

УДК 544.726

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ФТОРПОЛИМЕРА НА РАВНОВЕСНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ ГИДРАТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАНЫ МФ-4СК

© 2023 г. Н. А. Кононенко¹, С. А. Шкирская¹, *, М. В. Рыбалко¹, Д. А. Зотова¹

¹Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: shkirskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 09.08.2023 г.

Принята к публикации 09.08.2023 г.

Изучено влияние природы и количества инертного компонента в составе перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК на ее равновесные физико-химические и транспортные свойства. Исследованы обменная емкость, влагосодержание, удельная влагоемкость, удельная электропроводность, диффузионная и электроосмотическая проницаемость двух серий мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертных фторполимеров, полученных методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде. На основании изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор и чисел переноса воды во внешнем электрическом поле установлена взаимосвязь между равновесными и динамическими гидратными характеристиками образцов. Установлено, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

Ключевые слова: ионообменная перфторированная мембрана, электроосмотическая проницаемость, числа переноса воды, эффективный радиус пор, распределение воды по энергиям связи в мембране, удельная электропроводность

DOI: 10.31857/S0023291223600645, EDN: IEKJMY

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным свойствам перфторированные мембраны находят применение в мембранных электролизерах и редокс батареях в качестве разделительной диафрагмы, а также в топливных элементах в качестве твердого полиэлектролита [1–4]. Эффективность работы этих устройств зависит от стабильности перфторированной мембраны в процессе эксплуатации в течение длительного времени. При этом может происходить разрушение полимерного электролита, снижение его механической прочности, уменьшение ионной проводимости мембран в условиях пониженной влажности, отравление перфторированной мембраны примесями катионов d-элементов, которые появляются в процессе работы топливного элемента (ТЭ) из-за растворения легирующего компонента катализатора и т.д. [5–11].

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран, повышения их ионной проводимости в условиях пониженной влажности является модифицирование компонентами различной природы. В качестве модификаторов полимерных мем-

бран для применения в топливных элементах используют оксиды поливалентных элементов, кислый фосфат циркония, гетерополикислоты, которые не только существенно увеличивают влагосодержание перфторированных мембран, но и являются дополнительными источниками переносчиков тока [12–17]. Особое место среди гибридных систем занимают перфторированные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины, применение которой обусловлено ее каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и окисления водорода и эффектом самоувлажнения мембраны в результате взаимодействия водорода и кислорода на наночастицах платины в объеме мембраны с образованием воды [18–22]. Авторы [23, 24] детально исследовали степень деградации мембраны МФ-4СК, в том числе и модифицированной наночастицами платины, на различных этапах эксплуатации мембранно-электродного блока (МЭБ) и показали, что наиболее существенные изменения как в структуре, так и в транспортных свойствах перфторированной мембраны происходят после термомеханического воздействия в процессе изготовле-

ния МЭБ. Поэтому перспективным направлением повышения ее деградационной устойчивости и сохранения эксплуатационных характеристик может являться введение в ее состав инертного фторполимера. Подобный прием эффективно используется при изготовлении композиционных мембран на основе кислых солей щелочных металлов для среднетемпературных твердокислотных ТЭ [25]. В настоящее время интенсивно развивается направление синтеза композиционных систем на основе CsH_2PO_4 и полимерных добавок, сочетающих в себе прочность, гибкость и гидрофобность полимерного компонента с высокой кислотносолевой проводимостью [26, 27].

Введение инертного полимера в состав перфторированных мембран позволяет повысить их механическую прочность и снизить кроссовер незаряженных частиц, что является необходимым требованием для применения мембран в топливных элементах и проточных редокс батареях. При этом важно не только подобрать фторполимер, но и определить его оптимальное количество. Авторы [28] использовали в качестве инертного компонента коммерческий фторполимер Ф-26, представляющий собой сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена, варьируя его количество в мембране от 10 до 40% по массе. Были изучены равновесные и транспортные свойства и обнаружено увеличение эластичности образцов. Однако влияние инертного компонента на распределение воды в перфторированных мембранах до сих пор не исследовалось. В то же время такая информация является необходимой как для оценки эффективности использования этих образцов в топливных элементах и проточных редокс батареях, так и в мембранных электролизерах, поскольку содержание и состояние воды влияет на концентрацию получаемой щелочи. Эффективность мембранного электролиза существенно зависит от транспортных характеристик мембраны, которая не только должна пропускать противоионы Na^+ , предотвращать обратную миграцию OH^- ионов, но и иметь высокую механическую и химическую устойчивость [29, 30]. Для достижения высокой производительности хлорно-щелочного реактора необходимы мембраны с высокой удельной электропроводностью, а также с пониженным влагосодержанием, диффузионной и электроосмотической проницаемостью.

Целью данной работы являлось установление взаимосвязи между содержанием инертного полимера в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и их равновесными и динамическими гидратными характеристиками. В задачи работы входило изучение влияния инертного фторполимера на распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в равновесных услови-

ях и перенос растворителя во внешнем электрическом поле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление мембран

Объектами исследования являлись две серии перфторированных мембран, изготовленных методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде (ДМФА). В качестве инертных использовались коммерческие фторполимеры Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) и Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида). Для приготовления образцов мембран использовался 9% раствор перфторсульфокислоты ЛФ-4СК в ДМФА и готовились 9% растворы фторполимеров в ДМФА путем смешивания навески полимера с растворителем с последующим диспергированием в ультразвуковой ванне. Далее указанные растворы смешивали в различных соотношениях, перемешивание компонентов проводилось также методом ультразвукового диспергирования в течение 60 мин при температуре в диапазоне 30–40°C. Полученная однородная смесь помещалась в стеклянную форму, режим высушивания и процедура дальнейшей подготовки мембран к исследованию подробно описаны в [28]. Все исходные полимеры предоставлены ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург).

В результате была получена серия образцов, массовая доля (ω) полимера Ф-26 в которых варьировалась в диапазоне от 10 до 40%, а Ф-42 — от 5 до 25% в расчете на сухую мембрану. Тип инертного полимера и его содержание в мембране указывался в маркировке образца.

Равновесные физико-химические характеристики мембран

Обменная емкость в расчете на 1 г набухшей мембраны (Q , ммоль/г_н) образцов в H^+ -форме определялась по стандартной методике. Для оценки равновесных гидратных характеристик мембран использовалась величина общего влагосодержания (W , %), рассчитанная на основании сравнения массы набухшего и высушенного образца, и удельного влагосодержания (n_m , моль H_2O /моль SO_3^-), рассчитанная с учетом обменной емкости образца [31]. Толщина мембраны (l , мкм) измерялась цифровым микрометром Inforce 06-11-45 с точностью не ниже 0.003 мм.

Распределение воды в мембранах по энергиям связи и радиусам пор изучали методом эталонной контактной порометрии (МЭКП), который признан IUPAC [32] и детально описан в работах [33, 34] применительно к исследованию пористой структуры различных материалов, в том числе и перфторированных ионообменных мембран. Для

исследования использовали образцы мембран в Na^+ -форме, отмытые дистиллированной водой до постоянного значения сопротивления воды над мембранами.

Электротранспортные характеристики мембран

Электроосмотический перенос растворителя изучали объемным методом [31, 35] в двухкамерной ячейке с горизонтально расположенными измерительными капиллярами с ценой деления 0.0002 мл. Объем каждой камеры составлял 100 мл, рабочая площадь мембраны — 1.78 см². Герметичность установки обеспечивалась тонкими резиновыми прокладками. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивались с помощью магнитных мешалок. В качестве поляризующих электродов применялись электроды, изготовленные из серебряной пластины, свернутой в спираль, покрытые слоем хлорида серебра. Для того чтобы на электродах кроме основных процессов осаждения и растворения серебра не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов, через каждые 30 мин эксперимента проводилась переполусовка электродов. При появлении в камерах газообразных продуктов из-за частичной потери обратимости хлоридсеребряных электродов, проводилась их регенерация путем последовательного осаждения и растворения слоя хлорида серебра на поверхности электродов. Для расчета электроосмотической проницаемости использовались значения скорости объемного потока после установления стационарного состояния. Изменения объемов в камерах ячейки из-за протекающих электродных реакций не учитывались, поскольку они составляли менее 1% от объема перенесенной воды.

Для количественной характеристики потока растворителя использовалось число переноса воды (t_w , моль $\text{H}_2\text{O}/\text{F}$), представляющее количество молей воды (v), переносимое с 1 молем противоположно, то есть при прохождении 1 F электричества:

$$t_w = v \frac{F}{I\tau}. \quad (1)$$

Величина v рассчитывалась как отношение объема перенесенной воды к ее мольному объему.

Удельную электропроводность мембран (κ_m) определяли на основании их активного сопротивления (R_m), измеренного ртутно-контактным методом [31] на переменном токе с использованием потенциостата-гальваностата Р-45Х (Electrochemical Instruments, Черногловка, Россия), снабженного модулем для измерения импеданса FRA-24М. Величину удельной электропроводности рассчитывали по формуле:

$$\kappa_m = \frac{l}{R_m S}, \quad (2)$$

где R_m — сопротивление мембраны, l и S — толщина и рабочая площадь мембраны.

Диффузионную проницаемость мембран определяли в двухкамерной ячейке, заполненной раствором электролита заданной концентрации с одной стороны мембраны и дистиллированной водой — с другой [31]. Растворы по обе стороны мембраны интенсивно перемешивали для устранения влияния диффузионных слоев на границах мембрана/раствор. За нарастанием концентрации в камере с водой, снабженной платинированными платиновыми электродами, следили по изменению ее сопротивления с помощью измерителя иммитанса Е7-21 (ОАО “МНИПИ”, Минск, Беларусь). Измерения проводили не менее 3 раз с каждым раствором.

Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P_m) рассчитывали по формуле:

$$P_m = \frac{Vl}{SC_0} K \frac{dl/R}{d\tau}, \quad (3)$$

где V — объем электролита; $\frac{dl/R}{d\tau}$ — изменение проводимости в камере с водой во времени, K — константа ячейки, C_0 — концентрация электролита.

Ячейки для измерения электротранспортных характеристик представлены на рис. 1. Измерение транспортных характеристик проводили в изотермических условиях при 25°C. Величина относительной погрешности не превышала 5%. Перед измерением электротранспортных характеристик мембраны приводились в равновесие с раствором определенной концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические характеристики (толщина l , обменная емкость Q , влагосодержание W , удельное влагосодержание n_m) полученных образцов мембран в Na^+ -форме представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, с увеличением доли инертного компонента обменная емкость и влагосодержание образцов закономерно уменьшаются. Однако удельное влагосодержание уменьшается только при введении в состав мембраны полимера Ф-26, в то время как добавка Ф-42 таким образом влияет на обменную емкость мембраны и ее влагосодержание, что величина n_m остается практически постоянной.

Результаты исследования механических характеристик мембран МФ-4СК с добавками полимера Ф-26 показали, что, несмотря на снижение предела прочности образцов, с увеличением содержания инертного полимера в мембране наблюдается существенное увеличение относительного

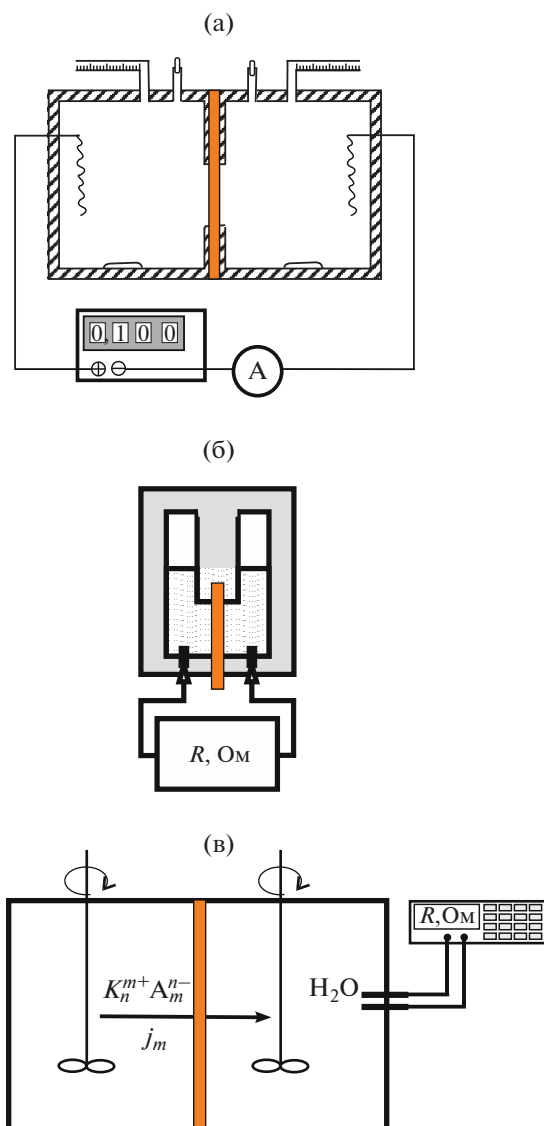


Рис. 1. Ячейки для измерения электроосмотического переноса воды (а), удельной электропроводности (б) и диффузионной проницаемости (в) мембран.

удлинения на разрыв [28]. Это свидетельствует о пластифицирующем действии инертного полимера, что обеспечит лучший контакт между электродами и мембраной при формировании МЭБ.

Для выяснения влияния природы инертного компонента на транспортные свойства перфторированной мембраны проведено тестирование приготовленных мембран в 0.1 М растворе хлорида натрия. Результаты определения их удельной электропроводности представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что с увеличением массовой доли Ф-26 в мембране ее электропроводность монотонно уменьшается от 1.2 до 0.2 См/м, в то время как введение Ф-42 в количестве 5% приводит к уменьшению электропроводности почти в 2 раза

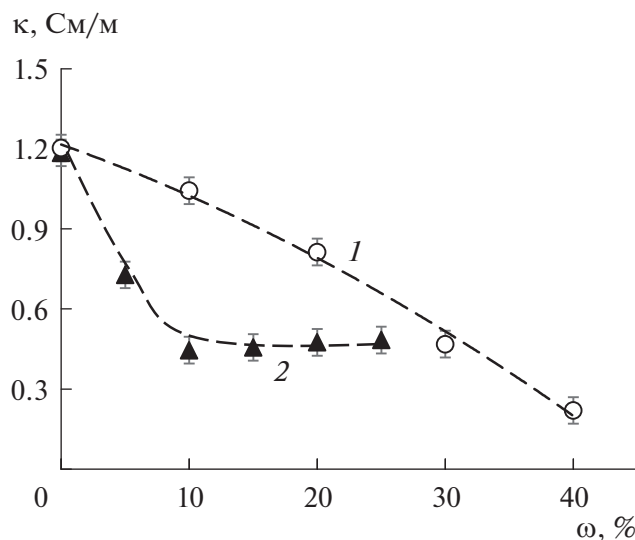


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности мембран МФ-4СК в 0.1 М растворе NaCl от массовой доли инертного полимера: (1) Ф-26; (2) Ф-42.

и при дальнейшем увеличении ω она изменяется незначительно. При этом у образцов с содержанием полимера Ф-42 $\omega \geq 10\%$ электропроводность такая же, как у образца с 30% Ф-26. Уменьшение электропроводности образцов обусловлено снижением их обменной емкости (табл. 1).

На рис. 3 представлены результаты определения диффузионной проницаемости образцов в 0.1 М растворе NaCl. Из рисунка видно, что добавление 10 и 20% полимера Ф-26 не приводит к существенному изменению интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембраны. В то же время введение уже 5% Ф-42 в композицию, как и в случае электропроводности, приводит к резкому уменьшению диффузионной проницаемости мембраны. Причиной такого влияния Ф-42 не только на электропроводность, но и на диффузионную проницаемость мембраны МФ-4СК является одинаковая величина удельного влагосодержания всех образцов с этим инертным фторполимером. Снижение диффузионных характеристик мембраны МФ-4СК с увеличением содержания инертного фторполимера косвенно указывает на возможное уменьшение кроссовера заряженных и незаряженных электрохимических частиц через мембраны при их использовании в топливных элементах, проточных редокс батареях и в хлорно-щелочных реакторах.

Различный характер влияния фторполимеров Ф-26 и Ф-42 на транспортные свойства мембраны МФ-4СК обусловлен тем, что несмотря на то, что оба полимера являются перфторированными сополимерами винилиденфторида, в Ф-26 имеется свободная группа $-\text{CF}_3$, которая может мешать более плотной упаковке конечного материала,

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов мембран

Мембрана	ω , %	l , мм	Q , ммоль/ГН	W , %	n_m , моль H_2O /моль SO_3^-
M0	0	0.36 ± 0.01	0.84	21.3	14.1
M26-10	10	0.40 ± 0.01	0.75	17.8	12.8
M26-20	20	0.44 ± 0.02	0.68	16.1	13.0
M26-30	30	0.37 ± 0.01	0.58	13.0	12.2
M26-40	40	0.37 ± 0.01	0.54	9.9	10.0
M42-5	5	0.37 ± 0.01	0.81	19.2	13.1
M42-10	10	0.19 ± 0.02	0.75	17.7	13.1
M42-15	15	0.20 ± 0.01	0.70	16.5	13.1
M42-20	20	0.19 ± 0.02	0.66	15.8	13.3
M42-25	25	0.20 ± 0.01	0.60	14.7	13.6

что способствует приданию большей эластичности. При формировании растворов полимеров они не являются истинными растворами, а усреднение свойств пленки, полученной после отливки, осуществляется за счет взаимного влияния компонентов, которые в нее входят. Кроме того, согласно техническим характеристикам фторполимеров [36], Ф-42 имеет большую прочность при разрыве и меньшее относительное удлинение при разрыве, что приводит к более существенному его влиянию на структуру мембраны и транспортные свойства.

В связи с тем, что введение полимера Ф-42 в количестве 10–25% оказывает одинаковое влияние на проводящие и диффузионные характеристики мембраны, для установления взаимосвязи между содержанием инертного полимера в перфторированных сульфокатионитовых мембранах и их равновесными и динамическими гидратными характеристиками изучение распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в равновесных условиях и перенос растворителя во внешнем электрическом поле проводилось на образцах мембран МФ-4СК с добавками Ф-26.

Результаты экспериментального исследования распределения воды по энергиям связи (A , Дж/моль) и эффективным радиусам пор (r , нм) в перфторированной мембране с различным содержанием компонента Ф-26 представлены на рис. 4 в виде интегральных и дифференциальных кривых соответственно. Как видно из рисунков, с увеличением доли инертного компонента общий объем полостей в мембране, заполненных водой, уменьшается. При этом максимальный объем воды сосредоточен в порах радиусом около 100 нм. Наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при введении инертного фторполимера свыше 20%.

Из порометрических кривых были рассчитаны структурные характеристики перфторированных мембран: максимальная пористость (V_0 , см³/г) как суммарный объем воды в образце, удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г), расстояние между функциональными группами (L , нм) в предположении, что они равномерно распределены по объему мембраны, а также плотность заряда на внутренней межфазной поверхности (q , Кл/м²). Расчетные формулы приведены в [34]. Кроме того, была рассчитана доля так называемых гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор мембраны (параметр $V_{\text{гель}}/V_0$), качественно характеризующая селективность мембраны, а также объемная доля макропор в набухшей мембране (параметр

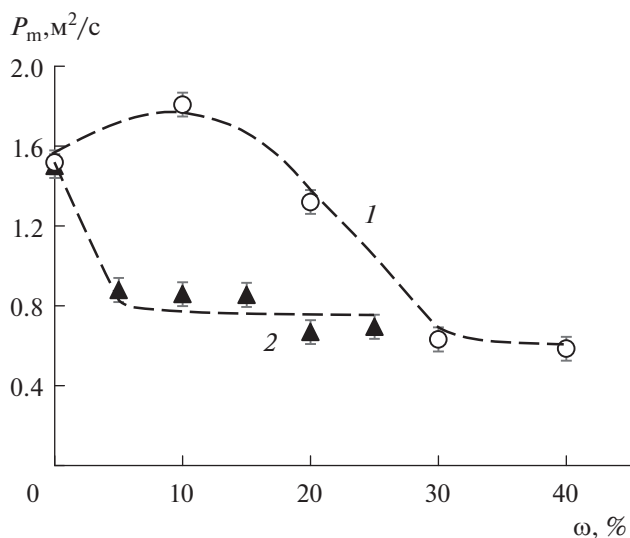


Рис. 3. Зависимость интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК для 0.1 М раствора NaCl от массовой доли инертного полимера в мембране: (1) Ф-26; (2) Ф-42.

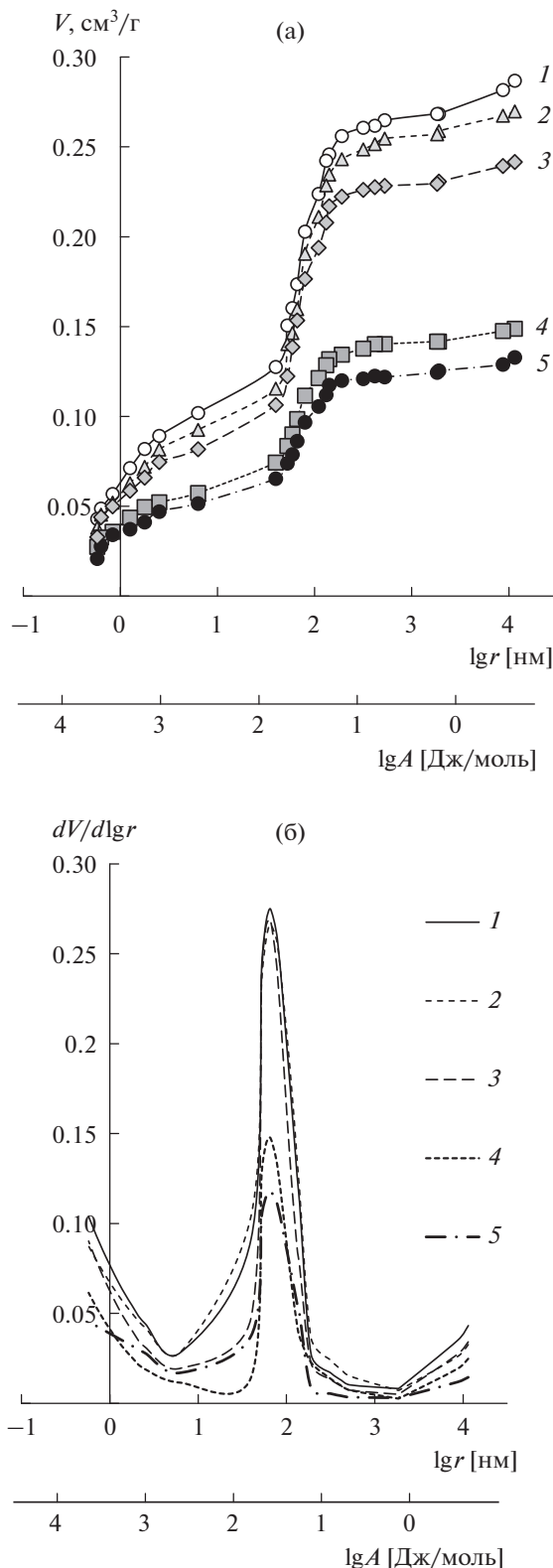


Рис. 4. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембране МФ-4СК с разным содержанием инертного полимера Ф-26: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 30, (5) 40%.

$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$), характеризующая гетерогенность образца. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм [32]. Рассчитанные характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертного фторполимера Ф-26 представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, максимальная пористость образцов, как и независимо измеренное влагосодержание W (табл. 1), закономерно уменьшается из-за дегидратации мембран с увеличением массовой доли инертного полимера в ее составе. Это сопровождается уменьшением удельной площади внутренней поверхности и расстоянием между функциональными группами. При этом плотность заряда на внутренней межфазной поверхности практически не меняется при введении в состав мембраны 10 и 20% Ф-26 и возрастает на 16% при увеличении Ф-26 в мембране до 40%.

Анализируя изменение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$, можно заключить, что после повышения массовой доли инертного компонента на 40% доля пор с радиусом менее 25 нм, заполненных водой с энергией связи более 100 Дж/моль, возрастает примерно на 10%. Поскольку при замене воды на раствор электролита коионы в поры такого радиуса проникнуть не могут, увеличение параметра $V_{\text{гель}}/V_0$ свидетельствует о возрастании селективности мембраны. Объемная доля макропор в набухшей мембране, которые при контакте с раствором электролита будут содержать равновесный раствор, уменьшается с увеличением массовой доли Ф-26 в мембране. Причем наибольшее изменение величины параметра $V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$ наблюдается при увеличении ω до 30 и 40%. Полученные результаты качественно согласуются с уменьшением объемной доли равновесного раствора в межгелевых промежутках при увеличении ω , найденной авторами [28] из концентрационных зависимостей удельной электропроводности этих образцов в рамках двухфазной модели проводимости, и объясняют минимальные значения интегрального коэффициента диффузионной проницаемости мембран такого состава (рис. 3), поскольку диффузия электролита осуществляется преимущественно по межгелевым промежуткам.

Концентрационные зависимости чисел переноса воды в исследуемых образцах мембран МФ-4СК, найденных из экспериментальных данных по их электроосмотической проницаемости в растворах хлорида натрия, представлены на рис. 5. Как видно из рисунка, для всех образцов увеличение концентрации раствора электролита закономерно приводит к уменьшению электроосмотической проницаемости и чисел переноса воды из-за уменьшения числа гидратации ионов в растворе. Числа переноса воды в разбавленных и в концентрированных растворах NaCl в зависимости от

Таблица 2. Характеристики пористой структуры мембран МФ-4СК с различным содержанием инертного полимера Ф-26

ω , %	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г	L , нм	q , Кл/м ²	$V_{\text{гель}}/V_0$	$V_{\text{макро}}/V_{\text{н.мб}}$
0	0.29 ± 0.01	178	0.54	0.55	0.45	0.18
10	0.27 ± 0.01	160	0.54	0.55	0.43	0.17
20	0.24 ± 0.01	146	0.55	0.53	0.44	0.16
30	0.15 ± 0.01	105	0.51	0.62	0.50	0.10
40	0.13 ± 0.01	91	0.50	0.64	0.49	0.09

содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК представлены на рис. 6.

В случае разбавленных растворов зависимость $t_w - \omega$ имеет такой же характер, как и $P_m - \omega$. Наибольший перенос воды в электрическом поле наблюдается для образца, содержащего 10% Ф-26. Увеличение количества инертного фторполимера в мембране до 20% приводит к небольшому снижению электроосмотической проницаемости перфторированной мембраны. После добавления 30% Ф-26 число переноса воды вновь уменьшается, а дальнейшее увеличение содержания инертного компонента до 40% не влияет на число переноса воды. В случае концентрированных растворов число переноса воды в мембране имеет минимальную величину из-за низкого числа гидратации ионов в растворе и практически не зависит от содержания инертного фторполимера.

С использованием полученных значений чисел переноса воды и данных по общему содержанию воды в исследованных образцах рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий до-

лю воды, переносимой в электрическом поле, от ее общего содержания в мембране. Зависимость коэффициента Шпиглера от содержания инертного компонента представлена на рис. 7. Как видно из рисунка, введение различного количества инертного фторполимера в структуру сульфокатионитовых мембран приводит к изменению значений отношения t_w/n_m от 0.6 до 0.8. При этом у всех образцов, содержащих инертный фторполимер Ф-26, коэффициент Шпиглера выше, чем в исходной мембране МФ-4СК. Это означает, что присутствие инертного фторполимера усиливает гидрофобность перфторированной сульфокатионитовой мембраны, облегчая вовлечение воды в ее перенос с противоионами в электрическом поле. Это может быть связано с эффектом проскальзывания воды вдоль инертного фторполимера.

Таким образом, выполненный анализ равновесных и динамических гидратных характеристик показал, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние

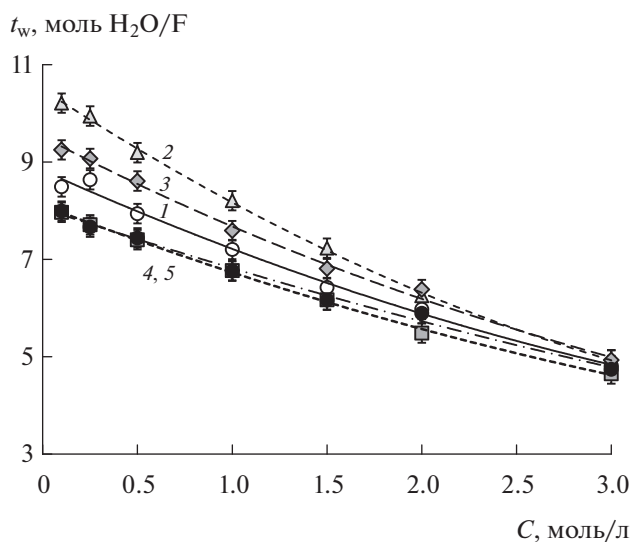


Рис. 5. Концентрационные зависимости чисел переноса воды в растворах хлорида натрия для мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертного полимера Ф-26: (1) 0, (2) 10, (3) 20, (4) 30, (5) 40%.

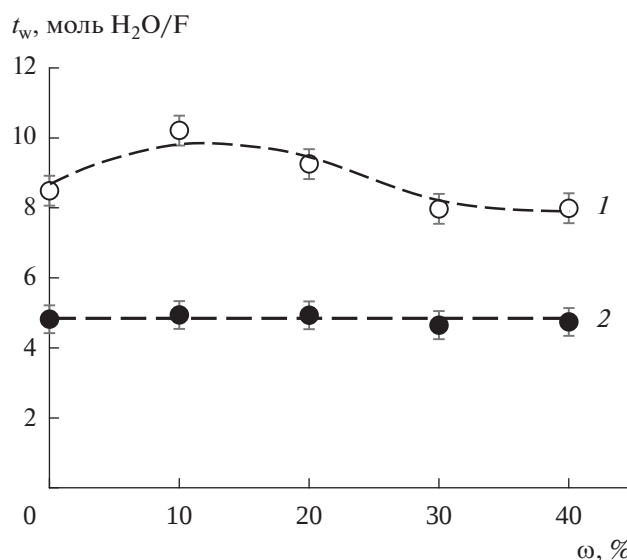


Рис. 6. Числа переноса воды в 0.1 М (1) и 3 М (2) растворе NaCl в зависимости от содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК.

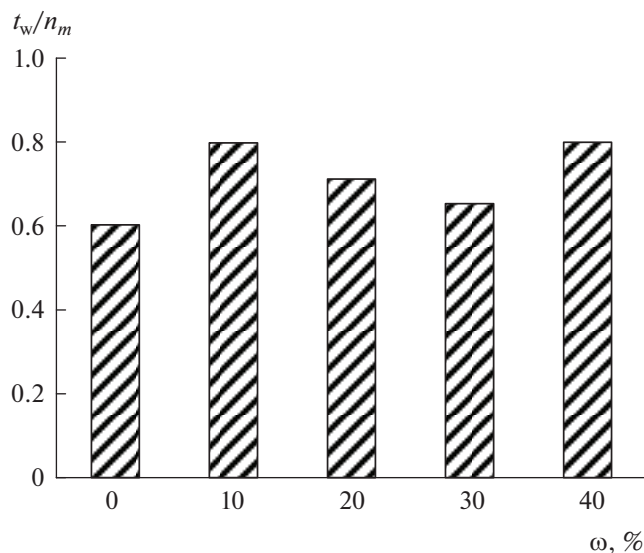


Рис. 7. Зависимость коэффициента Шпиглера от содержания инертного фторполимера в мембране МФ-4СК.

воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние природы и количества инертного компонента в составе перфторированной сульфокатионитовой мембраны на ее обменную емкость, влагосодержание и удельную влагоемкость, а также транспортные свойства: электропроводность, диффузионную и электроосмотическую проницаемость. Для этого методом отливки из растворов полимеров в диметилформамиде приготовлены две серии мембран МФ-4СК с содержанием фторполимера Ф-26 от 10 до 40% и фторполимера Ф-42 от 5 до 25%. Тестирование полученных образцов в 0.1 М растворе хлорида натрия показало монотонное уменьшение удельной электропроводности от 1.2 до 0.2 См/м и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости от 1.5×10^{-12} до 0.6×10^{-12} м²/с при увеличении Ф-26 в составе МФ-4СК от 10 до 40%. В то же время добавка Ф-42 в состав мембраны МФ-4СК снижает ее электропроводность в 2–3 раза и диффузионную проницаемость в 2 раза, при этом степень уменьшения транспортных характеристик практически не зависит от массовой доли Ф-42 в интервале ω от 10 до 25%.

Методом эталонной контактной порометрии изучено распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор и установлено, что с увеличением содержания Ф-26 в образце уменьшаются максимальная пористость, удельная площадь внутренней поверхности, расстояние между

функциональными группами, а также объемная доля макропор в набухшей мембране. При этом наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при введении Ф-26 свыше 20%.

На основании изучения концентрационных зависимостей электроосмотической проницаемости рассчитаны числа переноса воды серии перфторированных сульфокатионитовых мембран с содержанием Ф-26 от 10 до 40% и выявлена взаимосвязь между равновесными и динамическими гидратационными характеристиками образцов. Рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, переносимой противоионами при наложении электрического поля, по сравнению с общим содержанием воды в мембране.

Анализ равновесных и динамических гидратных характеристик показал, что природа и содержание инертного компонента в составе перфторированной мембраны оказывает более существенное влияние на состояние воды в равновесных условиях, чем на электроосмотический перенос воды во внешнем электрическом поле.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.В. Тимофееву (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) за предоставление исходных полимеров.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. Р. 627–643. <https://doi.org/10.1070/RCR5014>
2. Григорьев С.А., Порембский В.И., Фатеев В.Н., Самсонов Р.О., Козлов С.И. Получение водорода электролизом воды: современное состояние, проблемы и перспективы // Транспорт на альтернативном топливе. 2008. № 3(3). С. 62–69.
3. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117–134.
4. Tellez-Cruz M.M., Escorihuela J., Solorza-Feria O., Compan V. Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): Advances and challenges // Polymers. 2021. V. 13. № 18. Р. 3064–3117. <https://doi.org/10.3390/polym13183064>

5. Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 55. P. 27956–27973. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.032>
6. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S. et al. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation // Chemical Reviews. 2007. V. 107. № 10. P. 3904–3951. <https://doi.org/10.1021/cr0501821>
7. El-Kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: Review // Journal of the Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188–200. <https://doi.org/10.1179/1743967112Z.000000000036>
8. de Bruijn F.A., Dam V.A.T., Janssen G.J.M. Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components // Fuel Cells. 2008. V. 8. № 1. P. 3–22. <https://doi.org/10.1002/fuce.200700053>
9. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. Polymer electrolyte fuel cell degradation mechanisms and their diagnosis by frequency response analysis methods: A review // Energies. 2020. V. 13. № 21. P. 5825–5854. <https://doi.org/10.3390/en13215825>
10. Григорьев С.А., Джусь К.А., Бессарабов Д.Г., Маркелов В.В., Фатеев В.Н. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твердополимерных электролизеров воды // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 4. С. 187–196.
11. Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. О механизмах деградации характеристик мембранно-электродных блоков при твердополимерном электролизе воды // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359–365. <https://doi.org/10.7868/80424857017030069>
12. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191–220.
13. Bauer F., Willert-Porada M. Comparison between Nafion® and a Nafion® zirconium phosphate nanocomposite in fuel cell applications // Fuel Cells. 2006. V. 6. № 3–4. P. 261–269. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500217>
14. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК–SiO₂, модифицированных фосфорно-вольфрамовой гетерополиоксидом // Журн. неорганической химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 16–20.
15. Prykhodko Y., Fatyeyeva K., Hespel L., Marais S. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 409. P. 127329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127329>
16. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. № 12. P. 4096–4103. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.045>
17. Shkirskaia S.A., Kononenko N.A., Timofeev S.V. Structural and electrotransport properties of perfluorinated sulfocationic membranes modified by silica and zirconium hydrophosphate // Membranes. 2022. V. 12. № 12. P. 979. <https://doi.org/10.3390/membranes12100979>
18. Mirfarsi S.H., Parnian M.J., Rowshanzamir S. Self-humidifying proton exchange membranes for fuel cell applications: Advances and challenges // Processes. 2020. V. 8. № 9. P. 1069. <https://doi.org/10.3390/pr8091069>
19. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В., Букун Н.Г., Укше А.Е., Добровольский Ю.А. “Самоувлажняемые” нанокомпозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13 (135). P. 40–48.
20. Hagihara H., Uchida H., Watanabe M. Preparation of highly dispersed SiO₂ and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells // Electrochimica Acta. 2006. V. 51. № 19. P. 3979–3985. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.012>
21. Yang T. A Nafion-based self-humidifying membrane with ordered dispersed Pt layer // International Journal of Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 10. P. 2530–2535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.060>
22. Yang H.N., Lee D.C., Park S.H., Kim W.J. Preparation of Nafion/various Pt-containing SiO₂ composite membranes sulfonated via different sources of sulfonic group and their application in self-humidifying PEMFC // Journal of Materials Science. 2013. V. 443. P. 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.04.060>
23. Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 1. С. 29–37. <https://doi.org/10.1134/S2218117222010059>
24. Кудашова Д.С., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Демиденко К.С. Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики объемно модифицированных платиной перфторированных мембран при работе в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 1. С. 23–32. <https://doi.org/10.31857/S2218117223010042>
25. Qing G., Kikuchi R., Takagaki A., Sugawara T., Oyama S.T. CsH₂PO₄/Polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells // Journal of The Electrochemical Society. 2014. V. 161. № 4. P. F451. <https://doi.org/10.1149/2.052404jes>
26. Bagryantseva I.N., Ponomareva V.G., Khusnutdinov V.R. Intermediate temperature proton electrolytes based on cesium dihydrogen phosphate and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) // Journal of Materials Science. 2021. V. 56. P. 14196–14206. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06137-0>
27. Bagryantseva I.N., Kungurtsev Y.E., Ponomareva V.G. Proton-conducting membranes based on CsH₂PO₄ and copolymer of tetrafluoroethylene with vinylidene fluoride // Chimica Techno Acta. 2022. V. 9. № 3. P. 20229303. <https://doi.org/10.15826/chimtech.2022.9.3.03>

28. *Falina I., Kononenko N., Timofeev S., Rybalko M., Demidenko K.* Nanocomposite membranes based on fluoropolymers for electrochemical energy sources // *Membranes*. 2022. V. 12. № 10. P. 935. <https://doi.org/10.3390/membranes12100935>
29. *Balster J.H., Stamatialis D., Wessling M.* Electro-catalytic membrane reactors and the development of bipolar membrane technology // *Chemical Engineering and Processing*. 2004. V. 43. № 9. P. 1115–1127. <https://doi.org/10.1016/j.ccep.2003.11.010>
30. *Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K.* Recent developments on ion-exchange membranes and electro-membrane processes // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2006. V. 119. № 2–3. P. 97–130. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2005.09.005>
31. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. V. 139. № 1–2. P. 3–28. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.01.002>
32. *Rouquerol J., Baron G., Denoyel R. et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) // *Pure and Applied Chemistry*. 2012. V. 84. № 1. P. 107–136. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-10-11-19>
33. *Volfkovich Yu., Filippov A., Bagotsky V.* Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London: Springer. 2014. 328 p.
34. *Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Yu.* Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2017. V. 246. P. 196–216. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.05.007>
35. *Назырова Е.В., Кононенко Н.А., Шкирская С.А., Демина О.А.* Сравнительное исследование электроосмотической проницаемости ионообменных мембран объемным и гравиметрическим методами // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 3. С. 165–172. <https://doi.org/10.31857/S2218117222030063>
36. Термопластичные фторполимеры <http://plastpolymer.org/>.