

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.42

О ВЛИЯНИИ РАСТВОРИТЕЛЯ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН NAFION®, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОТЛИВКИ

© 2022 г. Е. Ю. Сафронова^а, *, Д. Ю. Воропаева^а, С. А. Новикова^а, А. Б. Ярославцев^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: safronova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 03.09.2021 г.

После доработки 28.09.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В статье описано влияние природы растворителя на примере полярных протонных (вода) и апротонных (N,N-диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМА)) жидкостей на свойства мембран Nafion, полученных из них методом отливки. Влагосодержание и протонная проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, существенно выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА, однако их механические свойства и стабильность обычно оказываются невысокими. Непродолжительная ультразвуковая (УЗ) обработка дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА позволяет повысить проводимость мембран и снизить энергию ее активации. Это происходит из-за улучшения микроструктуры мембран за счет деагломерации макромолекул. Присутствие воды при УЗ обработке дисперсий Nafion приводит к увеличению их вязкости и потере большого количества функциональных сульфогрупп. В результате этого снижается проводимость мембран. Для нивелирования этих процессов целесообразно использовать апротонные жидкости или смеси с небольшим содержанием воды. Предложено объяснение влияния природы диспергирующей жидкости и УЗ обработки на свойства мембран Nafion с точки зрения морфологии полимера в дисперсии и в пленке.

Ключевые слова: Нафийон, дисперсия, ультразвук, полимерный электролит, протонный проводник, ионная проводимость

DOI: 10.1134/S2218117222010072

ВВЕДЕНИЕ

Перфторированные сульфокислотные мембраны, самой широко известной из которых является Nafion® (DuPont, США), находят применение в альтернативной энергетике в качестве электролита в водородно-воздушных и метанольных топливных элементах [1–4] и в металл-ионных аккумуляторах [5–8]. Кроме того, Nafion® является одним из компонентов каталитических чернил для мембранно-электродных блоков топливных элементов и обеспечивает перенос протонов от наночастиц катализатора к электролиту [9]. Высокая проводимость и селективность переноса катионов, низкие газопроницаемость и электронная проводимость наряду с хорошими механическими свойствами и химической стабильностью обеспечили интерес исследователей к данному материалу.

Свойства перфторированных сульфосодержащих мембран определяются их микроструктурой. Представления о ней основаны на результатах ис-

следований методами малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, а также транспортных свойств мембран [10, 11]. Различия в природе основной и боковых цепочек, входящих в состав полимера, приводит к группировке гидрофильных $-SO_3H$ групп в кластеры, в результате гидратации которых в мембране формируется система пор и каналов, по которой осуществляется ионный перенос [12]. Важно отметить, что визуализация морфологии таких мембран напрямую с помощью методов электронной микроскопии затруднена, поскольку исследования проводятся в вакууме, и в результате дегидратации поры исчезают. Низкий контраст между гидрофобной матрицей и ионными кластерами не позволяет получать изображения хорошего качества [13]. О микроструктуре перфторированных сульфосодержащих мембран можно судить по косвенным признакам, например, значениям влагосодержания, ионной подвижности, измеренной различными способами, селективности ионного переноса, а также

способности сорбировать объемные молекулы и ионы [11, 14].

Известно, что мембраны типа Nafion® обладают эффектом памяти — их микроструктура, сорбционные и транспортные свойства меняются после обработки при различных температуре, влажности, нагрузке и химическом составе реагентов и зависят от способа формирования пленки [14–19]. В связи с расширением областей применения перфторсульфополимеров, тенденциями к использованию пленок меньшей толщины, а также гибридных мембран, наиболее технологичным способом получения таких материалов является отливка из растворов или дисперсий [20, 21]. Большое количество работ в последние годы посвящено изучению взаимосвязи между морфологией перфторсульфополимеров Nafion® в дисперсиях и тонких пленках (толщиной несколько десятков нанометров, перспективных для использования в электродах топливных элементов, в сенсорах и др.) и свойствами этих пленок [19, 22–24]. Подобные исследования особенно важны при формировании каталитических чернил для топливных элементов, поскольку тонкий слой перфторсульфополимера на поверхности наночастиц катализатора обеспечивает быстрый перенос протона и вносит существенный вклад в эффективность работы каталитического слоя в топливном элементе [25, 26].

Известно, что микроструктура и свойства мембран Nafion® зависят от условий получения пленок (диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления растворителя) [17, 27–29]. Недостатком мембран, полученных методом отливки, часто является низкая механическая прочность. Повысить ее можно выбором температурного режима формирования пленок и переходом к более высококипящим растворителям [30]. Авторами [31] показано, что в процессе удаления жидкости из дисперсий Nafion® гелеобразование происходит при различной концентрации полимера и по разному механизму в зависимости от природы жидкости. В результате этого механические свойства мембран могут отличаться вплоть до 4 порядков. Наиболее прочными являются пленки, полученные из дисперсий в апротонных растворителях. Выдвинуто предположение о том, что механическая прочность мембран тем выше, чем сильнее переплетаются полимерные цепи при удалении диспергирующей жидкости [32]. Ионная проводимость перфторированных сульфосодержащих мембран, полученных методом отливки, также сильно меняется в зависимости от природы диспергирующей жидкости [33, 34].

Установлено [35–37], что предварительная ультразвуковая (УЗ) обработка водно-спиртовых

растворов Nafion® влияет на механические и транспортные свойства мембран, полученных из них методом отливки. Под действием УЗ происходит уменьшение вязкости спиртовых растворов Nafion за счет деагломерации и уменьшения длины макромолекул. Протонная проводимость мембран, полученных из раствора после УЗ обработки, увеличивается вплоть до 40% по сравнению с мембраной, полученной из необработанного раствора [35, 36]. УЗ обработка раствора Nafion в присутствии катализатора Pt/C может приводить к нежелательным реакциям и ухудшению электрохимических характеристик электродов в топливных элементах [37]. Сведений о влиянии природы диспергирующей жидкости на эффект УЗ обработки дисперсий Nafion в литературе найти не удалось.

Данная статья посвящена исследованию влияния природы диспергирующей жидкости (вода, N,N-диметилформамид (ДМФА) и N,N-диметилацетамид (ДМА)) и УЗ обработки дисперсий на свойства мембран Nafion®, получаемых из них методом отливки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали водную дисперсию Nafion® (10 мас. %, DuPont, эквивалентный вес — 1100) в H⁺-форме. Дисперсии в ДМФА и ДМА получали растворением экструзионной мембраны Nafion®212 (Sigma Aldrich, эквивалентный вес — 1100) в Na⁺-форме. Для этого предварительно кондиционированную и переведенную в Na⁺-форму мембрану Nafion®212 сушили при комнатной температуре в вакууме в течение суток, измельчали и помещали в соответствующую жидкость из расчета того, что концентрация полимера в полученной дисперсии составит 5 мас. %. После этого смесь выдерживали при постоянном перемешивании на водяной бане при 80°C в течение 6 ч. В результате были получены прозрачные, визуально однородные дисперсии.

УЗ обработку дисперсий полимера проводили с помощью диспергатора Sonics Vibra cell VSX130 (частота 20 кГц) с использованием погружного зонда диаметром 3 мм (амплитуда 50%; мощность УЗ воздействия, определенная с помощью калориметрического метода, составила $P_{УЗ} = 5.2 \pm 0.2$ Вт) в течение 10 и 60 мин. Объем обрабатываемой жидкости составлял 8 мл. Дисперсию полимера помещали в стеклянную емкость диаметром 1.5 см и погружали зонд так, чтобы он находился на расстоянии 2–3 мм от ее дна и равноудален от стенок. В процессе УЗ обработки дисперсии охлаждали с помощью ледяной рубашки, чтобы увеличить интенсивность воздействия (температура

жидкости во время обработки составляла $18 \pm 1^\circ\text{C}$). Для доказательства того, что в процессе УЗ обработки происходит кавитация, кусок алюминиевой фольги погружали в воду и подвергали воздействию в течение 30 с в тех же условиях, что и дисперсии полимера. В результате этого на фольге образовывалось множество сквозных отверстий.

В случае, если в жидкости, которую подвергают УЗ обработке, присутствуют молекулы воды, они могут подвергаться сонолизу. С помощью дозиметрии количественно показано формирование $\text{OH}\cdot$ радикалов при УЗ воздействии. Эксперимент проводили по методу Вэйслера, описанному в [38]. 0.1 М водный раствор иодида калия обрабатывали ультразвуком в тех же условиях, что и дисперсии полимера в течение 0, 10 и 60 мин. В результате разложения молекул воды под действием ультразвука образуются радикалы водорода ($\text{H}\cdot$), гидроксильные радикалы ($\text{OH}\cdot$) и перекись водорода (H_2O_2). Взаимодействие иодид ионов с $\text{OH}\cdot$ радикалами или молекулами H_2O_2 приводит к образованию молекул йода (I_2). Избыток ионов I^- реагирует с I_2 с образованием триидид ионов (I_3^-). Концентрацию I_3^- в растворах до и после УЗ обработки определяли с помощью УФ-спектроскопии при длине волны 355 нм (коэффициент молярной экстинкции $\epsilon_{\text{I}_3^-} = 26303 \text{ л}/(\text{моль см})$) на спектрофотометре PE-5300VI (“Экрос”, Россия). Использовали кварцевые кюветы длиной 1 см. Величину УЗ эффективности (SE , мкмоль/кДж) рассчитывали по формуле:

$$SE = \frac{C_{\text{I}_3^-} V}{P_{\text{УЗ}} t \times 10^{-3}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{I}_3^-}$ – концентрация ионов I_3^- (мкмоль/л), V – объем раствора, подвергавшегося УЗ обработке (0.025 л), $P_{\text{УЗ}}$ – мощность УЗ воздействия (5.2 Вт), t – время (с). Для всех времен обработки проводили как минимум три эксперимента и определяли среднюю концентрацию ионов I_3^- , которая после 10 и 60 мин УЗ воздействия составила 3.65 и 18.36 мкмоль/л. УЗ эффективность после 10 и 60 мин $SE = 0.029$ и 0.025 мкмоль/кДж.

Полученные дисперсии полимера выливали на поверхность чашек Петри (пластиковых в случае водной дисперсии и стеклянных в случае дисперсии в ДМФА и ДМА) и удаляли жидкость. При получении мембран из водных дисперсий Nafion сушку проводили в следующем режиме: на воздухе при 45°C 12 ч, затем последовательно при 60, 70, 80, 85°C по 1 ч и в вакуумном шкафу при 80°C 4 ч. При получении мембран из дисперсий в

ДМФА и ДМА сушку проводили на воздухе при 60°C 2 ч, при 80°C – 12 ч, затем в вакуумном шкафу при 110°C 4 ч. После этого пленки аккуратно снимали с поверхности чашек Петри и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности. Все полученные образцы мембран кондиционировали для приведения к стандартным условиям и перевода в протонную форму. Для этого их последовательно обрабатывали при комнатной температуре сначала дважды 5% раствором HCl в течение 1.5 ч, затем промывали деионизованной водой до исчезновения реакции на Cl^- -ионы. Ионообменную емкость (ИОЕ), влагосодержание, проводимость и проницаемость водорода определяли для мембран в H^+ -форме; селективность ионного переноса – в Na^+ -форме.

Плотность дисперсий определяли до и после УЗ обработки с помощью портативного плотномера Densito (Mettler tolledo) при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Вязкость дисперсий определяли непосредственно после обработки, а также через несколько дней с помощью вибрационного вискозиметра SV-1A (A&D) при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Значение динамической вязкости (η , мПа с) рассчитывали из отношения экспериментально полученной вязкости к плотности раствора. Калибровку вискозиметра проводили по двум точкам с помощью стандартов вязкости 5 и 10 сП (Brookfield, США). Для всех условий обработки было проведено не менее трех экспериментов. Вязкость определяли по среднеарифметическому значению.

Для определения ИОЕ (мг-экв/г) мембрану в H^+ -форме предварительно выдерживали при 150°C в течение 30 мин. Затем навеску образца в сухом состоянии массой ~ 0.3 г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl в течение 12 ч при постоянном перемешивании. После этого раствор соли с мембраной титровали 0.05 М раствором NaOH .

Термический анализ образцов проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона в диапазоне температур от 25 до 150°C . Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Влагосодержание мембран в H^+ -форме после их длительного контакта с водой определяли по разнице массы до термообработки и после выдерживания при 150°C .

Протонную проводимость мембран изучали в интервале температур 20– 85°C при 100%-ной относительной влажности в контакте с деионизованной водой и на воздухе в диапазоне температур 25– 60°C и влажности $\text{RH} = 30\%$. Для задания необходимой влажности и температуры исполь-

Таблица 1. Значения динамической вязкости (η , мПа с, при 25°C) дисперсий Nafion в H⁺-форме в воде (10 мас. %) и Na⁺-форме в ДМФА и ДМА (5 мас. %) до и после УЗ обработки

Диспергирующая жидкость	Время УЗ обработки		
	0 мин	10 мин	60 мин
Вода	4.82	5.31	7.57
ДФМА	9.25	4.50	3.67
ДМА	9.19	5.48	4.64

зовали климатическую камеру постоянных условий Binder MKF115 (точность задания влажности $\pm 2.5\%$). Измерения проводили с помощью моста переменного тока Elins E-1500 (в диапазоне частот 10 Гц–3 МГц) на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 1 см². Величину проводимости (Ом⁻¹ см⁻¹) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса по отсечке на оси активных сопротивлений. Погрешность в определении величины удельной проводимости составляла менее 10%.

Проницаемость водорода через мембраны в H⁺-форме определяли методом газовой хроматографии с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000М с детектором по теплопроводности (ток 30 мА) и набивной колонкой (сорбент Mole Sieve 5 Å, 2 м, 30°C, 20 см³/мин, Аг). Для получения водорода использовали генератор водорода ООО “НПП Химэлектроника”. Эксперимент проводили в термостатированной ячейке, в одну часть которой подавался чистый водород, а в другую – аргон со скоростью 20 мл/мин. Для создания необходимого уровня влажности в потоке водорода и аргона каждый газ пропускали через два барботера с водой (100% влажность), которые были термостатированы при той же температуре, что и ячейка. Коэффициент проницаемости водорода P (см²/с) рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{jL}{C_{\text{H}} - C_{\text{Ar}}}, \quad (2)$$

где L – толщина мембраны (см), C_{H} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали водород (моль/см³), C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон (моль/см³). Поток газа через мембрану j (моль/(с см²)) рассчитывали из соотношения:

$$j = \frac{C_{\text{Ar}}V_t}{S}, \quad (3)$$

где C_{Ar} – средняя объемная концентрация водорода в камере, в которую подавали аргон, приведенная к нормальным условиям (моль/см³), V_t – объемная скорость потока газа-носителя (см³/с), S – активная площадь мембраны (см²).

Числа переноса ионов через мембраны в Na⁺-форме определяли при температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ по методике, описанной в [35]. Для перевода мембран в Na⁺-форму их выдерживали в течение 24 ч в 2 М NaCl и многократно промывали деионизованной водой. Перед экспериментом образцы мембран выдерживали в течение 12 ч в 0.1 М растворе NaCl. После этого образец помещали в двухкамерную ячейку, разделенную мембраной (объем каждой камеры составлял 32 см³). Концентрации растворов NaCl составляли 0.1 М в одной камере и 0.5 М в другой. Два капилляра Луггина и Ag–AgCl электроды помещали в каждую камеру. Мембранный потенциал E_{mem} между электродами измеряли с помощью потенциостата-гальваностата Р-8 папо (ООО “Элинс”, Россия). Мембранный потенциал рассчитывали по уравнению $E_{\text{mem}} = E_{\text{mes}} - E_{\text{corr}}$, где E_{mes} – измеренное значение, E_{corr} – величина, учитывающая неидеальность электродов сравнения, которую определяли с использованием в качестве внутреннего стандарта мембраны Neosepta CMX© (число переноса в исследуемых условиях – 99.0% [39]). Числа переноса катионов были рассчитаны как отношение найденного потенциала к потенциалу идеально селективной мембраны по уравнению:

$$t_{+app} = \frac{E_{\text{mem}}}{E_{\text{max}} \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right)_{\text{max}}}, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, К; F – постоянная Фарадея, a_1 и a_2 – активности электролита (значения находили интерполяцией непрерывной функцией табличных значений (a_1 (0.5 М NaCl) = 0.339, a_2 (0.1 М NaCl) = 0.0773)). Погрешность определения t_{+} равнялась $\pm 0.2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Свойства дисперсий

Значения динамической вязкости исследуемых дисперсий Nafion® представлены в табл. 1. Вязкость дисперсий полимера увеличивается в ряду вода \ll ДМА \sim ДМФА. В результате УЗ обработки вязкость дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА уменьшается на 40–50% после 10 мин и на 50–60% после 60 мин (табл. 1). УЗ обработка дисперсий Nafion в ДМФА приводит к более существен-

ному отличию от вязкости исходной дисперсии, по сравнению с ДМА. Следует отметить, что изменения свойств дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА после УЗ обработки являются необратимыми и значения вязкости остаются неизменными во времени по крайней мере в течение 200 ч. Аналогичное влияние УЗ обработки спиртовых растворов Nafion® описано в [35, 36].

УЗ обработка водной дисперсии Nafion в течение 10 и 60 минут, напротив, приводит к увеличению вязкости на 10 и 65% (табл. 1). Однако после этого она постепенно снижается и через 1 нед. вязкость водной дисперсии, обработанной УЗ в течение 60 мин, уменьшается до 5.37 мПа·с. При УЗ обработке коммерческих водно-спиртовых растворов Nafion® увеличения вязкости не наблюдалось [35, 36].

Свойства мембран

Природа диспергирующей жидкости существенно влияет на особенности самоорганизации перфторсульфополимеров, сольватированных различным образом, и возможность формирования пленок. Из водных дисперсий полимера Nafion сложно сформировать пленки большого размера. Напротив, отливка мембран из дисперсий в ДМФА и ДМА приводит к формированию пленок, плотность которых в сухом состоянии составляет $\rho \sim 1.5 \text{ г/см}^3$. При формировании пленок из тех же дисперсий в ДМФА и ДМА после УЗ обработки плотность образцов увеличивается с ростом продолжительности воздействия до $1.6\text{--}1.7 \text{ г/см}^3$ после 10 мин и до $1.8\text{--}2.0 \text{ г/см}^3$ после 60 мин.

ИК спектры мембран, полученных из дисперсий Nafion во всех жидкостях до и после УЗ обработки, качественно похожи. Вместе с тем наблюдаются некоторые отличия в площади пиков: в результате УЗ обработки площадь пиков в области валентных колебаний сульфогрупп ($\nu_s \sim 1056 \text{ см}^{-1}$) уменьшается. Изменение ИК спектров мембран, полученных из дисперсий в ДМФА и ДМА, одинаково, и площадь пика при 1056 см^{-1} уменьшается на 5–7% после УЗ обработки. Наиболее существенные изменения наблюдаются для водной дисперсии Nafion. Площадь пика при 1056 см^{-1} уменьшается на 10 и 25% после УЗ обработки водной дисперсии в течение 10 и 60 мин соответственно (рис. 1).

Об отрыве части боковых цепочек свидетельствует и уменьшение ИОЕ мембран, полученных из дисперсий после УЗ обработки. ИОЕ мембран, полученных из дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА, после 60 мин УЗ обработки уменьшается с 1.0 до 0.94–0.95 мг-экв/г. Более существенное

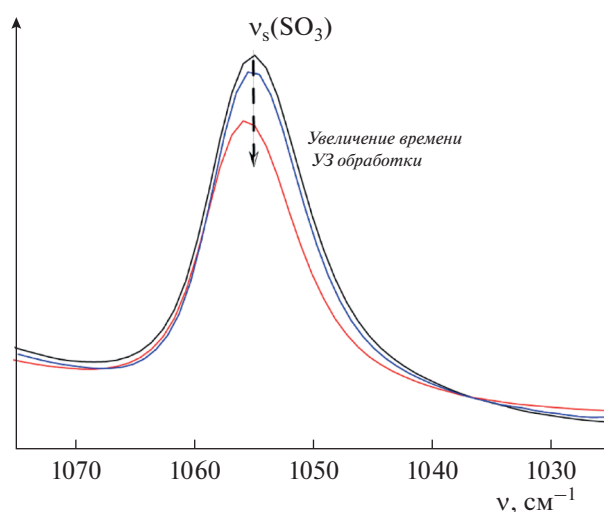


Рис. 1. Фрагменты ИК спектров мембран Nafion в сухом состоянии, полученных из водных дисперсий полимера до и после УЗ обработки, нормированные на колебания CF_2 групп основной цепочки $\nu_s = 1148 \text{ см}^{-1}$.

снижение ИОЕ наблюдается для мембран, полученных из водной дисперсии Nafion (с 1.1 мг-экв/г для исходной до 1.0 мг-экв/г для мембраны после 60 мин УЗ обработки).

Влагосодержание мембран уменьшается в ряду вода > ДМФА > ДМА (табл. 2). УЗ обработка водной дисперсии Nafion приводит к небольшому росту влагосодержания мембран (до 30.5–30.8% по сравнению с 29.2% для мембраны, полученной из водной дисперсии без УЗ обработки). Напротив, влагосодержание мембран, полученных из дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА после УЗ обработки, понижается. Например, количество воды в мембранах, полученных из дисперсий в ДМФА, уменьшается с 25.3% (без УЗ обработки) до 24.9% (60 мин УЗ обработки).

Протонная проводимость мембран Nafion в контакте с водой при 30°C, полученных из дисперсий в воде, ДМА и ДМФА, составляет 0.049, 0.030 и 0.023 $\text{Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ соответственно (рис. 2). УЗ

Таблица 2. Влагосодержание (W , %) исследуемых мембран в H^+ -форме в контакте с водой

Диспергирующая жидкость	Время УЗ обработки		
	0 мин	10 мин	60 мин
Вода	29.2 ± 0.2	30.8 ± 0.1	30.5 ± 0.1
ДФМА	25.3 ± 0.1	25.1 ± 0.2	24.9 ± 0.1
ДМА	23.3 ± 0.1	22.5 ± 0.1	18.6 ± 0.1

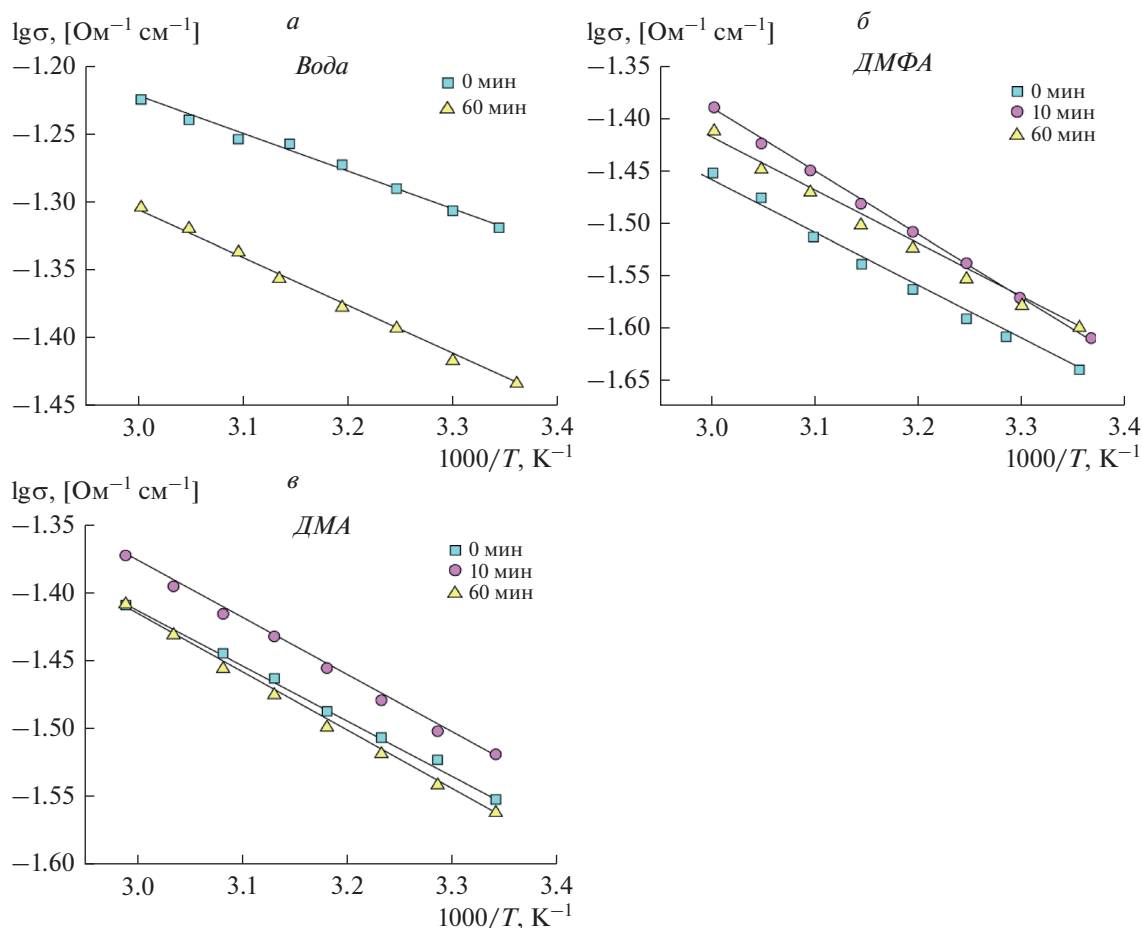


Рис. 2. Зависимость протонной проводимости от температуры, измеренной в контакте с водой, для мембран Nafion, полученных из водных дисперсий (а), дисперсий в ДМФА (б) и ДМА (в).

обработка водной дисперсии приводит к понижению проводимости. После 60 мин проводимость мембран понижается более чем на 20% (рис. 2а). УЗ обработка дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА приводит к немонотонному изменению протонной проводимости полученных мембран. Так после 10 мин УЗ обработки таких дисперсий проводимость полученных мембран возрастает на ~10% (рис. 2б, 2в). Затем для раствора в ДМФА проводимость меняется сравнительно слабо, а для ДМА понижается практически до исходного значения.

Для ионной проводимости чаще всего наблюдается закономерность — чем выше энергия активации, тем ниже величина проводимости. В соответствии с этим изменяется и энергия активации протонной проводимости мембран. В случае образцов, полученных из водной дисперсии, энергия активации проводимости увеличивается от 4.7 ± 0.1 до 6.5 ± 0.2 кДж/моль после 60 мин УЗ обработки. УЗ обработка дисперсий в ДМФА и ДМА, напротив, приводит к снижению энергии активации проводимости мембран. Так после 60 мин

УЗ обработки дисперсии в ДМФА ее значение понижается от 15.1 ± 0.6 до 10.2 ± 0.3 кДж/моль.

Другой естественной закономерностью является снижение протонной проводимости мембран при уменьшении влажности. Так, значения проводимости мембран, полученных из дисперсий в воде и ДМФА без УЗ обработки, при 30°C и относительной влажности $\text{RH} = 30\%$ составляют 3.5×10^{-3} и $1.3 \times 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (рис. 3). В то же время УЗ обработка во всех случаях приводит к уменьшению негативного воздействия при снижении влажности. Так, проводимость мембран Nafion, полученных из дисперсий в воде и ДМФА после 60 минут УЗ обработки, увеличивается в 1.85 и 2 раза по сравнению с аналогичными мембранами, полученными из исходных дисперсий.

Числа переноса катионов через мембраны в Na^+ -форме уменьшаются с ростом времени УЗ обработки от $t^+(\text{Na}^+) = 94.5 \pm 0.4\%$ для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до $92.9 \pm 0.3\%$ и $91.7 \pm 0.4\%$ для мембран после 10 и

60 мин УЗ обработки. При этом проницаемость водорода (при 30°C и 100% RH) увеличивается на 60% от $(1.40 \pm 0.06) \times 10^{-7}$ см²/с для исходной Nafion, полученной из дисперсии в ДМФА, до $(2.23 \pm 0.03) \times 10^{-7}$ и $(2.28 \pm 0.04) \times 10^{-7}$ см²/с для мембран, после 10 и 60 мин УЗ обработки дисперсий соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение вязкости дисперсий, влагосодержания и ионной проводимости мембран Nafion в зависимости от природы диспергирующей жидкости и продолжительности УЗ обработки связано с особенностями морфологии полимеров в присутствии растворителей и в формируемых из них пленках. Основные перфторированные цепочки являются гидрофобными, в то время как боковые цепочки с сульфогруппами на концах — гидрофильными (рис. 4). При формировании мембран ионообменные группы объединяются в кластеры, вокруг которых находится гидрофобная матрица. Высокая склонность сульфогрупп к гидратации приводит к расширению кластеров в присутствии воды и формированию системы пор и каналов по которой осуществляется ионный перенос [12]. Сульфогруппы при этом располагаются по внутренней границе кластеров. Скорость ионного переноса тем выше, чем больше размер пор и чем более разветвленной является система пор и каналов.

Используемые в работе диспергирующие жидкости отличаются друг от друга полярностью и сродством к группам перфторсульфополимеров. В полярных растворителях, таких как вода (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 81$), макромолекулы перфторсульфополимера Nafion стремятся локализоваться так, чтобы площадь контакта гидрофобных участков макромолекул с растворителем была минимальной. При этом по данным [11, 40], полимер самоорганизуется в структуры типа стержней, образованных гидрофобными основными цепочками, на поверхности которых располагаются гидрофильные функциональные группы. Такая морфология препятствует агрегации макромолекул и вязкость водной дисперсии Nafion гораздо ниже, чем вязкость дисперсий в ДМФА, ДМА (табл. 1) или водно-спиртовой смеси [35].

В связи с этим процесс формирования пленок из водной дисперсии, который сопровождается потерей большого количества воды, осложняется необходимостью обращения кластеров. Как известно, именно гидрофобная матрица обеспечивает высокую механическую прочность мембран Nafion. В частности, для пленок, полученных ме-

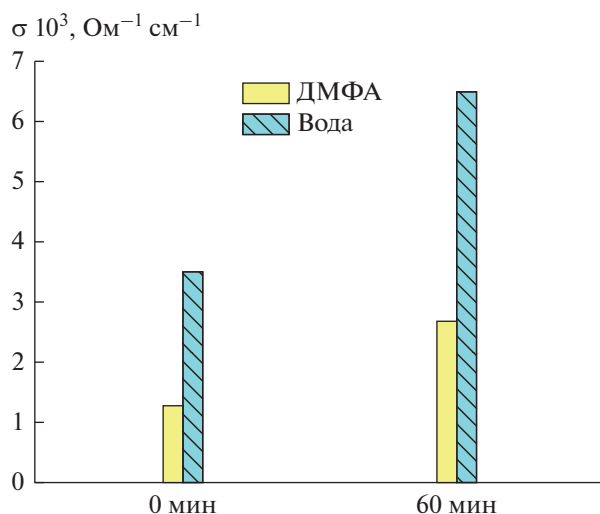


Рис. 3. Протонная проводимость (при 30°C и относительной влажности RH = 30%) мембран Nafion, полученных из дисперсий в воде и ДМФА.

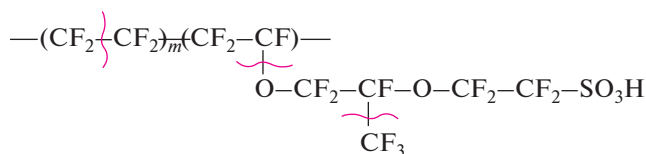


Рис. 4. Строение полимера Nafion® и возможные места разрыва связей при УЗ обработке.

тодом отливки, важное значение имеет переплетение макромолекул [32]. Отталкивание сульфогрупп друг от друга препятствует сцеплению перфторированных цепочек. В результате этого влагосодержание и проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, гораздо выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА (табл. 2, рис. 2, 3) и других растворителях [35]. По совокупности этих факторов мембраны Nafion, полученные отливкой из водной дисперсии, обладают низкой механической прочностью и стабильностью.

В присутствии полярных апротонных органических растворителей с существенно меньшей по сравнению с водой диэлектрической проницаемостью, таких как ДМФА ($\epsilon = 36.7$) и ДМА ($\epsilon = 37.8$), макромолекулы Nafion могут сворачиваться в клубки, а боковые цепочки могут располагаться вблизи от основной перфторированной цепи. Сродство гидрофобной перфторированной цепочки к ДМФА и ДМА способствует более плотному контакту растворителя и полимера. Это обуславливает более высокую вязкость дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА по сравнению с водной дисперсией, даже несмотря на двухкратную раз-

ницу в содержании полимера (табл. 1). При отливке мембран из дисперсий в ДМФА и ДМА макромолекулы полимера эффективно переплетаются и формируют более связанную полимерную матрицу. Это способствует получению материалов с хорошими механическими свойствами. Кроме того, важна и температура удаления растворителя. Более высокая температура кипения ДМФА и ДМА по сравнению с водой, а также использование Na^+ в качестве противоиона при получении дисперсии полимера позволяет формировать пленки при высокой температуре. Это дополнительно способствует увеличению подвижности макромолекул и их запутыванию. Дополнительный небольшой вклад в разницу влагосодержания и проводимости мембран, полученных из дисперсий в воде, ДМФА и ДМА, вносит отличие в составе полимера: ИОЕ мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, почти на 10% больше, чем мембран, полученных из дисперсий в ДМФА и ДМА.

Свойства дисперсий Nafion и формируемых из них мембран меняются в результате УЗ обработки. Основными процессами, протекающими при этом с полимером, являются потеря сульфогрупп и разрыв полимерных цепочек. Безусловно, как в случае водной дисперсии, так и для органических растворителей одновременно протекают оба процесса. Высокая доступность сульфогрупп приводит к безусловному доминированию их отщепления при УЗ обработке водной дисперсии Nafion. Возможно, в существенной мере этому способствует и присутствие продуктов сонолиза. Поэтому в данном случае происходит понижение протонной проводимости мембран при высоком влагосодержании. Вместе с тем, при уменьшении влажности до $\text{RH} = 30\%$ исчезает сетка непрерывных водородных связей и механизм протонного переноса в мембранах частично меняется на прыжковый. Различные кислородсодержащие группы, включая сульфо- и карбоксильные группы могут участвовать в процессе переноса. В этом случае протонная проводимость мембран, полученных из дисперсий после УЗ обработки оказывается значительно выше, чем из исходной водной дисперсии. Изменение вязкости после воздействия ультразвуком может быть следствием разрушения агломератов и изменения молекулярно-массового распределения. Взаимодействие фрагментов макромолекул, возникающих в результате атаки продуктами сонолиза, может приводить к сшивке и увеличению их длины, что выражается в повышении вязкости водной дисперсии Nafion после УЗ обработки. Необратимое уменьшение вязкости дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА свидетельствует об уменьшении длины

макромолекул. Сильное различие в скорости движения растворителя и клубков макромолекул приводит к тому, что при попеременном сжатии и разряжении в процессе УЗ воздействия происходит разрыв С–С связей основной цепочки (рис. 4). Причем, по данным [40], разрыв происходит не случайным образом, а вблизи от центра макромолекул. Это способствует более эффективной самоорганизации полимерной матрицы и большей связанности системы пор и каналов, в результате чего при небольших временах обработки протонная проводимость мембран повышается. Однако в дальнейшем потеря функциональных групп неизбежно приводит к понижению протонной проводимости и росту неселективного переноса анионов и газопроницаемости через мембраны, которые проявляются в различной степени в зависимости от природы растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние природы диспергирующей жидкости на примере полярных протонных и апротонных растворителей, а также предварительной УЗ обработки на свойства дисперсий и формируемых из них методом отливки мембран Nafion. Морфология полимера в дисперсиях и мембранах меняется в зависимости от растворителя. Влагосодержание и проводимость мембран Nafion, полученных из водной дисперсии, существенно выше, чем из дисперсий в ДМФА и ДМА. Однако из-за формирования в водных дисперсиях обращенных мицелл процесс формирования обращенной матрицы мембраны при удалении растворителя затрудняется, что приводит к получению пленок с низкими механическими свойствами.

УЗ обработка дисперсий полимера приводит к изменению вязкости и химического состава. Наиболее существенные изменения химического состава полимера наблюдаются для водной дисперсии Nafion из-за взаимодействия с продуктами сонолиза воды, что приводит к уменьшению ИОЕ полученных мембран на 10% и снижению их протонной проводимости. При непродолжительной УЗ обработке дисперсий Nafion в ДМФА и ДМА возможно увеличение влагосодержания и протонной проводимости мембран за счет деагломерации макромолекул полимера, что при формировании пленок приводит к улучшению связанности пор и увеличению подвижности носителей заряда.

Выбор состава дисперсий перфторсульфополимеров и условий УЗ обработки и формирования пленок существенно влияет на свойства формируемых методом отливки мембран. Присутствие большого количества воды в дисперсиях негативно сказывается на стабильности мембран

и приводит к значительным изменениям состава полимера при УЗ обработке, что нужно принимать во внимание при получении материалов для дальнейшего использования в различных устройствах, в частности, в топливных элементах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guerrero Moreno N., Cisneros Molina M., Gervasio D., Pérez Robles J.F.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 52. P. 897.
2. *Mekhilef S., Saidur R., Safari A.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. V. 16. P. 981.
3. *Park J.-S., Shin M.-S., Kim C.-S.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2107. V. 5. P. 43.
4. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3.
5. *Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. P. 1185.
6. *Cao C., Wang H., Liu W., Liao X., Li L.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 16110.
7. *Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E. Yu, Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Y.A., Bushkova O.V.* // *Electrochim. Acta.* 2021. V. 373. Art. № 137914.
8. *Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.* // *Успехи Химии.* 2020. Т. 89. № 10. С. 1132.
9. *Majlan E.H., Rohendi D., Daud W.R.W., Husaini T., Haque M.A.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 89. P. 117.
10. *Mauritz K.A., Moore R.B.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 50.
11. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987.
12. *Haubold H.-G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P.* // *Electrochim. Acta.* 2001. V. 46. P. 1559.
13. *Yakovlev S., Downing K.H.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2913. V. 15. P. 1052.
14. *Safronova E., Safronov D., Lysova A., Parshina A., Bobreshova O., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.* // *Sensors Actuators B Chem.* 2017. V. 240. P. 1016.
15. *Kuwertz R., Kirstein C., Turek T., Kunz U.* // *J. Memb. Sci.* 2016. V. 500. P. 225.
16. *Alberti G., Narducci R., Sganappa M.* // *J. Power Sources.* 2008. V. 178. P. 575.
17. *Collette F.M., ThomINETTE F., Mendil-Jakani H., Gebel G.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 435. P. 242.
18. *DeBonis D., Mayer M., Omosebi A., Besser R.S.* // *Renew. Energy.* 2016. V. 89. P. 200.
19. *Gao X., Yamamoto K., Hirai T., Uchiyama T., Ohta N., Takao N., Matsumoto M., Imai H., Sugawara S., Shinohara K., Uchimoto Y.* // *Langmuir.* 2020. V. 36. P. 3871.
20. *Примаченко О.Н., Кульвелис Ю.В., Лебедев В.Т., Одинокоев А.С., Байрамуков В.Ю., Мариненко Е.А., Гофман И.В., Швидченко А.В., Вуль А.Я., Иванчев С.С.* // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 1. С. 3.
21. *Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Loh K.S., Daud W.R.W., Lim K.L., Walvekar R., Kadhum A.A.H.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. P. 6116.
22. *Tesfaye M., Kushner D.I., Kusoglu A.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019. V. 1. P. 631.
23. *Berlinger S.A., Dudenas P.J., Bird A., Chen X., Freychet G., McCloskey B.D., Kusoglu A., Weber A.Z.* // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2020. V. 2. P. 5824.
24. *Karan K.* // *Curr. Opin. Electrochem.* 2017. V. 5. P. 27.
25. *Sharma R., Grahl-Madsen L., Andersen S.M.* // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 226. P. 66.
26. *Ngo T.T., Yu T.L., Lin H.L.* // *J. Power Sources.* 2013. V. 238. P. 1.
27. *Loppinet B., Gebel G., Williams C.E.* // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 1884.
28. *Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orler B., Johnston C., Kim Y.S.* // *ACS Macro Lett.* 2012. V. 1. P. 1403.
29. *Tarokh A., Karan K., Ponnurangam S.* // *Macromolecules.* 2020. V. 53. P. 288.
30. *Moore R.B., Martin C.R.* // *Anal. Chem.* 1986. V. 58. P. 2569.
31. *Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 2161.
32. *Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B.* // *Macromolecules.* 2015. V. 48. P. 2161.
33. *Crothers A.R., Radke C.J., Weber A.Z.* // *J. Phys. Chem. C.* 2017. V. 121. P. 28262.
34. *Lin H.-L., Yu T.L., Huang C.-H., Lin T.-L.* // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2005. V. 43. P. 3044.
35. *Safronova E.Y., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* // *Polym. Degrad. Stab.* 2020. V. 178. Art. № 109229.
36. *Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 1. С. 10.
37. *Pollet B.G.* // *Electrocatalysis.* 2014. V. 5. P. 330.
38. *Son Y., Lim M., Ashokkumar M., Khim J.* // *J. Phys. Chem. C.* 2011. V. 115. P. 4096.
39. *Güler E., Elizen R., Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeijer K.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 446. P. 266.
40. *Caruso M.M., Davis D.A., Shen Q., Odom S.A., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S.* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109. P. 5755.

On the Influence of the Solvent and Ultrasonic Treatment on the Properties of Cast Nafion® Membranes

E. Yu. Safronova^{1, *}, D. Yu. Voropaeva¹, S. A. Novikova¹, and A. B. Yaroslavtsev¹

¹*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia*

**e-mail: safronova@igic.ras.ru*

The effect of the nature of the solvent on examples of polar protic (water) and aprotic (N,N-dimethylformamide acetamide (DMF) and N,N-dimethylacetamide (DMA)) liquids on the properties of Nafion membranes obtained from them by casting procedure was discussed. The water uptake and proton conductivity of Nafion membranes obtained from an aqueous dispersion are higher than from dispersions in DMF and DMA; however, their mechanical properties and stability are usually low. Short time ultrasonic (US) treatment of Nafion dispersions in DMF and DMA results in increase in conductivity of membranes and decrease in its activation energy. This is due to the improvement of the membrane microstructure as a result of the deagglomeration of macromolecules. The presence of water in Nafion dispersions upon US treatment leads to increase in their viscosity and loss of a large number of functional sulfo groups. As a result, the conductivity of the membranes decreases. To level these processes, it is advisable to use aprotic liquids or mixtures with a low water content for Nafion polymer. An explanation of the influence of the nature of the dispersing liquid and US treatment of the properties of Nafion membranes from the point of view of the morphology of the polymer in the dispersion and in the membrane was proposed.

Keywords: Nafion, dispersion, ultrasound, polymer electrolyte, proton conductor, ionic conductivity