

УДК 544.23

## СИНТЕЗ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ МЕМБРАН AQUIVION С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2019 г. В. Н. Постнов, Н. А. Мельникова, М. С. Лобанова, А. Г. Новиков\*, И. В. Мурин

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: agnovikov136@mail.ru

Поступило в Редакцию 26 ноября 2018 г.  
После доработки 1 декабря 2018 г.  
Принято к печати 3 декабря 2018 г.

Разработана методика синтеза композитных мембран Aquivion, содержащих окисленные углеродные нанотрубки, и исследовано влияние этих допантов на протонную проводимость. Установлено значительное увеличение протонной проводимости допированных мембран при пониженной относительной влажности воздуха.

**Ключевые слова:** Aquivion, твердые полимерные электролиты, протонная проводимость, углеродные нанотрубки

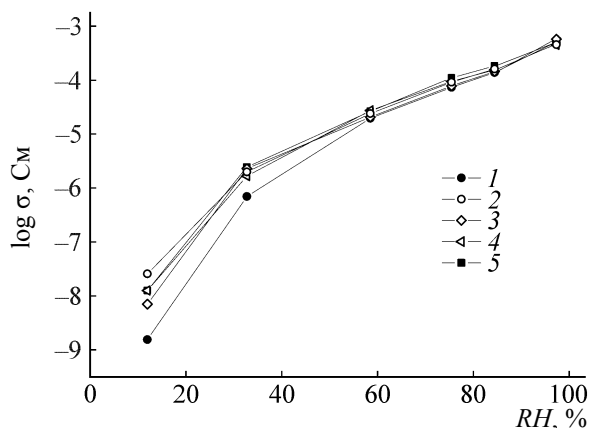
**DOI:** 10.1134/S0044460X19030272

Сульфированные перфторполимерные мембраны – перспективные материалы для создания топливных элементов, газовых сенсоров, устройств для электролиза, очистки воды и т. д. Наиболее изучен на данный момент иономер Nafion (Du Pont), обладающий механической стабильностью, химической стойкостью и высокой протонной проводимостью, но в тоже время имеющий узкий интервал рабочих температур. Альтернативой мембранам Nafion может стать иономер с укороченной боковой цепью Aquivion (Solvey), который характеризуется высокой механической стабильностью, химической стойкостью и более широким интервалом рабочих температур [1, 2].

Для улучшения свойств перфторполимерных мембран в них вводят различные допанты. Так, например, волокна карбида кремния улучшают механическую прочность, ионообменную способность и протонную проводимость мембраны [3]. Применение в качестве допанта трисмалонил-фуллерена C<sub>60</sub> улучшает протонную проводимость композита в условиях низкой относительной влажности [4, 5]. Введение в матрицу наноразмерной сети TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>, модифицированной фосфатами, приводит к увеличению прочности,

проводимости, а также времени жизни мембраны [6]. Отмечено положительное влияние наночастиц SiO<sub>2</sub> на свойства мембраны Aquivion за счет снижения плотности упаковки материала [7]. Допирование пленок Aquivion деагломерированными детонационными наноалмазами позволяет на порядок увеличить протонную проводимость композита при низкой относительной влажности [8]. Продемонстрирована эффективность использования углеродных нанотрубок в качестве допантов для мембран Nafion [9]. Нанотрубки, по-видимому, могут оказаться перспективными наполнителями и для мембран Aquivion.

Нами разработана методика получения композитных мембран Aquivion и исследовано влияние многослойных углеродных нанотрубок, окисленных серной кислотой, на протонную проводимость твердых полиэлектролитов. Углеродные нанотрубки получали методом CVD в режиме кипящего слоя в вертикальном кварцевом реакторе при 600°C [10]. Морфологию нанотрубок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Было установлено, что многослойные углеродные нанотрубки представляют собой однородные по размеру нанотрубки с внешним



Протонная проводимость пленки Aquivion (1) и композитов, содержащих 0.17 (2), 0.33 (3), 0.5 (4) и 1.0 мас% (5) окисленных многослойных углеродных нанотрубок при 25°C и различной относительной влажности воздуха  $RH$ .

диаметром 6–8 нм. Их окисление проводили серной кислотой в течение 10 ч при 100°C. Концентрацию кислотных групп в окисленных многослойных углеродных нанотрубках (0.4 ммоль/г) определяли путем титрования. Композиционные мембраны готовили на основе 25%-ного водного раствора Aquivion (Solvey). В матрицу в заданном соотношении вводили необходимое количество навески нанокремнезема допанта, смесь перемешивали 48 ч до получения однородного коллоидного раствора. Полученный раствор методом полива наносили на стеклотекстолитную подложку с планарными позолоченными электродами, высушивали при комнатной температуре и проводили термообработку пленки в сушильном шкафу при 100°C в течение 1 ч на воздухе.

Протонную проводимость изготовленных композиционных мембран исследовали методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1 МГц–100 Гц и интервале относительной влажности воздуха  $RH$  12–97%, которую задавали с помощью насыщенных растворов солей LiCl, MgCl<sub>2</sub>, NaBr, NaCl, KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. На рисунке представлена зависимость протонной проводимости от величины  $RH$  для образцов с различной концентрацией многослойных углеродных нанотрубок, окисленных серной кислотой.

При введении 0.17% окисленных серной кислотой многослойных углеродных нанотрубок протонная проводимость увеличивается в 17 раз при  $RH = 12\%$  и в 5 раз при  $RH = 33\%$ . Введение 0.5% окисленных многослойных углеродных нанотрубок приводит к увеличению протонной

проводимости в области  $RH = 12\text{--}33\%$  в 5 раз. При повышенной влажности наблюдается существенное уменьшение влияния допанта на проводимость мембраны Aquivion. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования нанокремнезема, таких как функционализированные многослойные углеродные нанотрубки, в качестве допантов для сульфированных перфторполимерных мембран, поскольку они способствуют существенному улучшению протонной проводимости особенно при пониженной относительной влажности воздуха.

Морфологию углеродных нанотрубок исследовали при помощи микроскопа JEM-100C. Для измерений протонной проводимости использовали потенциостат Autolab PGSTAT302.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-01651) с использованием оборудования ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Safronova E.Yu., Osipov A.K., Yaroslavl'tsev A.B. // *Pet. Chem.* 2018. Vol. 58. N 2. P. 130. doi 10.1134/S0965544118020044
2. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // *Усп. хим.* 2012. Т. 81. № 3. С. 191; Yaroslavl'tsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2012. Vol. 81. N 3. P. 191. doi 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290
3. Kim T.-E., Juon S.M., Park J.H., Shul Y.-G., Cho K.Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. Vol. 39. N 29. P. 16474. doi 10.1016/j.ijhydene.2014.04.213
4. Постнов Д.В., Постнов В.Н., Мурын И.В., Мельникова Н.А., Семенов К.Н. // *ЖОХ.* 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 709; Postnov D.V., Postnov V.N., Murin I.V., Mel'nikova N.A., Semenov K.N. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. N 4. P.894. doi 10.1134/S1070363216040228
5. Петров А.В., Семенов К.Н., Мурын И.В. // *ЖОХ.* 2018. Т. 88. Вып. 3. С. 521; Petrov A.V., Semenov K.N.,

- Murin I.V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88. N 3. P. 610. doi 10.1134/S1070363218030374
6. *Lee C., Park J.H., Jeon Y.* // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. N 7. P. 7645. doi 10.1021/acs.energyfuels.7b00941
  7. *Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P.* // Mendeleev Commun. 2014. Vol. 24. N 6 P. 319. doi 10.1016/j.mencom.2014.11.001
  8. *Постнов Д.В., Постнов В.Н., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Новиков А.Г.* // ЖОХ. 2016. Т. 86. Вып. 4. С. 705; *Postnov D.V., Postnov V.N., Murin I.V., Mel'nikova N.A., Novikov A.G.* // Russ. J. Gen. Chem. 2016. Vol. 86. N 4. P. 890. doi 10.1134/S1070363216040216
  9. *Постнов В.Н., Мельникова Н.А., Шульмейстер Г.А., Новиков А.Г., Мурин И.В., Жуков А.Н.* // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1932; *Postnov V.N., Mel'nikova N.A., Shul'meister G.A., Novikov A.G., Murin I.V., Zhukov A.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 11. P. 2754. doi 10.1134/S1070363217110391
  10. *Постнов В.Н., Новиков А.Г., Романычев А.И., Мурин И.В., Постнов Д.В., Мельникова Н.А.* // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 870; *Postnov V.N., Novikov A.G., Romanychev A.I., Murin I.V., Postnov D.V., Mel'nikova N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 5. P. 962. doi 10.1134/S1070363214050302

## Synthesis and Proton Conductivity of Solid Polyelectrolytes Based On Aquivion Membranes with Carbon Nanotubes

V. N. Postnov, N. A. Melnikova, M. S. Lobanova, A. G. Novikov\*, and I. V. Murin

*St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: agnovikov136@mail.ru*

Received November 26, 2018; revised December 1, 2018; accepted December 3, 2018

A method was for the synthesis of Aquivion composite membranes containing oxidized carbon nanotubes, and the effect of these dopants on proton conductivity was investigated. A significant increase in the proton conductivity of doped membranes with reducing the relative air humidity was found.

**Keywords:** Aquivion, solid polymer electrolytes, proton conductivity, carbon nanotubes