

УДК 544.23

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ AQUIVION С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

М.С. Лобанова*, В.Н. Постнов, Н.А. Мельникова, А.Г. Новиков, И.В. Мурин

*(Санкт-Петербургский государственный университет; *e-mail: lobanovams@gmail.com)*

Изучено влияние наноструктурных углеродных наполнителей (функционализированных нанотрубок, деагломерированных детонационных наноалмазов, наноуглерода) на проводимость перфторполимерной мембраны Aquivion. В работе представлены данные по изготовлению композиционных материалов и изучению их протонной проводимости методом импедансной спектроскопии. Установлено, что введение наноуглеродных допантов в определенных концентрациях увеличивает проводимость мембран Aquivion.

Ключевые слова: перфторполимерные мембраны, полиэлектролиты, наноуглеродные допанты, протонная проводимость.

Полиэлектролитные материалы находят широкое применение при изготовлении газовых, биологических и других сенсоров, мембран топливных элементов и мембран для очистки воды. К одним из наиболее востребованных материалов этого типа относятся иономеры Nafion и Aquivion, представляющие собой перфторированные полимеры, содержащие сульфогруппы. Эти полимеры сочетают высокую протонную проводимость с устойчивостью (химической, термической) и механической прочностью. Однако подобные материалы имеют существенный недостаток – резкое уменьшение протонной проводимости в условиях низкой влажности. Решить эту проблему можно введением в структуру иономеров различных наноразмерных допантов, в качестве которых используют частицы оксидов кремния, титана, циркония, алюминия, кислые фосфаты циркония, цеолиты, гетерополикислоты или их соли, а также оксиды с сульфированной поверхностью [1, 2].

Мембрана Aquivion (Solvay) – перспективный полиэлектролит. Она выгодно отличается от своего ближайшего аналога – мембраны Nafion (DuPont), обладая несколько большим сроком службы, улучшенными механическими характеристиками, высокой протонной проводимостью и более широким интервалом рабочих температур [3].

Для улучшения характеристик мембраны Aquivion применяют различные неорганические допанты [4, 5]. Поскольку исследования в этой области немногочисленны, поиск новых допантов представляет большой интерес. К перспективным материалам относятся углеродные

наноструктуры, содержащие кислотные группы и обладающие высокой удельной поверхностью. Следует отметить, что ранее было установлено положительное влияние наноуглеродных наполнителей на функциональные характеристики мембраны Nafion [6, 7].

Цель настоящей работы – исследование влияния на протонную проводимость мембраны Aquivion наноуглеродных допантов, содержащих кислотные группы (многослойные углеродные нанотрубки, деагломерированные детонационные наноалмазы, наноуглерод).

Экспериментальная часть

Углеродные нанотрубки (УНТ) получали методом CVD в вертикальном кварцевом реакторе при $T = 600$ °С по методике, описанной в [8]. Источником углерода для получения УНТ служил этиловый спирт. Формирование УНТ происходило на катализаторе, в качестве которого применяли кобальтсодержащий кремнезем, полученный методом ионного обмена с использованием хлорида гексаамминкобальта (III). Функционализацию полученных УНТ проводили в растворе концентрированной азотной кислоты при $T = 80$ °С в течение 10 ч. Диаметр углеродных нанотрубок по данным ПЭМ (рис. 1, а) составляет 8–10 нм. Удельная поверхность, определенная методом ВЕТ по низкотемпературной адсорбции азота, составила 276 м²/г.

Наноуглерод (наноуголь) получали сжиганием метана в атмосфере хлора по методике [9]. Для удаления с поверхности хлорсодержащих органических соединений проводили рафинирование наноуглерода в токе азота при

(рис. 1, б). Деагломерированные ДНА, согласно результатам работы [10], имеют узкое распределение по размерам. Эти данные позволяют исследовать влияние размерного фактора допанта на свойства композитов на основе мембраны Aquivion.

На рис. 2 представлены результаты исследования протонной проводимости композитов на основе мембраны Aquivion. Изучена зависимость этого показателя от относительной влажности воздуха при разной концентрации (0,1–2,0%) нанокремниевых допантов, на поверхности которых находятся кислотные группы. Нанокремний, имеющий наиболее высокое содержание кислотных групп, не является самым эффективным допантом. Увеличение протонной проводимости в ~1,3–2,0 раза по сравнению с чистым Aquivion наблюдается для композитов с концентрацией нанокремния 0,1

и 0,25% при RH = 12–58% (рис. 2, а). Известно, что транспорт протонов осуществляется посредством отрицательно заряженных сульфогрупп, расположенных на поверхности каналов мембраны Aquivion. Очевидно, при введении отрицательно заряженных наполнителей увеличивается число центров, через которые возможен перенос протонов, вследствие чего протонная проводимость материала может возрастать. Функционализация УНТ, как правило, приводит к разрезанию трубок на фрагменты [12], за счет чего увеличивается содержание кислотных групп, что может положительно влиять на протонную проводимость композиционного материала. Однако выполненные нами исследования указывают на отсутствие какого-либо значимого эффекта от введения в мембрану Aquivion окисленных УНТ (рис. 2, б). Рассмотрим возможные причины этого явления. Окисление углеродных

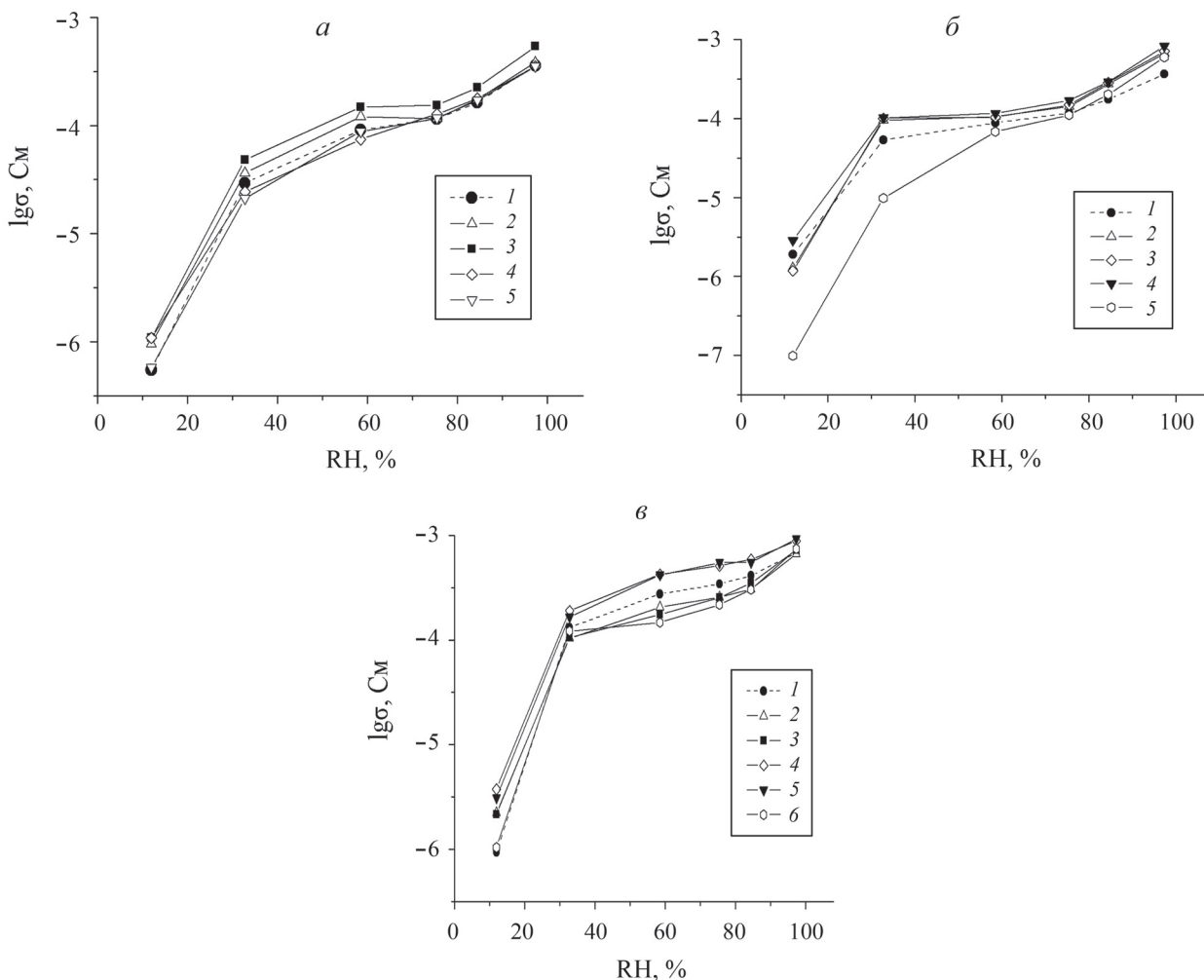


Рис. 2. Зависимость протонной проводимости композитов на основе Aquivion от относительной влажности воздуха при температуре 25 °С и разной концентрации допанта: а – нанокремний (1 – 0,00; 2 – 0,10; 3 – 0,25; 4 – 0,50; 5 – 1,00); б – углеродные нанотрубки (1 – 0,0; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,0; 5 – 2,0); в – нанодiamond (1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,4; 5 – 1,0; 6 – 2,0)

материалов приводит к появлению различных по строению и силе кислотных групп. К поверхности УНТ присоединяются главным образом группы $-C(O)OH$, $=C=O$, $C-OH$ [13]. Различают два вида функционализации – присоединение функциональных групп либо к открытым концам трубок (открытые концы трубок в виде окружностей темного цвета видны на рис. 1, а), либо к их боковой поверхности. Функционализация открытых концов протекает легче, однако к боковой поверхности присоединяется намного больше групп. Очевидно, что общее содержание кислотных центров определяется в большей степени кислотными группами боковой поверхности УНТ. При этом основная часть боковой поверхности находится, вероятно, вне каналов полиэлектролита, не принимая непосредственного участия в транспорте протонов. Этим обусловлено незначительное влияние на протонную проводимость окисленных УНТ (рис. 2, б), имеющих довольно высокое содержание кислотных групп.

Наибольшее влияние на рост протонной проводимости оказывает деагломерированный ДНА, для которого характерно самое низкое содержание кислотных групп (рис. 2, в). При этом следует отметить, что наиболее существенный рост электропроводности полученных композиционных мембран наблюдается при низкой относительной влажности воздуха. При введении 0,4% ДНА в Aquivion происходит увеличение протонной проводимости в 4 раза при относительной влажности воздуха 12%. Очевидно, что размерный фактор допанта в данном слу-

чае становится определяющим. Диаметр УНТ и частиц наноуглерода существенно больше размера частиц ДНА. Можно предположить, что частицы деагломерированного ДНА, имеющие размер (4–6 нм), близкий к размеру пор мембраны Aquivion, полностью или частично входят в каналы мембраны, тем самым изменяя ее геометрию и улучшая проводимость. Данное явление можно объяснить теорией «ограниченной эластичности пор» [11], согласно которой введение в полиэлектролитную мембрану наноразмерных наполнителей приводит к расширению каналов мембраны, что в свою очередь приводит к увеличению подвижности протонов в мембране и увеличению протонной проводимости.

Таким образом, в выполненном исследовании установлено, что введенные в определенной концентрации наноуглеродные допаны, такие как функционализированные УНТ, деагломерированные ДНА и окисленный наноуглерод, способствуют увеличению протонной проводимости мембраны Aquivion. Наиболее эффективный допант – деагломерированный детанационный наноалмаз, обеспечивающий максимальное увеличение протонной проводимости при пониженной относительной влажности.

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

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Усп. хим. 2012. Т. 81. Вып. 3. С. 191 [Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Yu.A., Shaglaeva N.S., Frolova L.A., Gerasimova E.V., Sanginov E.A. // Russ. Chem. Rev. 2012. Vol. 81. № 3. P. 191] (DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290).
2. Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P. // Mendeleev Commun. 2014. Vol.24. № 6. P. 319 (DOI: 10.1016/j.mencom.2014.11.001).
3. Zhao Q., Benziger J. // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2013. Vol. 51. № 11. P. 915 (DOI: 10.1002/polb.23284).
4. Постнов В.Н., Мельникова Н.А., Лобанова М.С., Новиков А.Г., Мурин И.В. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 3. С. 490 [Postnov V.N., Mel'nikova N.A., Lobanova M.S., Novikov A.G., Murin I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. № 3. P. 556] (DOI: 10.1134/S1070363219030332).
5. Lee C., Park J., Jeon Y., Park J.I., Einaga H., Truong Y.B., Kyratzis I.L., Mochida I., Choi J., Shul Y.G. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. № 7. P.7645 (DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00941).
6. Tasaki K., DeSousa R., Wang H., Gasa J., Venkatesan A., Pugazhendhi P., Loutfy R.O. // J. Membr. Sci. 2006. Vol. 281. № 1-2. P. 570 (DOI: 10.1016/j.memsci.2006.04.052).
7. 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. № 11. P. 2754] (DOI: 10.1134/S1070363217110391).
8. 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., Melnikova N.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. № 5. P. 962] (DOI: 10.1134/S1070363214050302).

9. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г., Бугайченко А.С., Крохина О.А. // Усп. хим. 2016. Т. 85. Вып. 2. С. 115. [Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N., Novikov A.G., Bugaichenko A.S., Krokhina O.A. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. № 2. P. 115] (DOI: 10.1070/RCR4551).
10. Детонационные наноалмазы. Технология, структура, свойства и применения: / Под ред. А.Я. Вуль, О.А. Шендерова. СПб., 2016.
11. Novikova S.A., Safronova E.Yu., Lysova A.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendeleev Commun. 2010. Vol. 20. № 2. P. 156 (DOI: 10.1016/j.mencom.2010.05.011).
12. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М., 2006.
13. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М., 2006.

Поступила в редакцию 10.09.2019

Получена после доработки 12.10.2019

Принята к публикации 14.11.2019

AQUIVION-BASED COMPOSITE MEMBRANES WITH NANOCARBON DOPANTS

M.S. Lobanova*, V.N. Postnov, N.A. Mel'nikova, A.G. Novikov, I.V. Murin

(Saint-Petersburg State University; *e-mail: lobanovams8@gmail.com)

The article is devoted to the study of the effect of various nanostructured carbon dopants (functionalized nanotubes, deagglomerated detonation nanodiamonds, nanocarbon) on the conductivity of Aquivion perfluoropolymer membrane. The data on the composite materials production and the study of proton conductivity by impedance spectroscopy are presented in this paper. It found that the introduction of nanocarbon dopants in defined concentrations increases the conductivity of the Aquivion membrane.

Key words: perfluoropolymer membranes, polyelectrolytes, nanocarbon dopants, proton conductivity.

Сведения об авторах: Лобанова Марина Сергеевна – магистрант Института химии Санкт-Петербургского государственного университета (lobanovams8@gmail.com); Постнов Виктор Николаевич – доцент кафедры химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, канд. хим. наук (postnovvn@mail.ru); Мельникова Наталья Анатольевна – ст. науч. сотр. кафедры химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, канд. хим. наук (melnikova-n@yandex.ru); Новиков Алексей Геннадиевич – ст. науч. сотр. кафедры химии твердого тела Института химии, Санкт-Петербургского государственного университета, канд. хим. наук (agnovikov136@mail.ru); Мурин Игорь Васильевич – зав. кафедрой химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета, докт. хим. наук, профессор (e-mail: igormurin@mail.ru).