выполнении условия (2) на обменную емкость заряженного слоя.

Применяя описанную выше модель к исследуемому образцу № 1 (МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ), рост предельного тока для модифицированной поверхности можно объяснить увеличением плотности объемного заряда на этой поверхности по сравнению с немодифицированной за счет того, что наружная сторона нанотрубок, как и сульфогруппы, имеет отрицательный заряд. Следует, однако, учитывать, что это является лишь первым приближением, так как факторы, влияющие на значение предельного тока в мембране, согласно формулам (3) и (4), могут оказывать на него комплексное действие. По-видимому, именно это является причиной отсутствия асимметрии ВАХ в случае бислойных мембран, модифицированный слой которых содержал помимо НТГ наночастицы разных металлов (Pt, Ru или Pd) (образцы №№ 2-4 в табл. 1). ВАХ этих бислойных мембран представлены на рис. 7, параметры ВАХ – в табл. 3. На рисунке и в таблице указана сторона мембраны, на которой наступает предельное состояние.

Незначительный эффект асимметрии ВАХ наблюдается и для бислойных мембран, оба слоя которых получены методом полива. Для примера на рис. 8 приведены ВАХ для образца № 7, опубликованные в нашей работе [22]. Более высокие значения предельного тока для этого образца связаны с измерением ВАХ в 0.05 М растворе HCl, в то время как для других бислойных мембран (образцы №№ 1–5) – в растворе NaCl такой же концентрации.

По всей видимости, отсутствие асимметрии ВАХ бислойных мембран вызвано одновременным действием двух факторов, компенсирующих друг друга: наличием НТГ и НЧ металлов. Так, введение НТГ приводит к росту величины предельного тока за счет увеличения плотности объемного заряда, а также к возрастанию величины потенциала перехода системы в сверхпредельное состояние за счет экранирования нанотрубками части сульфогрупп, катализирующих процесс диссоциации воды. Наличие помимо галлуазита НЧ металла, приводит к обратному эффекту: снижению предельного тока за счет "нейтрализации" объемной плотности заряда на НТГ в модифицированном слое и уменьшению протяженности плато предельного тока за счет того, что с модифицированной стороны поверхность образца



Рис. 7. ВАХ бислойных мембран МФ-4СК/МФ-4СК + + НТГ + Ru (a), МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ + Pd (б) и МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ + Pt (в). Стрелками указано, со стороны какого слоя наступает предельное состояние.



Рис. 8. ВАХ бислойной мембраны № 7 (МФ-4СК/МФ-4СК + НТГ@Рt) в 0.05 М HCl: 1 – ориентация мембраны модифицированным слоем к аноду (навстречу потоку противоионов), 2 – ориентация немодифицированным слоем к аноду [22].

сильно развита, что, в свою очередь, усиливает конвективный сверхпредельный массоперенос.

Таким образом, чтобы получить мембрану с заведомо асимметричными свойствами, необходимо синтезировать материал, слои которого различаются между собой только одним параметром: наличием либо НТГ, либо дисперсии НЧ металла. Действительно, в случае бислойной мембраны M Φ -4CK/M Φ -4CK + 4% HTΓ (образец № 1) имела место заметная асимметрия параметров ВАХ. Чтобы выявить роль НЧ металла, осажденных на НТГ, была получена и исследована бислойная мембрана № 5, у которой толстый слой МФ-4СК содержал 4% НТГ, а тонкий слой состоял из МФ-4СК и 4% НТГ, предварительно модифицированных 2% НЧ платины. Данные, приведенные на рис. 9 и в табл. 4, показывают, что для этого образца асимметрия уже более существенна, что подтверждает высказанное выше предположение. Для модифицированной стороны образца отмечено увеличение предельного тока на 8%, длины плато предельного тока на 10% и уменьшение проводимости системы в сверхпредельном состоянии на 20%. Увеличение потенциала перехода в сверхпредельное состояние свидетельствует о том, что НЧ платины способствуют торможению процесса разложения воды во внешнем электрическом поле. Подобное явление наблюдалось ранее [24] для мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных НЧ платины, осажденными в процессе встречной диффузии растворов гексахлорплатиновой кислоты и борогидрида натрия.

Изменение величины предельного тока в зависимости от ориентации к потоку противоионов

	ΜΦ-4CK/ ΜΦ-4CK + ΗΤΓ + Ru (№ 2)		МФ-4СК/ МФ-4СК + НТГ + Рd (№ 3)		ΜΦ-4CK/ ΜΦ-4CK + HTΓ + Pt (№ 4)	
Параметры ВАЛ	слой МФ-4СК	слой МФ-4CK + + НТГ + Ru	слой МФ-4СК	слой МФ-4СК + + НТГ + Pt	слой МФ-4СК	слой МФ-4CK + + НТГ + Pd
$(\Delta i/\Delta E)_{\rm ohm}, {\rm Cm/m^2}$	320.2 ± 0.2	337.7 ± 0.1	391.4 ± 0.4	372.3 ± 0.2	357.0 ± 0.1	382.5 ± 0.3
$i_{\rm lim}$, A/m ²	37.2 ± 0.3	38.6 ± 0.5	37.4 ± 0.3	39.3 ± 0.2	35.8 ± 0.6	34.6 ± 0.5
$(\Delta i/\Delta E)_{\text{plateau}}, \text{Cm/m}^2$	2.77 ± 0.01	3.15 ± 0.01	4.21 ± 0.01	3.89 ± 0.01	4.51 ± 0.01	3.94 ± 0.01
Δ, Β	1.65 ± 0.01	1.47 ± 0.02	0.99 ± 0.01	1.27 ± 0.01	1.35 ± 0.01	1.42 ± 0.04
$(\Delta i/\Delta E)_{\text{overlim}}, \text{Cm/m}^2$	242.6 ± 0.1	198.9 ± 0.1	178.0 ± 1.0	170.9 ± 1.3	158.7 ± 0.6	182.0 ± 0.5

Таблица 3. Параметры ВАХ бислойных мембран, модифицированных НТГ и НЧ металлов; в скобках указаны их номера в табл. 1

мембраны, модифицированной НЧ платины, также согласуется с литературными данными. Так в работе [24] отмечено большее значение i_{lim} при наступлении предельного состояния на платинированной стороне образца МФ-4СК. Однако увеличение предельного тока связывалось авторами с уменьшением толщины диффузионного слоя за счет гидрофобизации поверхности мембраны НЧ платины.

Таким образом, определяющим фактором в развитии эффекта асимметрии ВАХ является различие в плотности объемного заряда в слоях мембраны. Поэтому наиболее существенные различия в параметрах ВАХ наблюдаются для бислойных мембран, состоящих из слоя чистой МФ-4СК и



Рис. 9. ВАХ бислойной мембраны № 5 (МФ-4СК + + НТГ/МФ-4СК + НТГ + Рt). Стрелками указано, со стороны какого слоя наступает предельное состояние.

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ том 82 № 1 2020

слоя МФ-4СК с добавкой НТГ или слоя МФ-4СК с добавкой НТГ и слоя МФ-4СК с добавкой НТГ, модифицированных НЧ Рt. Помимо плотности объемного заряда в слоях существенное влияние на вид вольтамперной кривой оказывают также гидрофильно-гидрофобные свойства поверхностей мембраны и эффект экранирования нанотрубками части сульфогрупп, которые катализируют процесс диссоциации воды в сверхпредельных токовых режимах, что приводит к увеличению предельного тока и потенциала перехода в сверхпредельное состояние при ориентации мембран модифицированным слоем к потоку противоионов.

Обнаруженный эффект асимметрии электродиффузионных характеристик может быть использован при разработке различных устройств на основе ионообменных мембран, например водородно-воздушного топливного элемента [25, 26]. Отметим, что аналогичный эффект асимметрии был исследован в работе [27] при изучении диффузии хлоридов шелочных металлов и аммония через композитную нанофильтрационную мембрану ОПМН-КМЗ в зависимости от концентрации электролита по обе стороны мембраны. Авторами [27] была предложена модель для расчета коэффициентов лиффузии. учитывающая изменение концентрации электролита в селективных порах мембраны и влияние ориентации мембраны в ячейке на эти коэффициенты. Асимметрия коэффициента задержания электролита и потенциала течения в случае нано- и ультрафильтрационных мембран, имеющих бислойную структуру, была теоретически обоснована в работе [28] и связана с несимметричным профилем концентрации при изменении ориентации мембраны в ячейке, который является следствием разности обменных емкостей слоев. При этом коэффициенты диффузии ионов, в отличие от работы [27], считались постоянными в каждом из слоев и не зависящими от ориентации мембраны.

Оценка эффективности применения модифицированных перфторированных мембран в водородно-воздушном топливном элементе

В качестве протонопроводящей мембраны в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) водородно-воздушного топливного элемента была выбрана мембрана $M\Phi$ -4CK/M Φ -4CK + HTГ@Pt, модифицированный слой которой был отлит из раствора полимера в ИПС (образец № 7), поскольку данный образец имел достаточно высокую электропроводность и относительно низкую диффузионную проницаемость. В связи с тем, что этот образец имел асимметричные электротранспортные характеристики. эксперимент выполняли при различной ориентации мембраны к потокам реагентов. Для того чтобы выявить роль НТГ и НЧ платины на их поверхности, были также измерены нагрузочные вольтамперные характеристики МЭБ, в составе которого были различные однослойные мембраны, отлитые из раствора полимера в ДМФА: МФ-4СК, МФ-4СК + НТГ и МФ-4СК + НТГ@Рt. Перед изготовлением МЭБ мембраны выдерживали в течение суток в 0.5 М H₂SO₄, отмывали дистиллированной водой и приводили в воздушно-сухое состояние. Для приготовления каталитических чернил использовали коммерческий катализатор Е-ТЕК С1-40 на саже Vulkan XC-72 в смеси с 10%-ной дисперсией Nafion в ИПС из расчета загрузки электродов платиной 0.4 мг/см² и содержания иономера Nafion 25% от массы катализатора. В качестве газодиффузионных слоев выступала гидрофобизованная углеродная бумага Toray EC-TP1-090T. Прессование МЭБ выполняли при температуре 120°С и давлении 80 кгс/см² в течение 3 мин. Нагрузочные вольтамперные характеристики МЭБ водородно-воздушного топливного элемента измеряли в потенциостатическом режиме в интервале 50-900 мВ при температуре 25°С, скорость подачи водорода и воздуха, которые пропускали через воду для увлажнения, составляла 20 и 300 л/ч. На основании измеренных вольтамперных кривых были построены зависимости, характеризующие удельную мощность (W, мВт/см²), рассчитанную по формуле

$$W = jU, \tag{5}$$

где j — плотность тока, генерируемая МЭБ при заданном напряжении U на ячейке.

На ВАХ (рис. 10) можно выделить три участка: начальный участок активационного перенапряжения электрохимической реакции, линейный омический участок, соответствующий объемному сопротивлению компонентов МЭБ, и область резкого снижения потенциала, связанную с ограничением транспорта реагентов к каталитическим центрам при высоких перенапряжениях.

Таблица 4. ВАХ бислойной мембраны № 5 (МФ-4СК + + НТГ/МФ-4СК + НТГ + Pt)

Параметры	Слой			
BAX	$M\Phi-4CK + HT\Gamma + Pt$	$M\Phi$ -4CK + HT Γ		
$(\Delta i/\Delta E)_{\rm ohm},$	317.66 ± 0.12	318.74 ± 0.09		
См/м ²				
$i_{\rm lim}, {\rm A/m^2}$	40.40 ± 0.21	34.38 ± 0.61		
$(\Delta i / \Delta E)_{\text{plateau}},$	3.136 ± 0.001	4.846 ± 0.004		
См/м ²				
Δ, Β	1.57 ± 0.04	1.27 ± 0.04		
$(\Delta i/\Delta E)_{\rm overlim},$	148.20 ± 1.75	180.74 ± 0.11		
См/м ²				

Видно, что при введении НТГ наклон омического участка (кривая 2) практически не изменяется по сравнению с исходной мембраной (кривая 1), что согласуется с результатами измерения удельной электропроводности независимым методом [5]. При этом для данного образца предельная плотность тока достигается раньше. Это связано с тем, что введение в объем мембраны неорганического модификатора приводит к некоторому снижению общего влагосодержания мембраны, а сам по себе галлуазит не обладает протонной проводимостью. Вероятно, НТГ перекрывают каналы для транспорта протона, и, как



Рис. 10. Вольтамперные (1-4) и мощностные (5-8) характеристики МЭБ с мембранами МФ-4CK 2 (1, 5), МФ-4CK + НТГ (2, 6), МФ-4CK + НТГ@Рt (3, 7) и МФ-4CK/МФ-4CK + НТГ@Рt (4, 4', 8, 8'). Номера кривых со штрихом соответствуют ориентации мембран модифицированным слоем к потоку водорода, номера без штриха – к потоку воздуха.



Рис. 11. Схематичное представление модифицированной самоувлажняющейся мембраны.

следствие, снижается удельная мощность МЭБ при плотности тока более 0.1 А/см².

Для однослойного образца, содержащего НТГ с НЧ платины, наблюдается не только увеличение протяженности омического участка вольтамперной кривой (кривая 3), но и изменение его наклона, что указывает на уменьшение сопротивления компонентов МЭБ такого состава. В результате удельная мощность топливного элемента увеличивается примерно на 20% (кривая 7). В отличие от сопротивления мембраны, приведенной в равновесие с раствором электролита, в топливном элементе перфторированная мембрана находится в условиях ограниченной влажности и содержит только воду, образовавшуюся в результате катодной реакции, а концентрация переносчиков тока лимитируется ее обменной емкостью. Учитывая характер распределения НЧ платины в мембране, наиболее вероятной причиной возрастания удельной мощности может быть протекание реакции между кислородом и водородом на частицах Pt в объеме мембраны, как это схематически представлено на рис. 11. Это приводит к ее дополнительному увлажнению и снижению омического сопротивления по сравнению с мембраной, модифицированной только НТГ.

В литературе представлены работы по созданию так называемых самоувлажняющихся мембран для водородных топливных элементов, где в состав перфторированной мембраны в качестве модификатора водятся НЧ Рt, в том числе, совместно с гигроскопичными оксидами (SiO₂, CeO₂) [29, 30]. Полученные нами результаты указывают на каталитическую активность НЧ платины, иммобилизованных на поверхности НТГ, в реакции с участием водорода и кислорода.

Особенно существенное увеличение проводимости и удельной мощности МЭБ (примерно на 40%) наблюдается в случае бислойной мембраны, один из слоев которой модифицирован НТГ с НЧ платины (рис. 10, кривые 4 и 8). Однако при изменении ориентации модифицированной поверхности по отношению к потокам газов вольтамперные и мощностные кривые изменяются несущественно (рис. 10, кривые 4, 4' и 8, 8'). Это указывает на участие НЧ платины в реакции образования воды только в объеме мембраны, но не в реакции восстановления кислорода на границе мембрана/электрод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована диффузионная проницаемость и удельная электропроводность бислойных перфторированных мембран МФ-4СК, модифицированных нанотрубками галлуазита, на поверхности которых осаждены наночастицы металлов. Установлена зависимость диффузионной проницаемости бислойных мембран от их ориентации относительно потока электролита: величина диффузионного потока выше, когда мембрана обращена модифицированной стороной к потоку электролита. Проявление асимметричных свойств обнаружено только у образцов, изготовленных методом полива одного слоя полимера поверх другого. Нанесение модифицирующего слоя при помощи аэрографа приводит к увеличению структурной неоднородности образцов, в результате чего диффузионная проницаемость возрастает, и асимметричные свойства не проявляются.

В результате исследования электродиффузионных характеристик бислойных перфторированных мембран, модифицированных НТГ, выявлены факторы, оказывающие наиболее существенное влияние на развитие эффекта асимметрии их вольтамперных кривых. Установлено, что для получения мембраны с заведомо асимметричными свойствами, необходимо синтезировать материал, слои которого различаются между собой наличием только одного компонента: либо НТГ, либо НЧ металла.

Выполнена оценка эффективности применения модифицированных мембран в качестве полимерного электролита водородно-воздушного топливного элемента, и показано, что модифицирование мембран НТГ приводит к снижению удельной мощности топливного элемента, в то время как присутствие НЧ платины на поверхности нанотрубок повышает данный показатель. Причиной более высокой удельной мощности мембранно-электродного блока как с однослойной, так и с двухслойной перфторированной мембраной, модифицированной НТГ с НЧ платины, является каталитическая активность НЧ металла в реакции между кислородом и водородом в объеме мембраны, что приводит к самоувлажнению и снижению омического сопротивления мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.В. Салащенко (Кубанский государственный университет) за измерение вольтамперных характеристик бислойных мембран.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез бислойных мембран выполнен при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант № 14.Z50.31.0035), а исследование их свойств и теоретическая оценка плотностей предельных токов – при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-08-00771).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Filippov A., Khanukaeva D., Afonin D., Skorikova G., Ivanov E., Vinokurov V., Lvov Y. // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2015. V. 3. P. 58.
- Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. // Adv. Mater. 2016. V. 28. P.1227.
- Lazzara G., Cavallaro G., Panchal A., Fakhrullin R., Stavitskaya A., Vinokurov V., Lvov Y. // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 2018. V. 35. P. 42.
- Vinokurov V., Novikov A., Kotelev M., Ostudin A., Glotov A., Stavitskaya A., Chudakov Y., Ivanov E., Darrat Y., Lvov Y. // Chem. Rec. 2018. V. 18. P. 858.
- Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V. // Polymers. 2018. V. 10(366). P. 1.
- Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Lvov Y., Vinokurov V. // Colloids Surf. A. 2017. V. 521. P. 251
- Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
- Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412.
- Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. // J. Memb. Sci. 2004. V. 239. P. 119.

- Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. V. 2152.
- 11. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes. Basel–New York: Marcel Dekker, 1999.
- Rubinstein I., Zaltzman B. // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. 114502-5.
- Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. P. 101.
- Petrova D.A., Filippov A.N., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timchenko M.O., Ivanov E.V., Vinokurov V.A., Lvov Y.M. // J. Membr. Sci. 2019. V. 582. P. 172.
- Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P. // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 29.
- Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х., Кононенко Н.А., Березина Н.П., Фалина И.В. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 238.
- 17. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Филиппов А.Н., Шкирская С.А., Фалина И.В., Сычева А.А.-Р. // Электрохимия. 2010. Т. 46. С. 515.
- 18. Филиппов А.Н. // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 386.
- Filippov A., Dolgopolov S., Kononenko N. // Proc. Int. Conf. on Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes. Krasnodar, 2012. P. 68.
- 20. Филиппов А.Н., Иксанов Р.Х. // Электрохимия. 2012. Т. 48. С. 200.
- 21. Филиппов А.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 292.
- Filippov A.N., Kononenko N.A., Afonin D.S., Vinokurov V.A. // Surface Innovations. 2017. V. 5. P. 130.
- 23. Филиппов А.Н., Шкирская С.А. // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 650.
- 24. Березина Н.П., Черняева М.А., Кононенко Н. А., Долгополов С.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 37.
- 25. *Fuel Cells and Hydrogen*: From Fundamentals to Applied Research / Ed. by Hacker V., Mitsushima Sh. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. М.: Физический факультет МГУ, 2014.
- 27. Соболев В.Д., Опарин Е.А., Саббатовский К.Г. // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. С. 676.
- 28. *Васин С.И., Филиппов А.Н. //* Коллоид. журн. 2012. Т. 74. С. 15.
- 29. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13(135). С. 40.
- Yang H.N., Lee D.C., Park S.H., Kim W.J. // J. Membr. Sci. 2013. V. 443. P. 210.