

ЭНТАЛЬПИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИТИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ NAFION С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ СПИРТОВ И ПОЛЯРНЫМИ АПРОТОННЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

© 2024 г. С. Д. Чернюк^{1, 2, *}, А. П. Сафронов^{1, 3, *}, О. В. Бушкова²

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620020 Екатеринбург, пр. Мира, 19, Россия

²Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620049 Екатеринбург, Первомайская ул., 91, Россия

³Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук
620016 Екатеринбург, Амундсена ул., 106, Россия

*e-mail: univerekb@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.24

После доработки 09.09.24

Принята к публикации 28.10.24

Исследована степень набухания литиевой формы полиперфторсульфоновой мембраны Nafion в спиртах (этанол, 2-пропанол), водно-спиртовых смесях и в высокополярных апротонных растворителях (N, N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП)), а также термодинамика взаимодействия мембраны с растворителями методом микрокалориметрии. Показано, что значения равновесной степени набухания мембраны коррелируют с донорным числом растворителя, а также со значениями энтальпии набухания полимера. Энтальпия набухания мембраны во всех исследованных растворителях отрицательна, что указывает на сольватацию полимера. Более подробно изучены концентрационные зависимости энтальпии набухания и смещения в ДМФА и НМП. Отрицательные значения энтальпии набухания полимера во всем концентрационном диапазоне растворителей указывают на хорошую термодинамическую совместимость мембраны с растворителем и преимущество применения данных растворителей для получения дисперсий Nafion за счет их высокого сольватирующего действия.

Ключевые слова: полиперфторсульфоновая мембрана Nafion, калориметрия, степень набухания, энтальпия набухания

DOI: 10.31857/S2218117224050047, **EDN:** MYDSPU

ВВЕДЕНИЕ

Полиперфторсульфоновые мембраны семейства Nafion (Du Pont, США) на сегодняшний день являются стандартом протонообменных мембран благодаря уникальному сочетанию химической устойчивости и высокой ионной проводимости. Кислотная форма мембран является основным компонентом при производстве водородных и метанольных топливных элементов [1–4], ванадиевых окислительно-восстановительных батарей [5–7], используется в органическом синтезе [8, 9], при производстве сенсоров и устройств с памятью формы [10, 11]. Солевые формы мембран в основном используются в хлор-щелочном производстве [12–15] с целью переноса ионов Na^+

между полуэлементами в агрессивной среде электролизеров при повышенной температуре и протекающем электрическом токе. Замена протона на Li^+ позволяет использовать солевые формы мембран в литий-ионных аккумуляторах [16, 17]. В таких системах мембрана, пластифицированная смесью высококипящих малолетучих растворителей, играет роль электролита и сепаратора. Отсутствие жидкого электролита делает электрохимическую систему пожаро- и взрывобезопасной.

Традиционно коммерческие мембраны Nafion получают путем экструзии из расплава полимерного прекурсора, содержащего сульфонилфторидные группы ($-\text{SO}_2\text{F}$) с последующим переводом в солевую и протонированную формы, либо

методом полива из водно-спиртовой дисперсии. Коммерческая дисперсия иономера активно используется при изготовлении композитных протонообменных мембран с функциональными частицами ZrO_2 , TiO_2 и SiO_2 в топливных элементах [18–20], а также в качестве связующего для нанесения слоя катализатора на катод [21, 22]. При разработке литий-ионных источников дисперсии Nafion используются в качестве связующего электродной массы [23, 24] и твердых электролитов [25]. В отличие от поливинилиденфторида и его сополимеров (ПВДФ), использование литированного Nafion повышает удельную емкость и стабильность кремниевых анодов при циклировании [26–28]. При производстве литий-серных батарей использование Nafion в качестве связующего для катода [29–31], а также тонкого покрытия анода [32] и сепаратора [33], улучшает характеристики ячеек, в основном благодаря устранению так называемого челночного эффекта проникновения частиц Li_2S_x в объем электролита.

В качестве растворителя для приготовления дисперсии Нафiona обычно используются водные растворы низших спиртов – 1-пропанол, 2-пропанол и этанол концентрацией 40–50 мас. %. В работе [34] показано, что концентрация водного раствора 1-пропанола влияет на силу взаимодействия агрегатов дисперсии и их объединения при формировании мембраны. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и спектроскопии ЯМР ^{19}F установлены три типа морфологии частиц Na-Nafion в дисперсии [35]: цилиндрические плотные частицы в глицерине и этиленгликоле (i); высоконабухшие крупные частицы диаметром более 200 нм в смеси 2-пропанол/вода (ii); макромолекулы конформации случайного клубка в N-метил-2-пирролидоне (iii). В работе [36] показано, что различная морфология литированной формы Nafion в дисперсии N,N-диметилформамида, N-метил-2-пирролидона и смеси 2-пропанола с водой определяет механические и транспортные свойства мембран. Образцы, полученные из дисперсий в апротонных растворителях, имели наибольшую прочность и жесткость.

Природа диспергирующей жидкости влияет на конформацию полимерной цепи в растворе, которая для гибкоцепного полимера варьируется от глобулы в термодинамически “плохом” растворителе до набухшего клубка в термодинамически “хорошем” растворителе. Это определяет конечное распределение полимера при формировании мембран, каталитических и электродных масс в химических источниках тока. Целью данной работы являлось изучение теплового эффекта процесса набухания литированной формы Nafion в водно-спиртовых растворах и полярных апротонных растворителях методом изотермической микрокалориметрии. По данным концентрационной зависимости тепловых

эффектов набухания полимера и энтальпии смешения была проведена сравнительная оценка термодинамической совместимости между солевой формой мембраны Li-Nafion и растворителями различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлась коммерческая экструзионная мембрана Nafion 115 (Du Pont, США) толщиной 125 мкм. Очистка мембраны осуществлялась путем выдержки образцов шириной 5 см в 5 мас. % водном растворе H_2O_2 (ос.ч., ТУ 2611-003-57856778-2004) при 60–65°C в течение 40 минут при постоянном перемешивании. По окончании обработки образцы промывались дистиллированной водой. Протонирование проводилось выдержкой образцов в 0.1 н водном растворе HCl (ос.ч., Общество с ограниченной ответственностью “Сигма Тек”) при 60–65°C в течение 30 минут с последующей пятикратной выдержкой в дистиллированной воде в течение 30 минут. Замена протона на ион Li^+ в подготовленных образцах осуществлялось путем выдержки мембран в 2.0 н водном растворе LiOH (ч., ТУ 6-09-3763-85) при 60–80°C в течение 2 часов и постоянном перемешивании. В конце процедуры литирования мембраны были трижды промыты дистиллированной водой и дополнительно трижды выдержаны в воде при 60–80°C в течение 30 минут. Сушка мембран осуществлялась путем нагрева в шкафу при 60°C в течение 2 часов с последующей выдержкой над P_2O_5 в течение 14 дней.

Поглощение растворителя

Равновесную степень набухания ($\alpha_{\text{равн}}$) мембран Li-Nafion определяли гравиметрическим методом путем выдержки образцов в избытке растворителя при 25°C до постоянной массы в трех параллелях. Были взяты полярные апротонные растворители: N,N-диметилформамид (ДМФА, ос.ч., закрытое акционерное общество “Экос-1”) и N-метил-2-пирролидон (НМП, ос.ч., закрытое акционерное общество “Экос-1”), а также этанол (х.ч., общество с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив”) и 2-пропанол (х.ч., общество с ограниченной ответственностью “Компонент-Реактив”). Согласно данным производителя, исходное содержание воды в ДМФА и НМП составляло не более 0.05 мас. %, в этаноле 4 мас. % и в 2-пропанол 1 мас. %. Специального обезвоживания (абсолютизации) растворителей не проводили, учитывая то, что практическое использование для получения мембран Nafion этого не предусматривает. Водные растворы этанола и 2-пропанола были приготовлены в диапазоне концентраций $\omega_{\text{ROH}} = 0–100$ мас. %.

Микрокалориметрия

Калориметрические измерения энтальпии набухания мембран проводились при 25°C с использованием изотермического микрокалориметра Кальве ДАК-1-1 (Черноголовка, Россия) с объемом кювет 10 мл и чувствительностью 10^{-6} Дж/с. Навески мембран Li-Nafion (0.03–0.05 г) помещались в стеклянные ампулы емкостью 0.5 мл и высушивались до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°C. Далее ампулы помещали в калориметрические кюветы с растворителем и термостатировали до установления теплового равновесия. Затем ампулы разбивали о дно кюветы и регистрировали тепловой эффект процесса набухания. Значения энтальпии набухания в диапазоне от 0.05 до 1 Дж измерялись с точностью 5%, значения энтальпии набухания в диапазоне 0.005–0.05 Дж — с точностью 10%. Для приготовления образцов с различным массовым содержанием полимера в ампулы с высушенными образцами при помощи шприца вводилось необходимое количество растворителя. Таким образом полученная система представляла ограниченно набухший образец Li-Nafion.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Способность мембраны поглощать молекулы растворителя определяется целым набором физико-химических свойств в системе. В табл. 1 представлены значения равновесной степени набухания и энтальпии набухания образцов Li-Nafion в растворителях, используемых при приготовлении мембран, в сопоставлении с рядом молекулярных параметров растворителей. В качестве таких параметров в литературе наиболее широко используют: молярный объем (V_m); диэлектрическую проницаемость (ϵ) и дипольный момент (μ) молекул растворителя; параметр растворимости Гильдебранда (δ), представляющий собой квадратный корень из плотности энергии когезии; донорное число Гутмана (DN), связанное со способностью молекул сольватировать катионы.

Так, при рассмотрении набухания H-Nafion в ряде растворителей, Йео [37] установил корреляцию

между поглощением растворителя и его параметром растворимости δ . В результате были определены параметры растворимости самой мембраны Nafion: $\delta_1 = 9.7$ (кал/см³)^{1/2} для основной цепи политетрафторэтилена и $\delta_2 = 17.3$ (кал/см³)^{1/2} для боковых цепей перфторированного простого эфира, содержащего гидрофильную сульфогруппу на конце. Чем ближе значения параметров для полимера и растворителя, тем лучше взаимодействие в системе. Также была обнаружена зависимость между степенью набухания Li-Nafion и донорным числом [38]. Авторы [39] попытались объединить значения донорного числа, параметра растворимости и диэлектрической проницаемости по выборке из 20 растворителей для расчета степени набухания Li-Nafion. Коэффициент корреляции (R^2) с экспериментальными значениями степени набухания составил 0.836:

$$\alpha(\%) = 0.05341 \left(\frac{(DN)^3 \epsilon^{1/2}}{\delta} \right)^{0.9452}.$$

Как видно из данных табл. 1 мембрана на основе Li-Nafion в процессе набухания поглощает достаточно большое количество растворителя: от 35% (вода) до 137% (НМП). Это свидетельствует о протекании процессов сольватации макромолекулярных и надмолекулярных структур в составе мембраны Li-Nafion. В качестве термодинамической характеристики процесса сольватации в табл. 1 приведены экспериментально измеренные значения энтальпии набухания мембраны Li-Nafion в рассматриваемых жидкостях. Во всех случаях энтальпия набухания отрицательна, что отвечает выделению тепла и свидетельствует об энергетическом выигрыше при сольватации мембраны. Наибольшее по абсолютной величине значение энтальпии набухания наблюдается в случае НМП (–65.0 Дж/г), наименьшее — в случае воды (–8.9 Дж/г), что коррелирует со степенью набухания мембраны в НМП и воде. В целом корреляция между степенью набухания и энтальпией набухания проявляется для всех растворителей, за исключением этанола. Это может быть связано с присутствием воды в его составе, поскольку этанол не был абсолютизирован и использовался 96% азеотроп.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей, равновесная степень набухания и энтальпия набухания сухих образцов мембраны Li-Nafion при 25°C

Растворитель	V_m , см ³ /моль	ϵ	μ , Д	δ , (кал/см ³) ^{1/2}	DN, ккал/моль	$\Delta H_{\text{наб}}$, Дж/г	$\alpha_{\text{равн}}$ (%)
НМП	96.4	32.2	12.26	11.54	27.3	–65.0	137
ДМФА	77.4	36.7	3.86	11.78	26.6	–57.8	115
этанол	58.4	24.5	1.69	12.70	19.2	–34.1	133
2-пропанол	76.5	21.1	1.66	11.59	21.1	–30.1	49
вода	18.0	81.0	1.82	23.42	18.0	–8.9	35

При сопоставлении молекулярных параметров растворителей с величинами степени и энтальпии набухания (табл. 1) видно, что отсутствует корреляция последних со значениями ϵ , μ , δ . Наиболее отчетливо это видно в сравнении с данными для воды. Вода характеризуется высокими значениями ϵ , μ , δ , но наименьшими значениями степени и энтальпии набухания (по модулю) в рассмотренной выборке.

Наилучшая корреляция наблюдается со значениями донорного числа растворителей (за исключением этанола), как это видно на рис. 1. С ростом донорного числа растворителя (кроме этанола) закономерно увеличивается его поглощение мембраной (рис. 1 (а)), а также абсолютное значение энтальпии набухания (рис. 1 (б)).

Макромолекулярная цепь Nafion содержит набор функциональных групп различной химической природы [40]: фторированный углеводородный скелет ($-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$), атомы кислорода в составе простых эфирных связей ($-\text{O}-$), сульфогруппы, присутствующие либо в Н-форме ($-\text{SO}_3\text{H}$), либо в солевой форме. В случае солевой формы, в частности Li-Nafion, также присутствуют и катионы металла (в данном случае Li^+), выступающие противоионами полиэлектролитной цепи. Все эти функциональные группы участвуют в различных типах межмолекулярного взаимодействия с молекулами растворителя и дают определенный вклад в сольватацию. Все перечисленные группы способны участвовать как в неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, так и в специфических электронно-донорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействиях. Параметры ϵ , μ , δ для растворителей, приведенные в табл. 1, в большей мере характеризуют возможности неспецифических ван-дер-ваальсовых взаимодействий с участием молекул растворителей. В этой связи отсутствие корреляции степени и энтальпии набухания

со значениями ϵ , μ , δ , по-видимому, свидетельствует о том, что неспецифические взаимодействия не обеспечивают эффективной сольватации цепей Li-Nafion. В то же время наличие корреляции с донорным числом растворителя указывает на определяющий вклад ЭДА взаимодействий в сольватацию. При этом, учитывая, что молекулы растворителя являются донорами электронной пары, макромолекулы Li-Nafion должны выступать ее акцепторами. Среди перечисленных функциональных групп Li-Nafion лишь катионы Li^+ являются акцепторами электронов, в то время как $-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_3$, $-\text{O}-$, $-\text{SO}_3^-$ проявляют электронно-донорные свойства. На основании этого можно заключить, что степень сольватации Li-Nafion исследованными растворителями обусловлена в основном ЭДА взаимодействием катионов Li^+ в качестве акцепторов электронной пары с молекулами растворителей в качестве доноров электронных пар.

Стоит отметить, что этанол “выпадает” из представленных на рис. 1 закономерностей. Как уже было отмечено выше, это может быть связано с присутствием воды в его составе, поскольку этанол не был абсолютизирован и использовался его 96% азеотроп. В НМП и ДМФА вода присутствовала лишь в следовых количествах и ее влиянием, по-видимому, можно пренебречь. В то же время наличие воды в этаноле может существенно сказаться на термодинамических характеристиках набухания Li-Nafion. Это используется на практике, поскольку именно водно-спиртовые смеси наиболее часто используются для получения дисперсий полимера. Представляло интерес оценить влияние содержания воды на набухание мембраны Li-Nafion в спиртах.

На рис. 2 представлена зависимость равновесной степени набухания мембраны Li-Nafion от массовой доли этанола и 2-пропанола в водном растворе. Там же для сравнения приведены

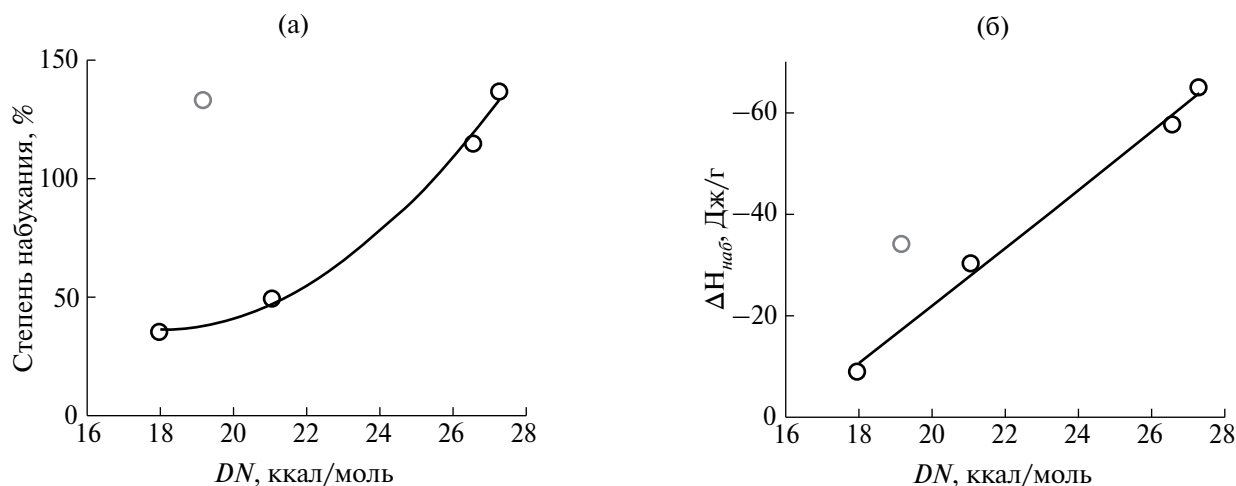


Рис. 1. Зависимость степени набухания (а) и энтальпии набухания (б) от значений донорного числа растворителей.

значения степени набухания в НМП и ДМФА. Видно, что мембрана Li-Nafion набухает в водно-спиртовых растворах лучше, чем в индивидуальных растворителях. Вид зависимости степени набухания Li-Nafion в водном растворе этанола характеризуется увеличением поглощения вплоть до $\omega_{\text{ROH}} = 0.6$. При дальнейшем увеличении концентрации этанола степень набухания образцов практически не изменяется. В данном диапазоне ω_{ROH} концентрационная зависимость для раствора 2-пропанола характеризуется максимумом поглощения мембраной при $\omega_{\text{ROH}} = 0.4$. Дальнейшее увеличение концентрации 2-пропанола в водном растворе приводит к снижению степени набухания Li-Nafion, в отличие от раствора этанола в воде.

Зависимость энтальпии набухания полностью высушенного Li-Nafion от массовой концентрации рассмотренных спиртов в их водных растворах представлена на рис. 3, где также для сравнения приведены значения энтальпии набухания в НМП и ДМФА. Значения энтальпии набухания отрицательны во всем концентрационном диапазоне растворов спиртов. Тепловой эффект при набухании полимера в индивидуальных спиртах выше для этанола, что соотносится с большим значением степени набухания в сравнении с 2-пропанолом. Вид зависимости для 2-пропанола характеризуется ростом абсолютного значения энтальпии набухания при увеличении содержания 2-пропанола до его концентрации в растворе $\omega_{\text{ROH}} = 0.3$ – 0.5 при которой степень набухания мембраны принимает максимальные значения. При дальнейшем увеличении концентрации 2-пропанола энтальпия набухания Li-Nafion не изменяется в пределах экспериментальной погрешности и находится на уровне энтальпии набухания в индивидуальном 2-пропанол.

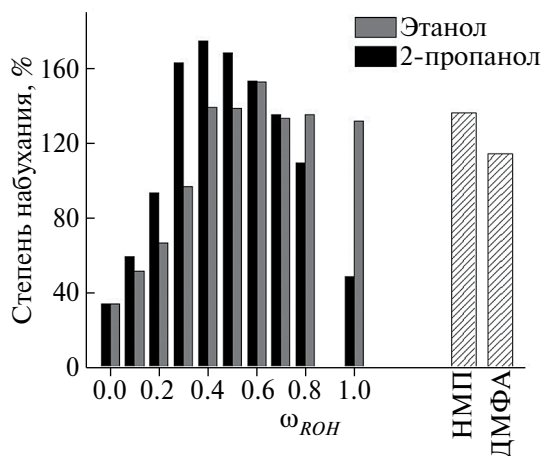


Рис. 2. Степень набухания образцов Li-Nafion в водных растворах этанола и 2-пропанола различной концентрации при 25°C.

Для водного раствора этанола вид концентрационной зависимости носит немонотонный характер. В области разбавленных растворов происходит рост теплового эффекта набухания вплоть до $\omega_{\text{ROH}} = 0.3$. Далее наблюдается уменьшение абсолютного значения энтальпии набухания с минимумом при $\omega_{\text{ROH}} = 0.5$, после которого происходит рост значений вплоть до индивидуального спирта. Такое уменьшение теплового эффекта набухания Li-Nafion не соответствует максимальным значениям степени набухания образцов в данном диапазоне.

Таким образом, данные, представленные на рис. 2, 3 показывают, что наличие воды в составе спирта действительно может являться причиной отсутствия корреляции степени набухания и энтальпии набухания Li-Nafion со значением донорного числа этанола, как было отмечено при обсуждении рис. 1.

Рост степени набухания Li-Nafion в водных растворах спиртов по сравнению с индивидуальными растворителями может быть связан с изменением пространственной сетки водородных связей между молекулами компонентов раствора. Большинство молекул воды образуют водородные связи друг с другом. При добавлении спирта такая связанная сетка нарушается, поскольку происходит сольватация молекул спирта. По мере увеличения концентрации спирта размер агрегатов воды уменьшается [41]. С другой стороны, присутствие воды способствует самоассоциации молекул спирта. В работе [42] по данным масс-спектропии водно-спиртовых кластеров, выделенных из капель жидкости, показано, что наибольшее число ассоциатов этанола достигается при $\omega_{\text{ROH}} = 0.4$ – 0.5 . Самоассоциация этанола в водном растворе обусловлена ухудшением термодинамического сродства этанола к воде. При этом тенденция к сегрегации способствует вытеснению молекул

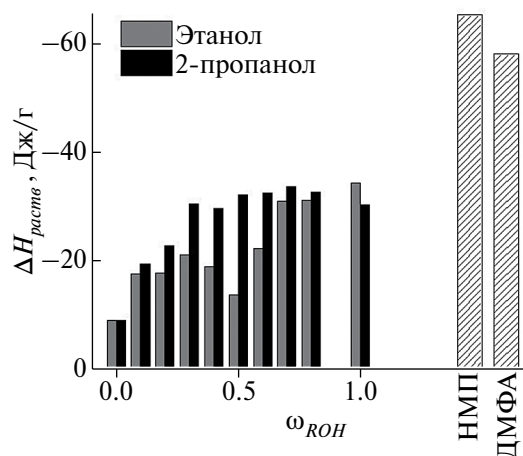


Рис. 3. Энтальпия набухания сухих образцов Li-Nafion в водных растворах этанола и 2-пропанола различной концентрации при 25°C.

этанола из водного раствора в фазу мембраны Li-Nafion, что обуславливает рост ее степени набухания. С другой стороны, самоассоциация спирта снижает тепловой эффект парного взаимодействия со звеньями цепи Нафiona, поскольку существенная часть групп -ОН образует водородные связи внутри кластера самоассоциации. Вероятно, поэтому и наблюдается одновременный рост степени набухания мембраны и снижение теплового эффекта процесса в диапазоне содержания этанола = 0.3–0.6. По мере дальнейшего увеличения концентрации этанола размер и число ассоциатов спирта уменьшается и абсолютные значения энтальпии набухания увеличиваются.

Формирование кластерных структур в смесях вода–2-пропанол аналогично наблюдаемому в смесях вода–этанол [42]. Однако собственная структура воды разрушается при более низких концентрациях спирта по сравнению со смесью вода–этанол. Вероятно, что в связи со смещением в область малых концентраций спирта эффект влияния на степень и энтальпию набухания не так выражен, как в случае этанола.

Среди растворителей, представленных в табл. 1, наибольшими значениями степени набухания и энтальпии набухания Li-Nafion характеризуются растворители с высокими значениями донорного числа – ДМФА и НМП. Согласно этим данным именно при взаимодействии Li-Nafion с данными растворителями следует ожидать наилучшей сольватации полимерных цепей, что необходимо для обеспечения однородности получаемых мембран. Несмотря на то что водно-спиртовые смеси также обеспечивают набухание Li-Nafion сопоставимое с набуханием в ДМФА и НМП (рис. 2), все же энтальпия набухания в водно-спиртовых смесях существенно меньше по абсолютной величине. Это свидетельствует о том, что при использовании ДМФА и НМП достигается более полная сольватация макромолекул и надмолекулярных структур Li-Nafion. Несмотря на высокие значения температуры кипения ДМФА (153°C) и НМП (202°C), отлив мембран и получение композитных паст из данных растворителей позволяет добиться более равномерного распределения макромолекул в конформациях, близких к случайным клубкам. При высушивании мембран из этих сред состав жидкой фазы не меняется в процессе высушивания, как в случае водно-спиртовых систем.

В этой связи рассмотрим энтальпию взаимодействия Li-Nafion с донорными растворителями более подробно с учетом зависимости энтальпии смешения от содержания растворителя в системе, что принципиально важно для термодинамического описания процесса удаления растворителя в ходе высушивания мембраны при ее отливке.

Концентрационные зависимости энтальпии набухания образцов Li-Nafion в ДМФА и НМП представлены на рис. 4. По оси абсцисс отложена концентрация Li-Nafion в мембране, содержащей некоторое количество предварительно введенного растворителя. Нижняя граница рассматриваемого диапазона концентрации обусловлена минимальным значением массовой доли полимера при достижении равновесной степени набухания Li-Nafion:

$$\omega_{2,\text{мин}} = \frac{1}{\alpha_{\text{равн}} + 1}$$

Для апротонных растворителей концентрационная зависимость начинается от 40 мас. % полимера. Верхняя граница концентрационного диапазона во всех случаях отвечает индивидуальному полимеру (100 мас. %).

По оси ординат на рис. 4 отложена величина энтальпии набухания частично набухшей мембраны при помещении в избыток растворителя.

Для всех растворителей энтальпия набухания принимает отрицательные значения во всем концентрационном диапазоне. В области концентраций 70–80 мас. % абсолютные значения энтальпии набухания резко увеличиваются. Такое изменение характера зависимости, проявляющееся в области концентрированных растворов полимеров, обусловлено вкладом стеклообразного состояния в энтальпию набухания, как это было показано для протонированной мембраны Naфion при взаимодействии с водой [43]. При содержании полимера 100 мас. % кривые пересекают ось ординат в точке, соответствующей энтальпии набухания высушенных образцов Li-Nafion. Значения в данных точках представлены в табл. 1.

По данным рис. 4 при помощи термодинамического цикла Тагер-Домбек [44] была рассчитана

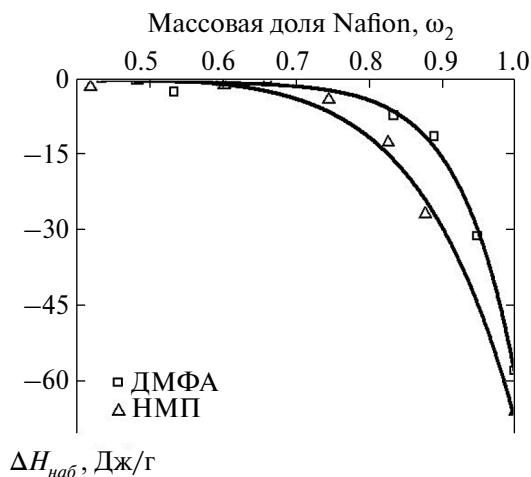


Рис. 4. Энтальпия набухания частично набухших образцов Li-Nafion при 25°C в ДМФА и НМП.

энтальпия смешения полимера с растворителем в данном концентрационном диапазоне по уравнению

$$\Delta h^m = \omega_2 (\Delta H_{\text{наб}}(\omega_2 = 1) - \Delta H_{\text{наб}}(\omega_2)).$$

Полученные зависимости представлены на рис. 5. Значения энтальпии смешения для рассмотренных растворителей принимают отрицательные значения во всем концентрационном диапазоне. Это говорит об энергетическом выигрыше при взаимодействии ДМФА и НМП во всем диапазоне степени набухания мембраны Li-Nafion. Вид зависимостей имеет куполообразную форму с максимумом в области концентраций полимера 70–80 мас. %.

Следует отметить, что вид концентрационных зависимостей энтальпии набухания (рис. 4) и энтальпии смешения (рис. 5) в системах Li-Nafion с ДМФА и НМП типичен для процесса взаимодействия с растворителями полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии. В этом случае интегральная энтальпия набухания или смешения представляет собой сумму вклада, обусловленного образованием молекулярных контактов звеньев полимера и молекул растворителя и вклада разрушения неравновесной структуры стекла в процессе пластификации ее растворителем [45]. Детальное разделение этих вкладов на основе термодинамического моделирования выходит за рамки данной работы, в которой мы ограничиваемся рассмотрением интегрального эффекта сольватации вне зависимости от того, каким конкретно механизмом он был обусловлен.

Из анализа зависимостей, представленных на рис. 5, следует, что при высушивании мембраны Li-Nafion из дисперсии в процессе формирования, по мере удаления растворителя сольватация усиливается вплоть до диапазона концентрации полимера 70–80 мас. %. Это связано с тем, что молекулы растворителя, присутствующие в растворе, по-разному взаимодействуют с полимерными макромолекулами Li-Nafion. Можно выделить ближнюю координационную сферу вблизи макромолекул, в которой взаимодействие более сильное и дальнюю координационную сферу, в которой оно более слабое. В ближней координационной сфере доминируют сильные короткодействующие ЭДА-связи и сильные диполь-дипольные связи. В дальней координационной сфере, в основном, проявляется более дальнедействующее ван-дер-ваальсово взаимодействие. Обе сферы находятся в состоянии динамического равновесия, и только условно можно отнести молекулы растворителя в ближней координационной сфере к “связанному”, а молекулы в дальней координационной сфере — к “свободным”. Несмотря на условность этого деления оно широко используется в литературе [46]. Проанализируем концентрационную зависимость энтальпии смешения Li-Nafion с ДМФА и НМП, используя эту терминологию.

При высушивании первоначально удаляется “свободный” растворитель, связанный с полимером слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. За счет этого в системе повышается доля “связанного” растворителя, что эквивалентно эффективному усилению сольватации. После достижения минимума на кривых (рис. 5) начинает удаляться “связанный” растворитель, и величина энтальпии сольватации снижается до нуля, когда весь растворитель удален. В этой связи положение минимума на кривых (рис. 5) можно рассматривать как оценку величины доли “связанного” растворителя в дисперсии для отливки мембран Li-Nafion. Такая оценка дает около 15% “связанного” растворителя в случае ДМФА и около 23% “связанного” растворителя в случае НМП.

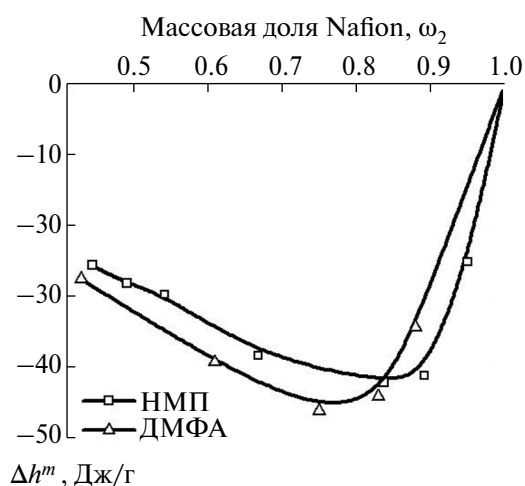


Рис. 5. Концентрационная зависимость энтальпии смешения Li-Nafion с ДМФА и НМП при 25°C.

Учитывая молярные массы ДМФА (73 г/моль), НМП (90 г/моль) и звена Li-Nafion (544 г/моль) можно рассчитать ориентировочное количество молекул “связанного” растворителя в расчете на одно звено Li-Nafion. Оно составило около 1.3 для ДМФА и около 1.8 для НМП. Эти значения, в целом, согласуются с высказанным выше предположением, что взаимодействие Li-Nafion с донорными растворителями обусловлено образованием донорно-акцепторной связи с ионом Li^+ в составе полимерного звена, который координирует на себе 1–2 молекулы донорных апротонных растворителей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование степени и энтальпии набухания солевой формы мембраны Li-Nafion в полярных апротонных растворителях (N,N-диметилформамид (ДМФА), N-метил-2-пирролидон (НМП)), а также в низших спиртах (этанол, 2-пропанол), которые обычно применяются в качестве жидких сред в технологии получения данных

мембран методом отливки из дисперсии. Для всех систем наблюдается значительное (до 140 мас. %) поглощение растворителя мембраной. Показано что равновесная степень набухания мембраны в целом коррелирует с донорным числом растворителя. По мере возрастания донорного числа происходит монотонное увеличение степени набухания. Из данной тенденции выпадает лишь этанол, возможно из-за того, что представляет собой азеотроп с присутствием в составе 4% воды. Наибольшая степень набухания достигается в апротонных донорных растворителях ДМФА и НМП. Во всех системах набухание сопровождается отрицательными значениями энтальпии, что свидетельствует об энергетическом выигрыше при сольватации макромолекул и надмолекулярных структур Li-Nafion. Высоким значениям степени набухания соответствует повышение абсолютного значения энтальпии набухания и наибольшее абсолютное значение энтальпии набухания достигается при растворении Li-Nafion в ДМФА и НМП. Исследовано влияние добавки воды к спиртам во всем диапазоне их соотношения на степень и энтальпию набухания. Показано, что степень набухания в водно-спиртовых смесях возрастает по сравнению с индивидуальными компонентами и приближается к величине степени набухания в апротонных донорных растворителях. При этом, однако, энтальпия сольватации по абсолютной величине остается существенно меньше, чем в ДМФА и НМП.

В случае апротонных донорных растворителей методом термодинамического цикла определена энтальпия их смешения при различных значениях степени набухания мембраны в растворителе. Показано, что во всем концентрационном диапазоне содержания ДМФА и НМП в мембране сольватация Li-Nafion является энергетически выгодной. Максимальное абсолютное значение энтальпии набухания достигается при 70–80 мас. % полимера в мембране, что обеспечивается наиболее прочно связанными молекулами растворителя. Оценка степени сольватации для ДМФА составляет около 1.3, а для НМП – около 1.8 молекулы растворителя на звено Li-Nafion. Это указывает на вероятный механизм сольватации за счет образования донорно-акцепторной связи между молекулой растворителя в качестве донора электронов и ионом Li⁺ в качестве акцептора.

В целом показано, что апротонные донорные растворители ДМФА и НМП имеют преимущество при формировании мембран Li-Nafion методом отливки из дисперсии за счет сильной сольватации полимера.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Пер. № НИОКТР 124020600047-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pivovarov B.S. // *Polymer*. 2006. V. 47. № 11. P. 4194.
2. Kim Y.S., Lee K.S. // *Polym. Rev.* 2015. V. 55. № 2. P. 330.
3. Mathias M.F., Makharia R., Gasteiger H.A., et al. // *Electrochem. Soc. Interface*. 2005. V. 14. № 3. P. 24.
4. Ng W.W., Thiam H.S., Pang Y.L., Chong K.C., Lai S.O. // *Membranes*. 2022. V. 12. № 5. P. 506.
5. Tucker M.C., Cho K.T., Spingler F.B., Weber A.Z., Lin G.Y. // *J. Power Sources*. 2015. V. 284. P. 212.
6. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q.H. // *J. Appl. Electrochem.* 2011. V. 41. № 10. P.1137.
7. Perry M. L., Weber A.Z. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. № 1. P. 5064.
8. Chan C.K., Lai C.Y., Wang C.C. // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 8. P. 877.
9. Harmer M.A., Sun Q. // *Applied Catalysis A: General*. 2001. V. 221. № 1-2. P. 45.
10. Xie T. // *Nature*. 2010. V. 464. № 7286. P.267.
11. Zhang F., Zhang Z., Liu Y., Leng J. // *Fibers and Polymers*. 2014. V. 15. P.534.
12. Guo J.H., Sun W.Y. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. V. 275. P. 119154.
13. Millet P. *Handbook of Membrane Reactors*. Woodhead Publishing, 2013. pp. 384-415.
14. Mohammadi F., Rabiee A. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. № 6. P. 3469.
15. Carvela M., Lobato J., Rodrigo M.A. // *Electrochim. Acta*. 2021. V. 387. P. 138542.
16. Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Popov N.A., Bushkova, O.V., Dobrovolsky Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. P. 911.
17. Istomina A.S., Yaroslavl'tseva T.V., Reznitskikh O.G., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Sanginov E.A., Bushkova O.V. // *Polymers*. 2021. V. 13. № 7. P. 1150.
18. Oh K., Kwon O., Son B., Lee D.H., Shanmugam S. // *J. Membr. Sc.* 2019. V. 583. P.103.
19. Adjemian K.T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B. // *J. Power Sources*. 2002. V. 109. № 2. P. 356.
20. Santiago E.I., Isidoro R.A., Dresch M.A., Matos B.R., Linardi M., Fonseca F.C. // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 16. P. 4111.
21. Choi J., Yeon J.H., Yook S.H., Shin S., Kim J.Y., Choi M., Jang S. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. V. 13. № 1. P. 806.
22. Sasikumar G., Ihm J.W., Ryu H. // *Electrochim. Acta*. 2004. V. 50. № 2-3. P. 601.
23. Evshchik E.Y., Sanginov E.A., Kayumov R.R., Zhuravlev V.D., Bushkova O.V., Dobrovolsky Y.A. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. № 3. P. 2216.

24. Wang H., Qin N., Li Y., Li Z., Zhang F., Luo W., Cheng H. // Carbon. 2023. V. 205. P. 435.
25. Walle K.Z., Wu Y.S., Wu S.H., Chang J.K., Jose R., Yang C.C. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2022. V. 14. № 13. P. 15259.
26. Garsuch R.R., Le D.B., Garsuch A., Li J., Wang S., Farooq A., Dahn J.R. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 10. P. 721.
27. Xu J., Zhang Q., Cheng Y.T. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 163. № 3. P. 401.
28. Li Z., Zhang Y., Liu T., Gao X., Li S., Ling M., Lin Z. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 20. P. 1903110.
29. Tang Q., Shan Z., Wang L., Qin X., Zhu K., Tian J., Liu X. // J. Power Sources. 2014. V. 246. P. 253.
30. Gao J., Sun C., Xu L., Chen J., Wang C., Guo D., Chen H. // J. Power Sources. 2018. V. 382. P. 179.
31. Li G., Cai W., Liu B., Li Z. // Journal of Power Sources. 2015. V. 294. P. 187.
32. Li Z., Hou L.P., Zhang X.Q., Li B.Q., Huang J.Q., Chen C.M., Zhang Q. // Battery Energy. 2022. V. 1. № 3. P. 20220006.
33. Huang B., Hua H., Lai P., Shen X., Li R., He Z., Zhao J. // ChemElectroChem. 2022. V. 9. № 14. P. e202200416.
34. Berlinger S.A., Dudenas P.J., Bird A., Chen X., Freychet G., McCloskey B.D., Weber A. Z. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 12. P. 5824.
35. Welch C., Labouriau A., Hjelm R., Orler B., Johnston C., Kim Y.S. // ACS Macro Letters. 2012. V. 1. № 12. P. 1403.
36. Safronova E.Y., Voropaeva D.Y., Safronov D.V., Stretton N., Parshina A.V., Yaroslavl'tsev A.B. // Membranes. 2022. V. 13. № 1. P. 13.
37. Yeo R.S. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 432.
38. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. // Polymer. 1993. V. 34. № 2. P. 333.
39. Doyle M., Lewittes M.E., Roelofs M.G., Perusich S.A., Lowrey R.E. // J. Membr. Sci. 2001. V. 184. № 2. P. 257.
40. Mauritz K.A., Moore R.B. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
41. Choi S., Parameswaran S., Choi J.H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. № 30. P. 17181.
42. Wakisaka A., Ohki T. // Faraday Discuss. 2005. V. 129. P. 231.
43. Chernyuk S.D., Safronov A.P., Adamova L.V., Bushkova O.V. // Polymer Science, Series A. 2023. V. 65. № 2. P. 119.
44. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Издание 4-е. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
45. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2198.
46. Kusoglu A., Weber A.Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 3. P. 987.

Enthalpy of Interaction of Lithiated Nafion Membrane with Aqueous Solutions of Alcohols and Polar Aprotic Solvents

S. D. Chernyuk^{1, 2, *}, A. P. Safronov^{1, 3, *}, O. V. Bushkova²

¹Ural Federal University 620020 Ekaterinburg, 19 Mira St., Russia

²Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences
620049 Yekaterinburg, Pervomayskaya St., 91, Russia

³Institute of Electrophysics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences 620016 Yekaterinburg, Amundsen St., 106, Russia

*e-mail: univerekb@mail.ru

The swelling degree of the lithiated form of the polyperfluorosulfone membrane Nafion (Li-Nafion) in alcohols (ethanol, 2-propanol), water-alcohol mixtures and in highly polar aprotic solvents (N, N-dimethylformamide (DMF), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)), as well as the thermodynamics of the interaction of the membrane with solvents were studied by the microcalorimetry method. It was shown that the values of the equilibrium swelling degree of the membrane correlate with the donor number of the solvent, as well as with the values of the enthalpy of swelling of the polymer. The swelling enthalpy of the Li-Nafion membrane in the solvents takes negative values, which indicates solvation of the polymer. The concentration dependences of the enthalpy of swelling and mixing of Li-Nafion in DMF and NMP were studied in more detail. Negative values of the swelling enthalpy of the polymer over the entire concentration range of solvents indicate good thermodynamic compatibility of the membrane with the solvent and the advantage of using these solvents to obtain Nafion dispersions due to their high solvating effect.

Keywords: polyperfluorosulfone membrane Nafion, calorimetry, swelling degree, swelling enthalpy