

УДК 544.6.018.47-036.5:544.6.018.462.4:543.554.6:541.133/.133.1

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ПЕРФТОРСУЛЬФОПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН С ДЛИННОЙ И КОРОТКОЙ БОКОВОЙ ЦЕПЬЮ

© 2023 г. А. В. Паршина^{а, *}, Е. Ю. Сафронова^б, А. С. Ельникова^а,
Н. Стреттон^б, О. В. Бобрешова^а

^аВоронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

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

*e-mail: parshina_ann@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе представлены результаты исследования водопоглощения, ионной проводимости и потенциала Доннана в системах с перфторсульфополимерными мембранами в H^+ , Li^+ , Na^+ и K^+ ионных формах и растворами неорганических электролитов. Были изучены свойства коммерческих мембран Aquivion E87-05S и Nafion 212, а также мембран, полученных из дисперсий Nafion 212 в растворителях различной природы (*N,N*-диметилформамиде, 1-метил-2-пирролидоне, смеси изопропилового спирта с водой в объемном соотношении 80–20). Установлено влияние количества функциональных групп, длины боковой цепи макромолекул полимера и морфологии полимера в мембранах на их равновесные и транспортные свойства, в зависимости от природы противоиона. Обсуждено действие релаксационного и электрофоретического факторов на перенос ионов щелочных металлов через систему пор и каналов перфторсульфополимерных мембран. Угол наклона концентрационных зависимостей потенциала Доннана для всех высокогидратированных мембран в H^+ форме был близок к нернстовскому, тогда как селективность к ионам щелочных металлов возрастала для мембран с наибольшей ионообменной емкостью или наименьшими количеством сорбированной воды и диффузионной проницаемостью, вследствие исключения коионов из фазы мембраны.

Ключевые слова: перфторсульфополимер, Nafion, Aquivion, ионная проводимость, потенциал Доннана
DOI: 10.31857/S2218117223050061, **EDN:** NSTZLJ

ВВЕДЕНИЕ

Мембраны на основе перфторсульфополимеров, наиболее известной из которых является Nafion®, обладают совокупностью уникальных функциональных свойств: высокими значениями селективности переноса катионов и ионной проводимости, хорошими прочностью, эластичностью и химической стабильностью [1–3]. В последние годы возрос интерес исследователей к материалам данного типа с точки зрения возможностей оптимизации их свойств для конкретных практических приложений путем воздействия на морфологию полимера в дисперсиях и пленках. Наиболее важной областью применения таких мембран является создание водородно-воздушных топливных элементов и электролизеров [1, 4, 5]. В подавляющем большинстве работ, посвященных получению альтернативных материалов со схожими функциональными характеристиками, а также модификации известных материалов на основе

перфторсульфополимеров, описаны их свойства в протонной форме.

Исследований, посвященных описанию свойств и особенностей мембран типа Nafion с другими противоионами, существенно меньше. В то же время они представляются важными, как с точки зрения характеристики и изучения самих материалов, так и с точки зрения поиска новых возможностей их практического применения. Например, можно отметить увеличение интереса к использованию перфторсульфополимерных материалов в водоочистке и водоподготовке [6], создании металл-ионных аккумуляторов [7, 8], окислительно-восстановительных поточных батарей [9], сенсоров [10–12] и др. Помимо Nafion используют мембраны на основе других перфторсульфополимеров, в частности, с короткой боковой цепью: Aquivion, 3М и др. [2, 13]. При этом противоионом в мембранных системах выступает не протон, а другие катионы, чаще всего щелочные.

Кроме того, изучение мембран в различных ионных формах является важным для выявления негативного эффекта их загрязнения [14]. Например, в режиме работы топливного элемента компоненты мембранно-электродных блоков (биполярные пластины, катализатор) могут служить источниками дополнительных катионов [15–17]. Их присутствие может приводить к формированию частиц оксидов или металлов в мембранах, а также обмену протонов функциональных групп на другие катионы, способствуя ухудшению характеристик топливных элементов [18, 19]. Ухудшение свойств мембран происходит при их использовании в окислительно-восстановительных поточных батареях за счет накопления ионов ванадия в приповерхностных слоях [19, 20]. Также показано, что выбор ионной формы мембран типа Nafion для использования в электрохимических сенсорах определяет эффективность их регенерации после контакта с органическими аналитами [18].

Мембраны типа Nafion представляют собой совокупность гидрофобных участков, сформированных перфторированной матрицей, и гидрофильных участков. Основные функциональные свойства (ионная проводимость, селективность переноса катионов) мембран на основе перфторсульфополимеров определяются гидрофильной фазой [2, 21, 22]. В мембранах в гидратированном состоянии гидрофильная область представляет собой систему пор, вдоль стенок которых расположены фиксированные сульфогруппы, соединенных каналами. При этом природа противоиона влияет на степень гидратации мембран, а также на их проводимость и селективность [23]. Фиксированные функциональные группы влияют на сорбцию ионов, притягивая противоионы и в значительной степени исключая коионы [24]. Одним из показателей селективности мембран является величина потенциала Доннана (ПД), возникающего на их границе с раствором электролита при установлении равновесия [25, 26]. Значение ПД тем выше, чем выше отношение активности противоиона в мембране и в равновесном растворе. При этом активность противоиона в мембране меняется в зависимости от количества функциональных сульфогрупп и сорбированной воды. В свою очередь, влияние природы противоионов на ПД связано с различиями их степени гидратации. Последняя определяет количество воды в мембране в соответствующей ионной форме и величину энергетического барьера их межфазного перехода из раствора в мембрану [27].

Наиболее технологичным и отвечающим современным требованиям методом получения перфторсульфополимерных мембран является отливка из дисперсии полимера [24, 28, 29]. Проблемой получения мембран типа Nafion таким методом некоторое время являлась плохая меха-

ническая прочность, решением которой оказалась оптимизация температурного режима удаления диспергирующей жидкости [30]. В литературе представлен ряд работ, в которых показано, что при отливке мембран Nafion их микроструктура сильно зависит от условий получения пленок (диспергирующая жидкость, скорость и температура удаления диспергирующей жидкости) [31–34]. Морфология полимера в дисперсии и в мембране меняется в зависимости от природы диспергирующей жидкости и противоиона функциональной группы полимера [35]. Это приводит к изменению как механических, так и транспортных свойств получаемых мембран [36–38]. В предыдущей работе было изучено влияние природы диспергирующей жидкости на свойства дисперсий Nafion, морфологию полимера в них и характеристики полученных из них мембран в протонной форме [38]. Вместе с тем интерес представляет исследование влияния противоиона, а также количества функциональных групп и длины боковой цепи на свойства перфторсульфополимерных мембран, в том числе на ПД на их границе с растворами неорганических электролитов.

Таким образом, целью данной работы явилось исследование количества сорбированной воды, ионной проводимости и ПД на границе с растворами неорганических электролитов мембран Nafion и Aquivion в H^+ , Li^+ , Na^+ и K^+ ионных формах, в том числе полученных из дисперсий в растворителях различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы и реагенты

В работе использовали мембраны Aquivion E87-05S (Solway, Бельгия) и Nafion 212 (Du Pont, США). Мембраны Aquivion и Nafion отличаются строением боковой цепи полимера и количеством функциональных групп (рис. 1). Эквивалентная масса (молярная масса полимера, приходящаяся на одну сульфогруппу) мембран Aquivion E87-05S и Nafion 212 составляет 879 и 1100 соответственно; ионообменная емкость (ИОЕ, мг-экв/г в расчете на массу сухой мембраны) — 1.12 и 0.96 мг-экв/г. Все материалы в сухом состоянии имели одинаковую толщину (около 55 ± 3 мкм).

Для предподготовки и исследования мембран использовали следующие реагенты: 1-метил-2-пироллидон (Merck, Германия), *N,N*-диметилформамид (ОСЧ, ОАО “Химмед”, Россия), изопропиловый спирт (ХЧ, ОАО “Химмед”), перекись водорода (ХЧ, ОАО “Химмед”), азотная кислота (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид натрия (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид калия (ХЧ, ОАО “Химмед”), гидроксид лития ($\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich, США), соляная кислота (ОСЧ, 35–38 мас.%,

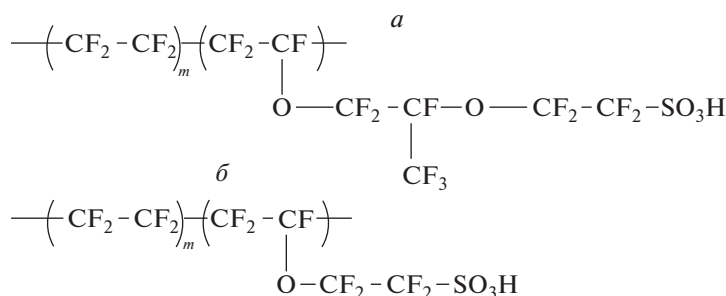


Рис. 1. Структура мембран Nafion (а) и Aquivion (б).

ОАО “Химмед”), соляная кислота (стандарт-титр, НПО “РЕАГЕНТ”, Россия), хлорид лития ($\geq 99.0\%$, Sigma Aldrich), хлорид натрия (ХЧ, ОАО “Химмед”), хлорид натрия (стандарт-титр, НПО “РЕАГЕНТ”), хлорид калия (ХЧ, ОАО “Химмед”); хлорид калия (стандарт-титр, НПО “РЕАГЕНТ”), деионизованная вода (сопротивление 18.2 МОм).

Предподготовка мембран

Перед экспериментальными исследованиями коммерческие мембраны Aquivion E87-05S и Nafion 212 подвергали кондиционированию по стандартной методике [39]. Пленки кипятили в 3%-ном растворе H_2O_2 в течение 1 ч, после чего последовательно выдерживали в 7 М растворе HNO_3 при комнатной температуре в течение 30 мин, в 1 М растворе HCl при 80°C в течение 1 ч, в деионизованной воде при 90°C в течение 1 ч. Полученные образцы хранили в деионизованной воде. Таким образом, были подготовлены мембраны **Aquivion 87** и **Nafion 212**.

Получение дисперсий и формирование пленок

Дисперсии перфторсульфополимера Nafion были получены из мембраны Nafion 212 в Li^+ форме. Перевод в Li^+ форму осуществляли путем выдерживания в 1 М растворе LiOH в течение 12 ч с последующей многократной промывкой в деионизованной воде. Полученную пленку предва-

рительно сушили в вакуумном шкафу OV-11/12 (Jeio tech, Корея) при 50°C в течение 6 ч. Навеску мембраны измельчали и помещали в круглодонную колбу вместе с диспергирующей жидкостью из расчета получения 5 мас.% дисперсии и выдерживали в течение 2 ч при заданной температуре при постоянном перемешивании. В качестве диспергирующих жидкостей были использованы *N,N*-диметилформамид (ДМФА), 1-метил-2-пирролидон (НМП) и смесь изопропилового спирта (ИПС) с водой в объемном соотношении **ИПС– H_2O 80–20**. Выбор диспергирующих жидкостей и условий получения дисперсий обоснован в статье [38]. Условия получения дисперсий и отливки мембран приведены в табл. 1.

Для формирования мембран методом отливки полученные дисперсии выливали на поверхность стеклянной чашки Петри и нагревали для удаления диспергирующей жидкости. Масса остатка составляла 4.9–5.0 мас.% от массы дисперсии. Плотность пленок в сухом состоянии составляла 1.5–1.7 г/см³. Полученные пленки снимали со стеклянной поверхности и подвергали горячему прессованию под давлением 5 МПа при температуре 110°C в течение 3 мин для обеспечения лучшей прочности. Пленки кондиционировали для приведения к стандартным условиям и перевода в H^+ форму. Для этого их дважды обрабатывали при комнатной температуре 5 мас.% раствором HCl в течение 1.5 ч, затем промывали деионизованной водой до исчезновения реакции на ионы Cl^- . Образцы хранили в деионизованной воде.

Таблица 1. Условия получения дисперсий и отливки мембран, а также вязкость дисперсий (η), содержащих 5 мас.% полимера Nafion [38]

Диспергирующая жидкость	η , мПа·с при 25°C	Температура получения дисперсии, $^\circ\text{C}$	Условия формирования пленки
ИПС– H_2O 80–20	15.1	80	40°C 3 ч на воздухе, 80°C 3 ч в вакуумном шкафу
ДМФА	5.5	120	40°C 3 ч на воздухе, 60°C 3 ч на воздухе, 120°C 6 ч в вакуумном шкафу
НМП	11.6	100	60°C 3 ч на воздухе, 120°C 6 ч в вакуумном шкафу

Таким образом, были получены следующие мембраны **Nafion [ИПС–H₂O 80–20]**, **Nafion [ДМФА]** и **Nafion [НМП]**, их ИОЕ составила 0.95–0.96 мг-экв/г.

Методы исследования

Исследовали свойства мембран в H⁺, Li⁺, Na⁺ и K⁺ ионных формах. Для перевода мембран в форму щелочных ионов их выдерживали в течение 24 ч в 1 М растворе соответствующей щелочи с последующей многократной промывкой в деионизованной воде. Полученные мембраны хранили в контакте с деионизованной водой.

ИОЕ мембран определяли методом прямого кислотно-основного титрования с использованием рН-метра Эконикс эксперт 001 (ООО “Эконикс-эксперт”, Россия). ИОЕ (мг-экв/г) оценивали как количество сульфогрупп, приходящееся на массу сухой мембраны в H⁺ форме. Навеску образца массой ~0.3 г выдерживали в 50 мл 0.1 М раствора NaCl в течение 6 ч при постоянном перемешивании. После этого равновесный раствор титровали 0.05 М раствором NaOH. Предварительно устанавливали массу мембраны в H⁺ форме, выдержанной при 150°C в течение 30 мин.

Водопоглощение мембран определяли гравиметрически. Мембрану в соответствующей ионной форме сушили при 50°C в вакуумном шкафу в течение 24 ч и взвешивали (m_c , г). Затем образец помещали в деионизованную воду на 24 ч, после

чего взвешивали (m_r , г). Водопоглощение (W , %) рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{m_r - m_c}{m_c} \times 100. \quad (1)$$

Количество молекул воды в пересчете на функциональную группу ($n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-)$) рассчитывали по формуле:

$$n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-) = \frac{W}{M(\text{H}_2\text{O}) \times \text{ИОЕ}} \times 10, \quad (2)$$

где $M(\text{H}_2\text{O})$ – молярная масса воды, г/моль.

Ионную проводимость мембран изучали в контакте с деионизованной водой при 25°C с помощью моста переменного тока E-1500 (ООО “Элинс”, Россия) в диапазоне частот от 10 Гц до 3 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод с активной площадью поверхности 0.78 см². Величину проводимости (σ , См/см) рассчитывали из сопротивления, найденного из годографа импеданса по точке пересечения с осью активных сопротивлений. Погрешность оценки величины удельной проводимости составляла менее 10%.

ПД на границе мембран с растворами неорганических электролитов оценивали с помощью ячейки, показанной на рис. 2. Методика выполнения эксперимента подробно описана в [40]. Электрохимическая цепь для оценки ПД на границе мембраны с исследуемым раствором имела вид:



Для выполнения потенциометрических измерений каждая мембрана одним концом погружалась в исследуемый раствор, а другим – в раствор сравнения, соединяя их подобно мостику. Для мембран в H⁺, Li⁺, Na⁺ и K⁺ ионных формах исследуемыми были растворы HCl, LiCl, NaCl и KCl с концентрациями от 1.0×10^{-4} до 1.0×10^{-2} М, а растворами сравнения – 1 М HCl, LiCl, NaCl и KCl, соответственно. Общая длина мембраны составляла 6 см, а глубина погружения ее концов в растворы не превышала 0.3 см. Время диффузии электролита через мембрану (с учетом среднего значения интегрального коэффициента проницаемости мембраны $P \approx 10^{-7}$ см²/с) существенно превышало время достижения постоянного значения измеряемого напряжения цепи (изменение величины напряжения цепи не превышало разброс значений при дублировании эксперимента уже через несколько секунд). Благодаря этому квазиравновесия, формирующиеся на границах мембраны с исследуемым раствором и раствором сравнения, были устойчивы во времени и независимы друг от друга. Поэтому диффузионный потен-

циал в фазе мембраны складывался из двух диффузионных потенциалов, возникающих вследствие градиента концентрации ионов в приповерхностных слоях участков мембраны, контактирующих с растворами электролита. На границе мембраны с разбавленным исследуемым раствором выравнивание концентраций ионов в обеих фазах ограничивалось ее селективностью (доннановское исключение). В приповерхностном слое мембраны, находящейся в контакте с концентрированным раствором сравнения, диффузионный потенциал устранялся за счет близости концентраций внешнего и внутреннего растворов. По этой же причине величина ПД на этой межфазной границе была мала. Для одновременной оценки ПД нескольких мембран с исследуемым раствором в секцию с исследуемым раствором и в каждую секцию с раствором сравнения погружали хлоридсеребряные электроды сравнения ЭСр-10103 (ООО “Эконикс-эксперт”). Напряжения между электродом, погруженным в исследуемый раствор, и каждым электродом, погруженным в раствор сравнения, измерялись с помощью аналогово-циф-

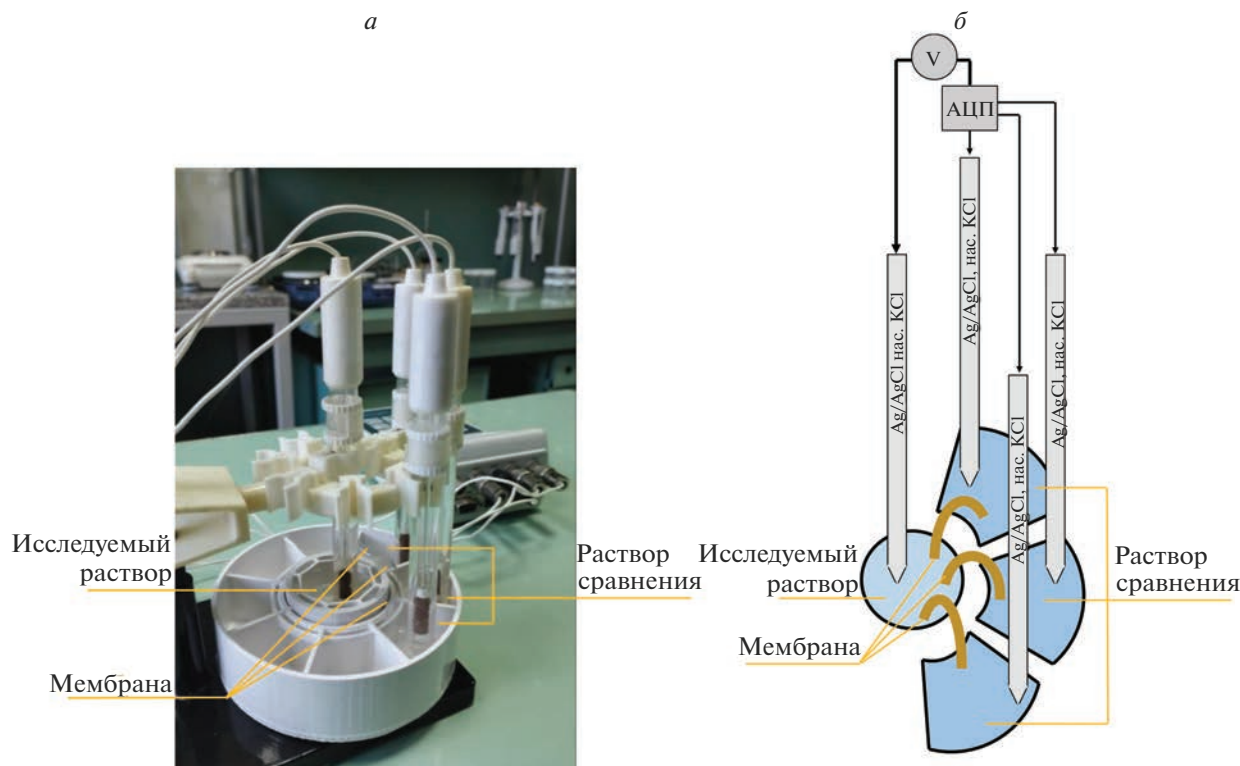


Рис. 2. Фотография (а) и схема (б) ячейки для оценки ПД на границе мембран с раствором электролита.

рового преобразователя (АЦП) многоканального потенциометра. Конструкция ячейки (рис. 2) позволяет выполнять измерения для набора до 8 мембран.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для коммерческих мембран водопоглощение возросло при переходе от Nafion 212 к Aquivion 87 вследствие увеличения числа гидрофильных функциональных групп (рис. 3). При получении мембран из дисперсий Nafion 212 в различных диспергирующих жидкостях их ИОЕ не имела существенного отличия от ИОЕ исходного образца. В то же время водопоглощение мембран Nafion [ИПС–H₂O 80–20], Nafion [ДМФА] и Nafion [НМП] возросло по сравнению исходной Nafion 212 в 1.3–1.5 раз и для большинства ионных форм оказывалось наибольшим для образца, полученного из водно-спиртовой дисперсии. Для данного образца водопоглощение было соизмеримо с таковым для мембраны Aquivion 87, имеющей более высокую ИОЕ. Различие морфологии полимера в контакте с различными диспергирующими жидкостями при отливке мембран влияет на процесс формирования микроструктуры и приводит к образованию системы пор и каналов с различной степенью связанности [31, 38].

В водно-спиртовой смеси макромолекулы представляют собой сильно сольватированные частицы с высокой степенью агломерации размером около 200 нм, поэтому получаемые из них мембраны характеризуются большим распределением пор по размеру [31, 38], в результате чего их способность сорбировать воду оказывается существенно выше (количество молекул воды, приходящееся на одну сульфогруппу, превышает таковое для мембраны Aquivion 87 (табл. 2)). Применение апротонных полярных растворителей, таких как НМП и ДМФА, позволяет получить систему близкую к истинному раствору, в котором макромолекулы полимера принимают форму

Таблица 2. Количество молекул воды в мембранах, приходящееся на одну сульфогруппу ($n(\text{H}_2\text{O}/-\text{SO}_3^-)$)

Мембрана	Ионная форма			
	H ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
Aquivion 87	21.8	19.3	15.9	8.2
Nafion 212	16.9	15.2	12.0	6.2
Nafion [НМП]	22.7	21.9	15.7	8.8
Nafion [ДМФА]	22.7	20.8	17.1	9.5
Nafion [ИПС–H ₂ O 80–20]	24.4	23.3	18.7	9.0

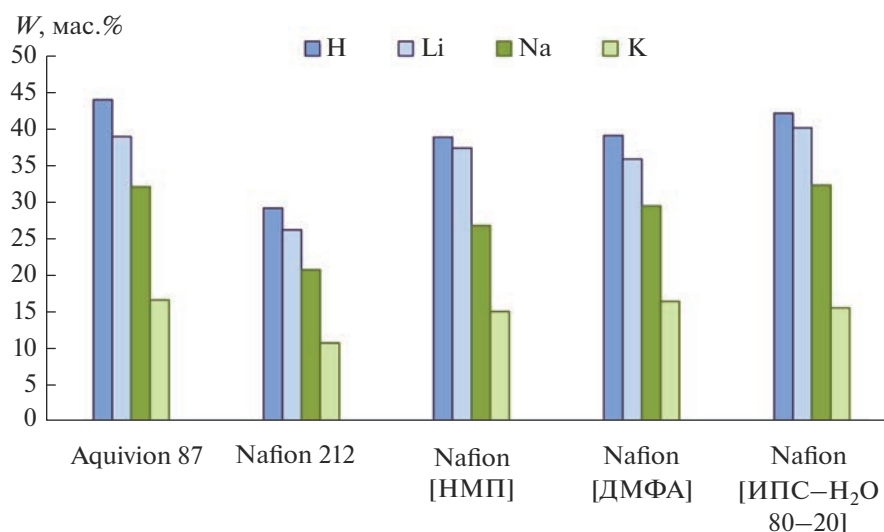


Рис. 3. Водопоглощение (в контакте с водой) мембран в различной ионной форме.

клубков размером несколько нм [31]. При удалении растворителя из такой дисперсии макромолекулы эффективно переплетаются и формируются мембраны с более разветвленной и однородной системой пор и каналов.

Водопоглощение мембран в различных ионных формах возрастало с уменьшением кристаллографического радиуса противоиона и увеличением энергии гидратации в ряду $K^+ \ll Na^+ < Li^+ < H^+$ [23] (рис. 3). Вероятно, возрастание степени гидратации ионов, участвующих в формировании двойного электрического слоя вблизи сульфогрупп, приводило к расширению пор и поступлению большего количества свободной воды. При этом водопоглощение мембран в K^+ форме было существенно ниже, чем в других ионных формах, и практически не отличалось для всех образцов, полученных отливкой из различных дисперсий Nafion 212.

Перенос катионов через перфторсульфополимерные мембраны осуществляется вдоль стенок пор в пределах двойного электрического слоя, сформированного сульфогруппами и противоионами [41]. Росту ионной проводимости может способствовать повышение концентрации противоионов (ИОЕ мембраны), их подвижности, а также количества воды в мембране. Увеличение ИОЕ мембран при переходе от Nafion 212 к Aquivion 87 приводит к росту проводимости для всех противоионов (рис. 4). Повышение подвижности противоионов возможно за счет оптимизации микроструктуры мембран и улучшения связанности системы пор и каналов. Скорость определяющей стадией ионного переноса в мембранах такого типа является транспорт через каналы, соединяющие поры. Увеличение количества воды в мембране способствует расширению пор и каналов и

облегчению движения противоионов. В то же время данные факторы не всегда действуют симбатно и пропорционально. Ионная проводимость мембран в различных ионных формах возрастала в ряду $K^+ < Na^+ < Li^+ \ll H^+$ (рис. 4) и для H^+ формы была существенно выше. Особенности влияния природы противоиона, равновесных характеристик и морфологии мембран на ионную проводимость связаны с различиями механизмов переноса противоионов. Транспорт протона носит облегченный характер вследствие реализации механизма Гротгуса [42]. Аналогично коэффициент самодиффузии воды через мембраны Nafion 117 в H^+ форме существенно выше, чем в форме других однозарядных противоионов [43, 44]. Движение катионов щелочных металлов сопровождается релаксацией гидратной оболочки. Уменьшение радиуса гидратированного иона в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ обуславливает рост подвижности иона в свободном растворе, но в мембране является причиной значимого снижения водопоглощения. Так для мембран в K^+ форме количество молекул воды, приходящееся на одну сульфогруппу, снижается до $n(H_2O/-SO_3^-) = 6.2-9.5$ по сравнению с $n(H_2O/-SO_3^-) = 15.2-23.2$ для мембран в Li^+ форме (табл. 2). Невысокая степень гидратации мембран в K^+ форме приводит к уменьшению размеров каналов, соединяющих поры, и снижению проводимости мембран (рис. 4). Также можно предположить, что действие электрофоретического эффекта на движение иона в мембране отличается от такового в свободном растворе. При переносе катионов вблизи сульфогрупп, закрепленных на стенках пор, уменьшение радиуса гидратированного катиона замедляет его движение, поскольку плотная часть двойного электрическо-

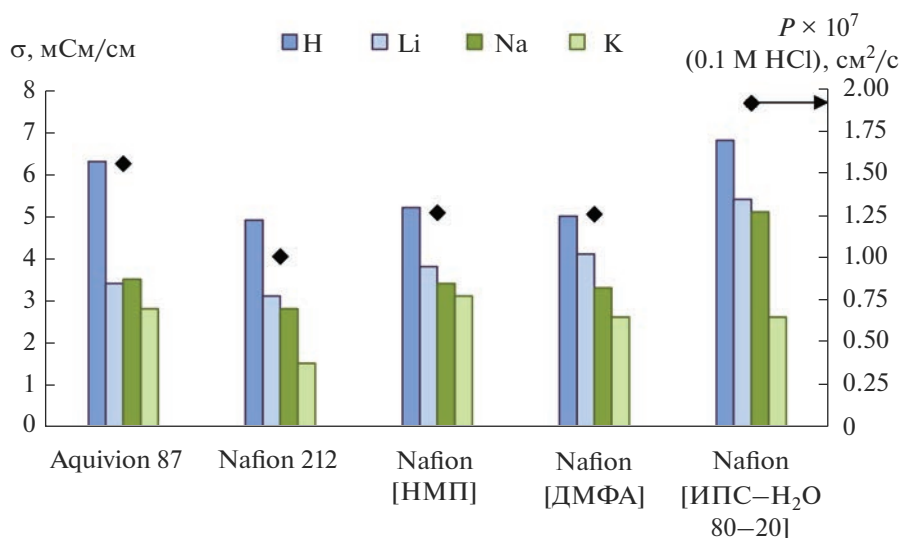


Рис. 4. Ионная проводимость (в контакте с водой при 25°C) в различной ионной форме и диффузионная проницаемость [38, 46] мембран.

го слоя становится более узкой и взаимодействие фиксированных групп с противоионами усиливается. Наблюдается аналогичный ход зависимости коэффициентов диффузии от размера иона [45].

Мембраны, полученные отливкой из дисперсий Nafion 212, характеризовались преимущественно более высокой скоростью переноса как протонов, так и катионов щелочных металлов, по сравнению с коммерческими мембранами (рис. 4). Полученные результаты хорошо согласуются с изменением водопоглощения мембран (рис. 3, табл. 2). Вместе с тем, можно отметить, что несмотря на увеличение водопоглощения мембран Nafion [НМП] и Nafion [ДМФА] по сравнению с исходной Nafion 212 в H^+ форме, их протонная проводимость значимо не изменялась. Однако рост количества сорбированной воды оказывал влияние на величину диффузионной проницаемости данных мембран. Диффузионная проницаемость через перфторсульфополимерные мембраны определяется скоростью переноса анионов, который осуществляется через электронейтральный раствор. Увеличение объема этого раствора (то есть рост количества воды) способствует возрастанию диффузионной проницаемости, что и наблюдалось для мембран, полученных из дисперсий в апротонных полярных растворителях (рис. 4). При этом как проводимость, так и диффузионная проницаемость мембраны, полученной из водно-спиртовой смеси, существенно возросла по сравнению с Nafion 212.

Величина ПД на границе мембран в различных ионных формах с растворами LiCl, NaCl и KCl, а также угол наклона зависимостей ПД от отрицательного логарифма концентрации противоио-

нов в растворе возрастали в ряду $Li^+ < Na^+ < K^+$ для всех исследуемых образцов (рис. 5). Учитывая существенное снижение водопоглощения образцов при переходе от Li^+ к K^+ форме, молярная концентрация противоиона в мембране в этом ряду увеличивается, обуславливая возрастание градиента концентраций между фазами мембраны и раствора, а, следовательно, и ПД на межфазной границе. При сопоставлении значений ПД для коммерческих мембран в одинаковых ионных формах не наблюдалось существенных отличий, т.к. их ИОЕ и водопоглощение изменялись симбатно. Величина ПД для мембран, полученных из дисперсий Nafion 212, была ниже, чем для исходной мембраны Nafion 212 из-за более высокого водопоглощения. Для мембран в H^+ форме наблюдались некоторые отличия. Величина ПД и наклон концентрационных зависимостей ПД для коммерческих мембран в H^+ форме были соизмеримы с таковыми для K^+ формы, а для мембран, полученных из дисперсий Nafion 212, оказывались существенно выше, чем для других противоионов (рис. 5). Причины высоких значений ПД на границе мембран в H^+ форме с растворами HCl могут быть связаны с особенностями механизма перехода протона из раствора в мембрану. Если рассматривать равновесие на границе мембраны с раствором электролита как равновесие реакции обмена противоионов между соответствующими фазами, то величина ПД должна быть пропорциональна разнице значений энергии активации перехода противоиона из раствора в мембрану и из мембраны в раствор. Принимая во внимание гидрофобную природу поверхности перфторсульфополимерных мембран, можно предполо-

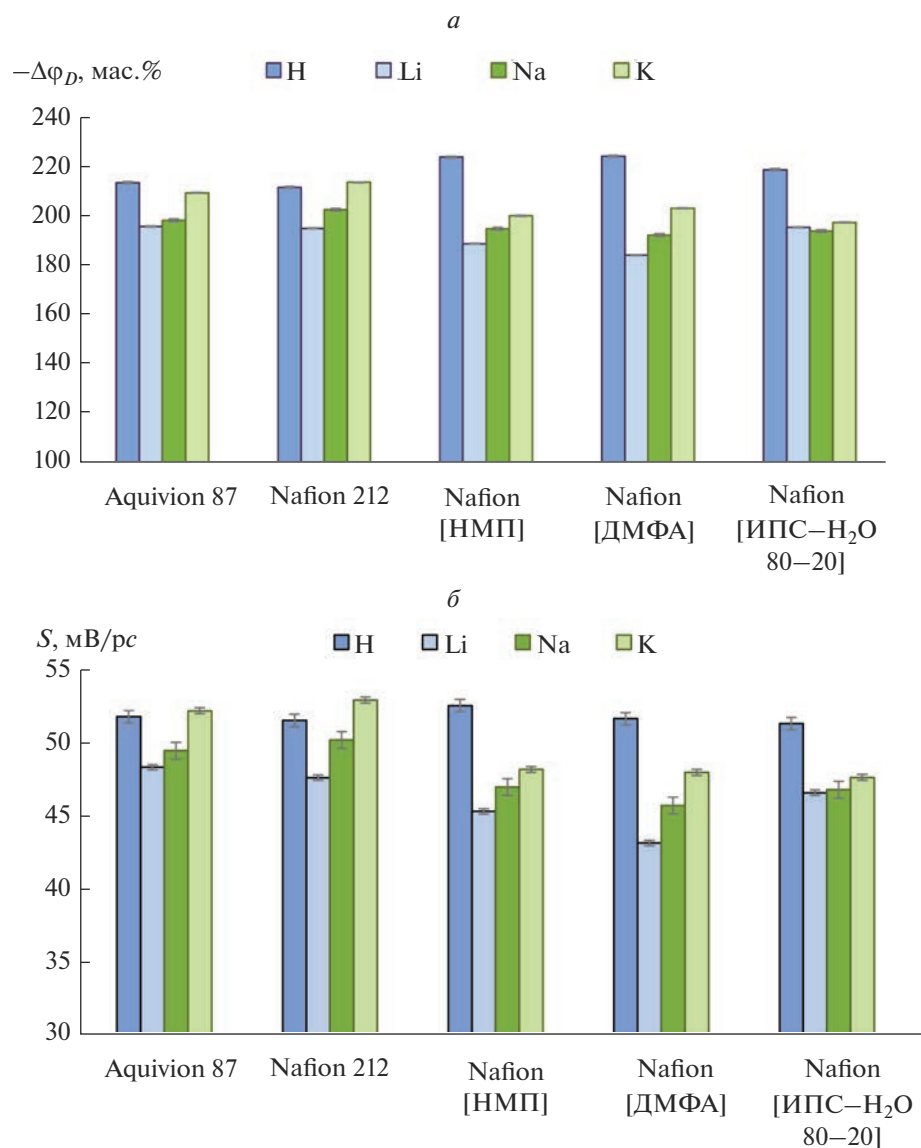


Рис. 5. Величина ПД ($\Delta\varphi_D$, мВ) при концентрации 1.0×10^{-4} М (*a*) и угол наклона (S , мВ/рс) концентрационных зависимостей ПД в диапазоне от 1.0×10^{-4} до 1.0×10^{-2} М (*б*) для мембран в различных ионных формах в водных растворах HCl, LiCl, NaCl, KCl.

жить, что между гидрофильной фазой мембраны и внешним раствором не формируется единой системы водородных связей и межфазный переход протона сопровождается перестройкой гидратной оболочки, что требует больших затрат энергии, чем для катионов щелочных металлов.

Снижение угла наклона экспериментальных концентрационных зависимостей ПД по сравнению с нернстовским свидетельствует об уменьшении селективности мембран по отношению к противоионам (рис. 5б). При несоблюдении условия идеальной селективности, предлогарифмический множитель в уравнении зависимости межфазного потенциала от концентрации противоиона должен изменяться пропорционально числу пере-

носа противоиона в мембране. При этом величина межфазного потенциала должна снижаться вследствие вклада коионов, пропорционального их числу переноса в мембране. Высокие значения угла наклона (от 51.2 ± 0.5 до 52.4 ± 0.5 мВ/рс, рис. 5б) концентрационных зависимостей ПД для всех высокогидратированных мембран в H^+ форме свидетельствует о близости чисел переноса протона к 0.9. Это хорошо согласуется с установленной высокой проводимостью мембран, свидетельствующей о высоких значениях подвижности и коэффициента диффузии протона (рис. 4). При этом для мембраны Nafion [ИПС-Н₂О 80-20] в H^+ форме, характеризующийся наибольшей диффузионной проницаемостью, наблюдается наи-

меньшее значение угла наклона по сравнению с остальными мембранами в H^+ форме. Для мембран в форме ионов щелочных металлов наибольшие значения угла наклона концентрационных зависимостей ПД были получены для образцов с наибольшей ИОЕ (Aquivion 87) и наименьшими количеством сорбированной воды и минимальной диффузионной проницаемостью (Nafion 212) (рис. 5б), вследствие снижения концентрации и чисел переноса коионов в данных образцах. Причем угол наклона для мембраны Nafion 212 в K^+ форме оказывался даже несколько выше ($52.8 \pm \pm 0.2$ мВ/рс), чем для данного образца в H^+ форме (51.4 ± 0.5 мВ/рс). По-видимому, существенное снижение количества свободной воды (табл. 2) в Nafion 212 в K^+ форме исключает коионы из фазы мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы противоиона на равновесные и транспортные свойства перфторированных сульфокатионообменных мембран с различной морфологией полимера. Исследуемыми мембранами были выбраны Aquivion E87-05S и Nafion 212, отличающиеся концентрацией функциональных групп и длиной боковой цепи макромолекул полимера. Кроме того, на основе полимера Nafion 212 были получены мембраны, микроструктура которых определялась природой диспергирующей жидкости и условиями формирования пленок методом отливки. Для получения дисперсий использовали апротонные растворители *N,N*-диметилформамид и 1-метил-2-пирролидон, а также смесь изопропилового спирта с водой в объемном соотношении 80–20. Свойства дисперсий полимера в апротонных растворителях близки к истинному раствору, что позволяет получать мембраны с более разветвленной и однородной системой пор и каналов. Высокая степень сольватации и агломерации макромолекул полимера в водно-спиртовой смеси способствовали формированию мембран с большим распределением пор по размеру.

Установлены значения водопоглощения, ионной проводимости и потенциала Доннана в системах с коммерческими и полученными мембранами в H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ ионных формах и растворами неорганических электролитов. Выявлено, что ионный перенос и селективность мембран в форме ионов щелочных металлов во многом определяются величиной ионообменной емкости и их способностью сорбировать воду. Так, снижение подвижности противоионов в мембране с уменьшением радиуса гидратированного иона в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$ обусловлено существенным снижением водопоглощения образцов при переходе от Li^+ к K^+ форме, обеспечивающем умень-

шение размеров соединяющих поры каналов. Наиболее высокая селективность к ионам щелочных металлов достигалась для мембран с наибольшей концентрацией функциональных групп (Aquivion 87) или наименьшими количеством сорбированной воды и диффузионной проницаемостью (Nafion 212), вследствие исключения коионов из фазы мембраны. Для мембран в H^+ форме наблюдались некоторые отличия. Повышенная подвижность протона, обусловленная реализацией механизма Гротгуса, обеспечивала высокие ионную проводимость и селективность (угол наклона концентрационных зависимостей потенциала Доннана был близок к нернстовскому) всех исследуемых мембран в H^+ форме. При этом значения потенциала Доннана на границе мембран в H^+ форме с растворами HCl оставались соизмеримо высокими для всех образцов, несмотря на снижение ионообменной емкости или повышение количества сорбированной воды.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алентьев А.Ю., Волков А.В., Воротынецев И.В., Максимов А.Л., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. № 5. Т. 11. С. 283. <https://doi.org/10.1134/S2517751621050024>
2. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00159>
3. Yandrasits M.A., Lindell M.J., Hamrock S.J. // Curr. Opin. Electrochem. 2019. V. 18. P. 90. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.10.012>
4. Makhsoos A., Kandidayeni M., Pollet B.G., Boulon L. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. № 41. P. 15341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.048>
5. Maiti T.K., Singh J., Dixit P., Majhi J., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. // Chemical Engineering Journal Advances. 2022. V. 12. P. 100372. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100372>
6. Falina I., Loza N., Loza S., Titskaya E., Romanyuk N. // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 227. <https://doi.org/10.3390/membranes11030227>
7. Voropaeva D.Yu., Safronova E.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. // Mendelev Commun. 2022. V. 32. № 3. P. 287. <https://doi.org/10.1016/J.MENCOM.2022.05.001>
8. Ворopaева Д.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 315. <https://doi.org/10.1134/S2517751622040102>
9. Parasuraman A., Lim T.M., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. // Electrochim. Acta. 2013. V. 101. P. 27. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2012.09.067>

10. Noh H.B., Won M.S., Shim Y.B. // Biosensors and Bioelectronics. 2014. V. 61. P. 554.
<https://doi.org/10.1016/j.BIOS.2014.06.002>
11. Yu L., Zhang Q., Yang B., Xu Q., Hu X. // Sens. Actuators B Chem. 2018. V. 259. P. 540.
<https://doi.org/10.1016/j.SNB.2017.12.103>
12. Maciak E. // Sensors. 2019. V. 19. № 3. P. 629.
<https://doi.org/10.3390/s19030629>
13. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Юрова П.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2020. Т. 10. № 4. С. 273.
<https://doi.org/10.1134/S2517751620040095>
14. Zhang G., Yang G., Shen Q., Li S., Li Z., Liao J., Jiang Z., Wang H., Zhang H., Ye W. // J. Power Sources. 2022. V. 542. P. 231740.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231740>
15. Okada T., Möller-Holst S., Gorseth O., Kjølstrup S. // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 442. № 1–2. P. 137.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(97\)00499-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(97)00499-3)
16. Tai C.C., Chen C.L., Liu C.W. // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. V. 42. № 7. P. 3981.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.047>
17. Yan W.M., Chu H.S., Liu Y.L., Chen F., Jang J.H. // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. V. 36. № 9. P. 5435.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.158>
18. Апель П.Ю., Велizarов С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 81.
19. Vijayakumar M., Bhuvaneshwari M.S., Nachimuthu P., Schwenzer B., Kim S., Yang Z., Liu Z., Graff G.L., Thevuthasan S., Hu J. // J. Membr. Sci. 2011. V. 366. № 1–2. P. 325.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.018>
20. Vijayakumar M., Burton S.D., Huang C., Li L., Yang Z., Graff G.L., Liu J., Hu J., Skyllas-Kazacos M. // J. Power Sources. 2010. V. 95. № 22. P. 709.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.008>
21. Crothers A.R., Radke C.J., Weber A.Z. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 51. P. 28262.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07360>
22. Mabuchi T., Tokumasu T. // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. № 22. P. 5922.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02318>
23. Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A. // Electrochim. Acta. 2016. V. 220. № 517.
<https://doi.org/10.1016/j.ELECTACTA.2016.10.096>
24. Wu L., Luo T., Yang X., Zhao H., Wang X., Zhang Z. // Sep. Purif. Technol. 2023. V. 316. P. 123816.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123816>
25. Le X.T. // J. Membr. Sci. 2012. V. 397–398. P. 66.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.01.011>
26. Curtin D.E., Lousenberg R.D., Henry T.J., Tangeman P.C., Tisack M.E. // J. Power Sources. 2004. V. 131. P. 41.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304000175>
27. Паршина А.В., Рыжкова Е.А., Сафронова Е.Ю., Сафронов Д.В., Лысова А.А., Бобрешиова О.В., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 304.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115100175>
28. Subianto S., Pica M., Casciola M., Cojocaru P., Merlo L., Hards G., Jones D.J. // J. Power Sources. 2013. V. 233. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.121>
29. Yue M., Jemei S., Zerhouni N., Gouriveau R. // Renew. Energ. 2021. V. 179. P. 2277.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.08.045>
30. Moore R.B., Martin C.R. // Anal. Chem. 1986. V. 58. P. 2569.
<https://doi.org/10.1021/ac00125a046>
31. Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orler B., Johnston C., Kim Y.S. // ACS Macro Lett. 2012. V. 1. P. 1403.
<https://doi.org/10.1021/mz3005204>
32. Loppinet B., Gebel G., Williams C.E. // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 1884.
<https://doi.org/10.1021/jp9623047>
33. Berlinger S.A., Dudas 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.
<https://doi.org/10.1021/acsapm.0c01076>
34. Collette F.M., Thominette F., Mendil-Jakani H., Gebel G. // J. Memb. Sci. 2013. V. 435. P. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.002>
35. Tarokh A., Karan K., Ponnuram S., Atomistic M.D. // Macromolecules. 2020. V. 53. № 1. P. 288.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01663>
36. Lin H.-L., Yu T.L., Huang C.-H., Lin T.-L. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2005. V. 43. P. 3044.
<https://doi.org/10.1002/polb.20599>
37. Kim Y.S., Welch C.F., Hjelm R.P., Mack N.H., Labouriau A., Orler E.B. // Macromolecules. 2015. V. 48. P. 2161.
<https://doi.org/10.1021/ma502538k>
38. Safronova E.Yu., Voropaeva D.Yu., Safronov D.V., Stretton N., Parshina A.V., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes. 2023. V. 13. № 1. P. 13.
<https://doi.org/10.3390/MEMBRANES13010013>
39. Skulimowska A., Dupont M., Zaton M., Sunde S., Merlo L., Jones D.J., Rozière J. // Int. J. Hydrogen energy. 2014. V. 39. P. 6307.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.082>
40. Parshina A., Kolganova T., Safronova E., Osipov A., Lapshina E., Yelnikova A., Bobreshova O., Yaroslavl'tsev A. // Membranes. 2019. V. 9. № 11. P. 142.
<https://doi.org/10.3390/membranes9110142>
41. Stenina I.A., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes. 2021. V. 11. № 3. P. 198.
<https://doi.org/10.3390/membranes11030198>
42. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 241.
<https://doi.org/10.1134/S0020168517030104>
43. Suresh G., Scindia Y., Pandey A., Goswami A. // J. Memb. Sci. 2005. V. 250. № 1–2. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.10.013>
44. Agmon N. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244. № 5–6. P. 456.
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00905-J](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00905-J)
45. Legras M., Hirata Y., Nguyen Q.T., Langevin D., Métyer M. // 2002. V. 147. № 1–3. P. 351.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00608-2](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00608-2)
46. Сафронова Е.Ю., Осипов А.К., Ярославцев А.Б. // Мембраны и Мембранные Технологии. 2018. Т. 8. № 1. С. 34. (Safronova E.Yu., Osipov A.K., Yaroslavl'tsev A.B. // Pet Chem. 2018. V. 58. № 2. P. 130.)
<https://doi.org/10.1134/S0965544118020044>

On the Influence of Counter-Ion Nature on Properties of Perfluorosulfonic Acid Membranes with Long and Short Side Chain

A. V. Parshina^{1, *}, E. Yu. Safronova², A. S. Yelnikova¹, N. Stretton², and O. V. Bobreshova¹

¹*Voronezh State University, Voronezh, 394006 Russia*

²*Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: parshina_ann@mail.ru*

In this work, the study of water uptake, ionic conductivity, and Donnan potential in systems with perfluorosulfonic acid membranes in H^+ , Li^+ , Na^+ , and K^+ forms and solutions of inorganic electrolytes is presented. The properties of the commercial Aquivion E87-05S and Nafion 212 membranes, as well as the membranes prepared from the dispersions of Nafion 212 in the solvents of different nature (*N,N*-dimethylformamide, 1-methyl-2-pyrrolidone, isopropyl alcohol–water mixtures in volume ratio of 80–20) were investigated. The influence of the number of functional groups, the length of the side chains of the polymer macromolecules, and the polymer morphology in the membranes on their equilibrium and transport properties depending on the counter-ion nature was revealed. The effect of the relaxation and electrophoretic factors on the alkali metal ion transfer through the system of pores and channels of the perfluorosulfonic acid membranes was discussed. The slope of the concentration dependencies of the Donnan potential for all highly hydrated membranes in the H^+ form was close to the Nernstian one, while the selectivity to the alkali metal ions increased for the membranes with the highest ion-exchange capacity or the lowest amount of sorbed water and diffusion permeability due to the exclusion of the co-ions from the membrane phase.

Keywords: perfluorosulfonic acid polymer, Nafion, Aquivion, ionic conductivity, Donnan potential