



УДК 517.958:536.71;532:541.135.1; 539.219.3; 544.6

Транспортные свойства гибридных перфторированных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных нанотрубками галлуазита

Филиппов А.Н.¹, Афонин Д.С.¹, Кононенко Н.А.², Шкирская С.А.²

¹РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

²ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 26.10.2015 г.

Изучены транспортные свойства новых гибридных материалов для топливных элементов и катализа на основе сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК и нанотрубок галлуазита. Физико-химические параметры гибридных мембран были рассчитаны по экспериментальным данным диффузии растворов NaCl через мембраны в воду с использованием подхода Нернста-Планка и метода наименьших квадратов. Для уточнения результатов расчетов возможен учет обоих диффузионных слоев. Показано, что добавление нанотрубок галлуазита в объемную матрицу перфторированных мембран заметно влияет на их обменную емкость, а также на структурные и транспортные характеристики модифицированных мембран.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, нанотрубки галлуазита, объемное модифицирование, диффузионная проницаемость, электропроводность

Transport properties of hybrid perfluorinated membranes MF-4SC volumetrically modified using halloysite nanotubes

Filippov A.N.¹, Afonin D.S.¹, Kononenko N.A.², Shkirskaia S.A.²

¹Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow

²Kuban State University, Krasnodar

The transport properties of new hybrid materials for fuel cells and catalysis based on sulfacationic membrane MF-4SC and halloysite nanotubes are studied. Physico-chemical characteristics of hybrid membranes were calculated from the experimental data of NaCl solutions diffusion through the membrane into the water using the Nernst-Planck approach and the least square method. To clarify the results of calculations we can take into account both the diffusion layers. It is shown that adding halloysite nanotube into a bulk matrix of the perfluorinated membrane markedly affects their exchange capacity as well as structural and transport properties of modified membranes.

Keywords: perfluorinated membranes, halloysite nanotubes, volumetric modification, diffusion permeability, electric conductivity

Введение

Разработка фундаментальных основ экологически безопасных ресурсо- и энергосберегающих технологий является одним из приоритетных направлений развития науки и техники. Прогресс в устройствах превращения энергии,

производстве топливных элементов невозможен без новых материалов. Уникальные свойства перфторированных матриц широко используют в настоящее время для изготовления композитных и гибридных материалов, применяемых в топливных элементах [1, 2]. В качестве модифицирующей добавки часто используют неорганические компоненты: наночастицы платины и других благородных металлов, оксид кремния, оксид циркония, кислый фосфат циркония, гетерополикислоты, цеолиты, глины [3-6]. Такие мембранные материалы называют гибридными, их преимуществом является механическая прочность, повышение протонной проводимости, а также термической устойчивости и удержание воды при высоких температурах. Необходимым условием для успешного совершенствования топливных элементов является наличие математических моделей, адекватно описывающих электромассоперенос в реальных мембранных системах. В настоящее время для теоретического описания транспортных свойств ионообменных мембран используются различные модельные подходы, зачастую содержащие разные физико-химические параметры исследуемых систем [7 - 9]. Однако моделирование свойств композитных и гибридных материалов, позволяющее прогнозировать количество вводимых модификаторов и вызываемые ими эффекты изменения транспорта ионов или реорганизацию структурных элементов, еще далеко от завершения. Цель данной работы – развитие модельных представлений об ионообменной мембране, предложенных в работе [9], для случая объемного модифицирования нанотрубками галлуазита.

Теоретическая часть

Рассматривается трехслойная мембранная система, изображенная на рис.1. Катионообменная мембрана 2 характеризуется толщиной h ; коэффициентами диффузии (мобильностями) D_+ , D_- ионов бинарного симметричного электролита 1:1 в объеме раствора и D_{m+} , D_{m-} – в мембране; абсолютной величиной обменной емкости фиксированных зарядов $\rho > 0$, т.е. обменной емкостью, которая считается постоянной по толщине мембраны; коэффициентами равновесного распределения γ_+ , γ_- катионов и анионов в ней, которые показывают величину поверхностного взаимодействия ионов с материалом мембраны ($\gamma_{\pm} = \exp(\Phi_{\pm})$, Φ_{\pm} – потенциал взаимодействия каждого из ионов в единицах $k_B T$, где k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура).

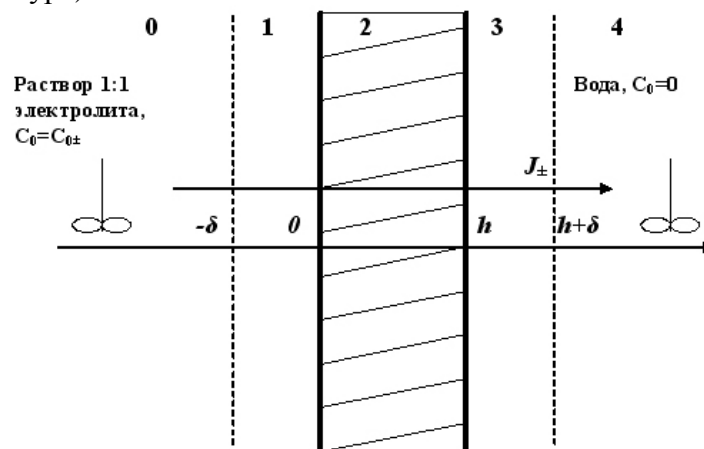


Рис. 1. Схема процесса диффузии электролита через мембрану в чистую воду

Внутри каждого из диффузионных слоев 1 и 3 и мембраны записываются выражения для постоянных потоков ионов в форме Нернста-Планка (рассматривается установившийся процесс):

$$J_{\pm} = -D_{\pm} (C_{\pm}' \pm C_{\pm} \varphi'), \quad -\delta < x < 0 \text{ и } h < x < h + \delta \quad (1)$$

$$J_{\pm} = -D_{m\pm} (C_{\pm}' \pm C_{\pm} \varphi'), \quad 0 < x < h \quad (2)$$

где C_{\pm} - концентрации ионов, штрих означает дифференцирование по координате x , а φ - безразмерный электрический потенциал в единицах F/RT (F - постоянная Фарадея, R - универсальная газовая постоянная). На межфазных границах $x=0$ и $x=h$ ставятся условия равенства электрохимических потенциалов [10]:

$$\begin{aligned} C_{\pm}(-0) = C_{\pm}(+0) \gamma_{\pm} \exp(\pm \Delta \varphi_0), \quad C_{+}(h-0) - \rho = C_{+}(h+0) \exp(-\Delta \varphi_h), \\ C_{-}(h-0) = C_{-}(h+0) \exp(\Delta \varphi_h) \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\Delta \varphi_0$ и $\Delta \varphi_h$ - скачки электрического потенциала на границах $x=0$ и $x=h$. Система уравнений и граничных условий (1)-(3) может быть замкнута соотношениями электронейтральности:

$$C_{+} = C_{-} (-\delta < x < 0 \cup h < x < h + \delta) \quad \text{и} \quad C_{+} = C_{-} + \rho \quad (0 < x < h), \quad (4)$$

отсутствия электрического тока:

$$J_{+} = J_{-} \equiv J, \quad (5)$$

где J - плотность потока ионов, а также условиями непрерывности концентраций и потенциала на внешних границах диффузионных слоев (области 0 и 4 на рис.1):

$$C_{\pm}(-\delta) = C_{0\pm} \equiv C_0, \quad C_{\pm}(h + \delta) = 0, \quad \varphi(-\delta) = 0, \quad \varphi(h + \delta) = \varphi_{\infty}, \quad (6)$$

где φ_{∞} - диффузионный потенциал, возникающий из-за перепада концентрации электролита на системе. Для удобства записи введем следующие безразмерные параметры:

$$\begin{aligned} \nu = \frac{D_{-}}{D_{+}}, \quad \nu_m = \frac{D_{m-}}{D_{m+}}, \quad \Delta = \frac{\delta}{h}, \quad \sigma = \frac{\rho}{C_0}, \quad \bar{D} = \frac{2D_{-}D_{+}}{D_{-} + D_{+}} \equiv \frac{2\nu D_{+}}{1 + \nu}, \quad \bar{D}_m = \frac{2D_{m-}D_{m+}}{D_{m-} + D_{m+}} \equiv \frac{2\nu_m D_{m+}}{1 + \nu_m}, \\ \gamma = \sqrt{\gamma_{+}\gamma_{-}} \end{aligned} \quad (7)$$

Параметры \bar{D} и \bar{D}_m имеют смысл усредненных коэффициентов диффузии ионной пары в объеме раствора и мембране, соответственно, а γ - усредненного коэффициента равновесного распределения. Решение краевой задачи (1)-(6) может быть получено стандартными методами и для коэффициента диффузионной проницаемости мембраны $P = Jh/C_0$ по произвольному 1:1 электролиту приводит к неявному уравнению:

$$\frac{2P}{\bar{D}_m} = \sqrt{\sigma^2 + \frac{4}{\gamma^2} \left(1 - \frac{P}{\bar{D}} \Delta\right)^2} - \sqrt{\sigma^2 + \frac{4}{\gamma^2} \left(\frac{P}{\bar{D}} \Delta\right)^2} - \sigma \cdot \frac{1 - \nu_m}{1 + \nu_m} \cdot \ln \frac{\sigma \cdot \frac{1 - \nu_m}{1 + \nu_m} + \sqrt{\sigma^2 + \frac{4}{\gamma^2} \left(1 - \frac{P}{\bar{D}} \Delta\right)^2}}{\sigma \cdot \frac{1 - \nu_m}{1 + \nu_m} + \sqrt{\sigma^2 + \frac{4}{\gamma^2} \left(\frac{P}{\bar{D}} \Delta\right)^2}}, \quad (8)$$

Для практических приложений формулы (8) часто пренебрегают наличием диффузионных слоев $\Delta \approx 0$ и полагают $\nu_m \approx 1$. Тогда из уравнения (8) можно получить приближенную формулу:

$$P \approx \frac{\bar{D}_m}{\gamma} \cdot \frac{2C_0}{\rho \gamma} \left/ \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\rho \gamma}\right)^2} + 1 \right) \right. \quad (9)$$

Эксперимент

Исходная перфторированная катионообменная мембрана МФ-4СК и две гибридные мембраны на ее основе, объемно модифицированные нанотрубками алюмосиликата (галлуазита), были приготовлены методом полива. Для этой цели использовался сульфополимер мембраны МФ-4СК в литиевой форме (7.1 мас. % в растворе диметилформамида, обменной емкостью 0.98 мг-экв/г). Для модификации раствор полимера соединялся с навеской из нанотрубок галлуазита (5 и 8 мас. %) и затем гомогенизировался механическим перемешиванием. Галлуазитная глина это натуральный трубчатый материал, сформированный свернутыми слоями каолина. Галлуазит представляет собой алюмосиликат, химически идентичный каолину, при этом обычно содержащий небольшое количество (до 1 мас. %) ионов железа. Обычно 10-15 алюмосиликатных слоев свернуты в цилиндр. Внешняя поверхность трубок выстлана оксидом кремния, а внутренняя – оксидом алюминия, сообщая сильные отрицательный дзета-потенциал примерно -30 mV поверхности трубок и положительный дзета-потенциал $+25$ mV внутренности трубок при нормальных значениях pH. Галлуазитные трубки имеют внешний диаметр 40-60 нм, а внутренний – 10-15 нм и длину 1500 ± 500 нм.

Суспензия полимера и галлуазитных трубок помещалась в чашку Петри и распределялась равномерно с помощью вращающегося столика. Затем пленка сушилась при комнатной температуре в течение 24 часов. Далее сушка проводилась поэтапно каждый раз в течение 1 часа при 100, 120, 130 и 140°C и, окончательно, при 120°C в течение 4 часов, чтобы постепенно удалить растворитель и сформировать тонкую мембрану. После этого пленка аккуратно снималась с поверхности.

Полученные гибридные мембраны были в целом визуально однородными, однако наблюдалась небольшая мутность. Результаты СЭМ показали (рис.2), что нанотрубки равномерно распределены по поверхности, а значит и объему мембраны. На рис.2 видны характерные микрополости, размер которых возрастает с ростом концентрации галлуазита, что согласуется с данными работы [11].

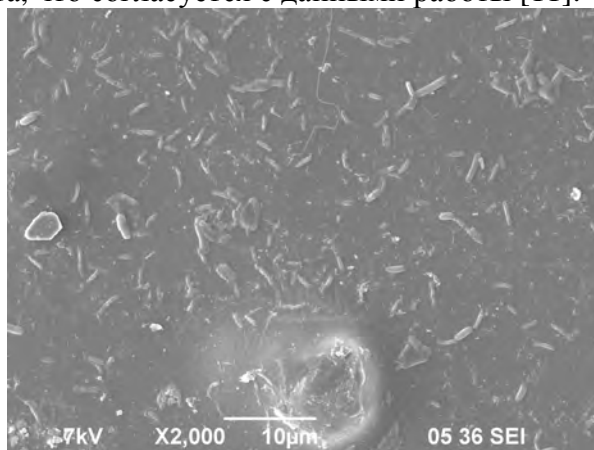


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности гибридной мембраны МФ-4СК, объемно модифицированной нанотрубками галлуазита

После синтеза мембраны отмывались водой и уравнивались растворами HCl, LiCl, или NaCl необходимых концентраций. Затем транспортные характеристики мембран исследовались экспериментальными методами, описанными в работе [12]. Удельная электропроводность мембран (κ_m , См/м), в случае растворов NaCl и HCl концентрации 0.1 М, вычислялась по данным о сопротивлении системы, измеренном на активной части импеданса переменного

тока частоты 50-500 кГц ртутно-контактным методом. Диффузионный поток J и интегральный коэффициент диффузионной проницаемости P определялись по диффузии раствора электролита (NaCl) в чистую воду в двухкамерной ячейке, оборудованной платинированными платиновыми электродами и двумя магнитными мешалками, скорость вращения которых была равной 200 (мин)^{-1} . Все эксперименты выполнялись при постоянной температуре 25°C . Ошибка в определении транспортных характеристик каждого образца мембраны не превышала 3-5%. Экспериментальные значения диффузионной проницаемости показаны точками на рис. 3.

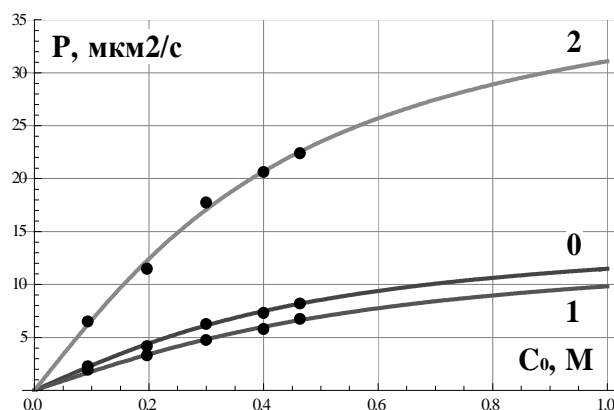


Рис. 3. Диффузионная проницаемость исходной МФ-4СК (0) и модифицированных нанотрубками галлуазита мембран 1 (5 мас. %) и 2 (8 мас. %). Точки – экспериментальные данные, кривые – расчет по формуле (9)

Обсуждение результатов

Сравнением экспериментальных и теоретических значений диффузионной проницаемости, используя упрощенную формулу (9) и пакет программ *Mathematica 9* с помощью метода наименьших квадратов, были найдены два главных физико-химических параметра мембраны: эффективная средняя подвижность ионов Na^+ и Cl^- (\bar{D}_m/γ) и эффективная обменная емкость ($\rho\gamma$) (табл. 1).

Таблица 1. Основные физико-химические и транспортные свойства исследуемых мембран

Мембрана	h , мкм	\bar{D}_m/γ , мкм ² /с	$\rho\gamma$, М	κ_m , См/м 0.1 М-NaCl/HCl
МФ-4СК	390	15.9	0.66	1.19/5.82
МФ-4СК +5% вес. галлуазита	310	14.6	0.81	0.80/3.84
МФ-4СК +8% вес. галлуазита	290	42.2	0.62	1.34/6.80

Из таблицы видно, что гибридная мембрана с 5% содержанием галлуазита обладает лучшими характеристиками по сравнению с мембраной с 8% содержанием галлуазита по массе, потому что имеет более высокую обменную емкость и значительно более низкую диффузионную проницаемость, в том числе в сравнении с немодифицированной мембраной МФ-4СК. Вероятно, добавление в матрицу 8 мас. % галлуазитных нанотрубок приводит к необратимой деградации перфторированной

катионообменной мембраны. Это предположение подтверждается возрастанием электропроводности (последний столбец таблицы) и увеличением размера микрополостей на поверхности и внутри мембраны. При известной величине обменной емкости исходной мембраны 0.98 М усредненный коэффициент равновесного распределения пары ионов γ равен 0.67, а усредненная подвижность \bar{D}_m ионной пары в мембране равна $10.7 \text{ мкм}^2/\text{с}$, что находится в согласии с результатами работы [13].

Рис. 3 показывает хорошее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями диффузионной проницаемости P как функции концентрации электролита NaCl для всех трех исследованных мембран даже в случае применения приближенной формулы (9). При использовании неявной формулы (8) можно добиться уточнения значений физико-химических параметров и найти индивидуальные коэффициенты диффузии ионов в мембране.

Заключение

Таким образом, в данной работе продолжено развитие метода количественной оценки физико-химических параметров системы раствор электролита - ионообменная мембрана - вода (усредненных и индивидуальных коэффициентов диффузии и равновесного распределения ионов). Параметры гибридных катионообменных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных галлуазитом, были получены с помощью разработанного метода с использованием экспериментальных данных по диффузионной проницаемости мембраны в растворах бинарного электролита NaCl. Результаты позволили оценить влияние степени модификации мембран нанотрубками галлуазита и выбрать оптимальную композицию гибридной мембраны.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №14-19-01045.

Список литературы

1. Munar A. et al. // *J. Electrochem. Society*. 2010. Vol. 157. No 8. pp. B1186.
2. Neburchilov V., Martin J., Wang H., Zhang J. // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 169. pp. 221-238.
3. Сафронова Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // *Журнал неорганической химии*. 2010. Т. 55. № 1. С. 16-20.
4. Чирков Ю.Г., Ростокин В.И. // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. № 2. С. 193-202.
5. D'Epifanio A. et al. // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. pp. 813-821.
6. Pereira F. Et al. // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20. pp. 1710-1718.
7. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 392 с.
8. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. Vol. 79. pp. 181-198.
9. Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139. pp. 29-44.
10. Filippov A., et al. // *J. Material Sci and Chem. Engineering*. 2015. No 3. pp. 58-65.
11. Berns B.A., Romanovicz V., de Camargo Forte M.M., Carpenter D.E.O.S. // *Int. J. Chemical, Biomolecular, Metallurgical, Materials Science and Engineering*. 2013. Vol. 7. No. 2. pp. 704-709.
12. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. Vol. 139. pp. 3-28.
13. Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. // *J. Membr. Sci.* 2014. Vol. 471. pp. 110-117.

References

1. Munar A. et al., *J. Electrochem. Society*, 2010, Vol. 157, No 8, pp. B1186
2. Neburchilov V., Martin J., Wang H., Zhang J., *J. Power Sources*, 2007, Vol. 169, pp. 221-238.
3. Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B., *J. Inorganic Chemistry*, 2010, Vol. 55, No 1, pp. 16-20.
4. Chircov Yu.G., Rostokin V.I., *J. Electrochemistry*, 2009, Vol. 45, No 2, pp. 193-202.
5. D'Epifanio A. et al., *Chem. Mater.*, 2010, Vol. 22, pp. 813-821.
6. Pereira F. et al., *Chem. Mater.*, 2008, Vol. 20, pp. 1710-1718.
7. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. Ions transport in membranes. Moscow, Nauka Publ., 1996, 392 p.
8. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., *J. Membr. Sci.*, 1993, Vol. 79, pp. 181-198.
9. Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, Vol. 139, pp. 29-44.
10. Filippov A. et al., *J. Material Sci and Chem. Engineering*, 2015, No 3, pp. 58-65.
11. Berns B.A., Romanovicz V., de Camargo Forte M.M., Carpenter D.E.O.S., *Int. J. Chemical, Biomolecular, Metallurgical, Materials Science and Engineering*, 2013, Vol. 7, No 2, pp. 704-709.
12. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, Vol. 139, pp. 3-28.
13. Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B., *J. Membr. Sci.*, 2014, Vol. 471, pp. 110-117.

Филиппов Анатолий Николаевич – профессор кафедры высшей математики, д. ф.-м. н., РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

Афонин Денис Сергеевич – старший инженер кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва

Конonenko Наталья Анатольевна – профессор кафедры физической химии, д.х.н., ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Шкирская Светлана Алексеевна - доцент кафедры физической химии, к.х.н., ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Filippov Anatoly N. – Prof., Department of Higher Mathematics, Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Afonin Denis S. – senior engineer, Department of Physical and Colloid Chemistry, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow

Kononenko Natalia A. – Prof., Dr. Sci. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar

Shkirskaya Svetlana A. - Associate Prof., Ph.D. (Chemistry), Department of Physical Chemistry, Kuban State University, Krasnodar