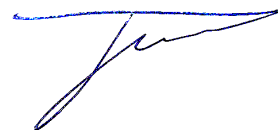


На правах рукописи



**ПОСТНОВ
ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ**

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАФИОНА И ФУЛЛЕРОИДНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность: 02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена на кафедре химии твердого тела Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель:

Мурин Игорь Васильевич

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии твердого тела Института химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Официальные оппоненты:

Чарыков Николай Александрович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Томаев Владимир Владимирович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры общей и технической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Ведущая организация

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита диссертации состоится «___»_____2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного Совета Д-212.232.41 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198004, Санкт-Петербург, Средний проспект В.О., д. 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А. М. Горького СПбГУ по адресу: Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9. Автореферат и диссертация размещены на сайте www.spbu.ru

Автореферат разослан «___»_____2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

С. М. Шугуров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время наблюдается постоянно растущая потребность в инновационных материалах с заданными функциональными свойствами. Особое место среди них занимают органические высокомолекулярные твердые электролиты, такие как перфторированный сульфокатионит Нафион, сочетающий высокую протонную проводимость с химической и термической устойчивостью, селективностью и механической прочностью. Тем не менее, использование Нафиона в различных процессах и электрохимических устройствах имеет ряд ограничений, наиболее существенным из которых является резкое снижение протонной проводимости в условиях низкой влажности. Перспективным подходом для улучшения эксплуатационных качеств Нафиона является создание композиционных материалов на его основе путем введения в матрицу полимера наноразмерных частиц с целью изменения структуры пор и каналов иономера, отвечающих за транспортные свойства, а также для улучшения влагоудерживающей способности полимерных мембран. На сегодняшний день наиболее полно охарактеризованы мембраны Нафион, допированные наночастицами оксидов, неорганических солей, гетерополикислот [1, 2]. Фуллероидные материалы, к которым относят фуллерены и их производные, а также углеродные нанотрубки различной морфологии (в том числе с привитыми кислотными группами) изучены в качестве допантов в полимер Нафион сравнительно мало и сведения о свойствах подобных композиционных материалов в имеющихся публикациях довольно фрагментарны. А priori повышенный интерес обусловлен также тем, что размеры углеродных наночастиц близки к размерам пор и каналов Нафиона, отвечающих за его транспортные свойства, и, очевидно, они, внедряясь в эти каналы, могут существенно влиять на структуру и характеристики синтезируемых гибридных материалов. В этой связи актуальным является синтез и исследование физико-химических свойств композитов на основе Нафиона и различных фуллероидных наполнителей. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №14-08-0085(2014-2016г.)

Целью настоящей работы является систематическое исследование фуллероидных материалов – легких фуллеренов C_{60} и C_{70} и ряда их водорастворимых производных, а также углеродных нанотрубок (УНТ), синтезированных по оригинальной методике (в том числе функционализированных) в качестве допантов к иономеру Нафион, включающее разработку подходов к синтезу соответствующих композиционных материалов, изучение их физико-химических свойств.

В рамках исследования решались следующие задачи:

1. Синтез композиционных материалов на основе Нафiona, с различным содержанием фуллеренов C_{60} и C_{70} , а также их водорастворимых производных;
2. Разработка методики получения катализатора для синтеза тонких однородных углеродных нанотрубок с малым количеством слоев методом химического осаждения из газовой фазы, а также синтез образцов углеродных нанотрубок по предложенной методике;
3. Исследование полученных нанотрубок методами БЭТ, КР-спектроскопии, ПЭМ, СЭМ;
4. Синтез композиционных материалов на основе Нафiona, с варьируемым содержанием углеродных нанотрубок различной морфологии, в том числе функционализированных кислотными группами;
5. Синтез композиционных материалов на основе Нафiona, с различным содержанием коллоидного кремнезема (аэросила), а также аэросила, функционализированного кислотными группами (материалы сравнения);
6. Изучение свойств полученных композиционных материалов физико-химическими методами анализа (импедансная спектроскопия, ЯМР, ТГА, ПЭМ, гравиметрия).

Научная новизна работы может быть сформулирована в виде следующих положений:

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния наноуглеродных допантов (индивидуальные фуллерены C_{60} и C_{70} , многослойные углеродные нанотрубки различной морфологии, в т.ч. синтезированные по оригинальной методике а также с привитыми группами ($-COOH$, $-SO_3H$), водорастворимые производные фуллеренов $C_{60}(OH)_{24-26}$, $(C_{70}(OH)_{18-20})$, $C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$) на свойства композитов. Выявлено, что основной причиной улучшения проводящих свойств Нафiona при допировании является изменение геометрии его пор и каналов;
2. Предложен новый кобальтсодержащий катализатор на основе аэросилогеля, полученный методом ионного обмена для синтеза углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы;
3. Образцы многослойных углеродных нанотрубок, синтезированные с использованием предложенного катализатора демонстрируют высокую однородность структуры, диаметр 6-8 нм и низкое содержание аморфного углерода.

Практическая значимость работы определяется тем, что в результате исследований:

- Получены композиты, демонстрирующие более высокую протонную проводимость в условиях низкой влажности, которые могут рассматриваться в качестве перспективных материалов при разработке протонпроводящих

мембран для низкотемпературных топливных элементов, либо чувствительных элементов датчиков влажности;

- Выявленные причины изменения проводимости иономера Нафион при модификации могут позволить прогнозировать свойства аналогичных систем «матрица-допант»;

- Предложенный в работе кобальтсодержащий катализатор позволил получить высококачественный наноуглеродный материал методом химического осаждения из газовой фазы. Синтезированные углеродные нанотрубки обладали высокой однородностью и малым количеством слоев, что в сочетании с простотой реализации метода открывает перспективы использования катализатора в промышленном масштабе.

Достоверность и обоснованность полученных данных подтверждается воспроизводимостью результатов анализа, корректностью применения исследовательской аппаратуры, согласием с имеющимися литературными данными, положительными результатами промышленных испытаний датчиков влажности на основе синтезированных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтез композитов на основе иономера Нафион, содержащих углеродные наночастицы и обладающих более высокой протонной проводимостью;
2. Разработка методики получения кобальтсодержащего катализатора для синтеза углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы;
3. Результаты исследования синтезированного наноуглеродного материала физико-химическими методами анализа;
4. Результаты исследования композиционных материалов на основе Нафиона физико-химическими методами анализа.
5. Закономерности и причины изменения электролитических свойств полученных композиционных материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 7 российских и международных конференциях: 7-ая Российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» (Санкт-Петербург, 2011), III Международная научная конференция «НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ-2012: РОССИЯ-УКРАИНА-БЕЛАРУСЬ» (Санкт-Петербург 2012), International Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter” (Санкт-Петербург, 2013), 9-ая Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2013), VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014), 18th International Symposium on the Reactivity of Solids (Санкт-

Петербург, 2014), X Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2015).

Личный вклад соискателя. Автором работы выполнен синтез допантов и композиционных материалов для исследований, получены основные экспериментальные результаты, осуществлена их обработка. Проведен анализ и обобщение полученной информации.

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, а также в тезисах 7 докладов на конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов и списка литературы (129 наименований). Работа изложена на 152 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков и 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении перечислены положения, выносимые на защиту, сформулированы основные цели и задачи, описана актуальность и новизна темы диссертационной работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор и посвящена рассмотрению основных типов протонпроводящих полимерных электролитов. Описана структура и свойства перфторированного сульфокатионита Нафион. Рассмотрены преимущества композиционных материалов на основе Нафиона а также основные группы допантов, исследованных к настоящему времени и эффекты от их внедрения в протонпроводящие полимеры. Описаны подходы к синтезу углеродных нанодопантов: многослойных углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на различных катализаторах, функционализация нанотрубок и легких фуллеренов. Сформулированы выводы из литературного обзора, позволившие обосновать выбор объектов исследования.

Во второй главе дано описание методики синтеза углеродных нанотрубок включающее нанесение соединений кобальта на поверхность носителей на основе кремнезема с различной пористой структурой, процедуру выращивания нанотрубок в кварцевом реакторе, очистку полученного наноуглеродного материала. Описаны процедуры функционализации углеродных нанодопантов (фуллеренов и нанотрубок) кислотными группами. Приведена процедура функционализации аэросила (материала сравнения) кислотными группами. Описана процедура приготовления композитных пленок «Нафион – допант». Охарактеризовано распределение допантов в синтезированных полимерных композитах.

В третьей главе дано описание методов исследования физико-химических свойств синтезированных материалов.

В четвертой главе проанализированы характеристики нанотрубок полученных по методике, предложенной в настоящей работе, представлены данные исследования физико-химических свойств синтезированных полимерных композитов на основе Нафиона и углеродных нанодопантов. Приведено обсуждение полученных результатов.

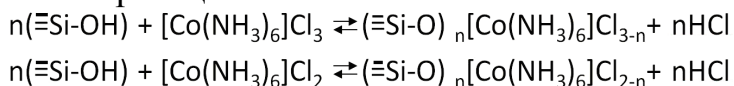
Основные результаты работы представлены ниже.

Углеродные нанотрубки для получения композитов

Основное внимание в работе было уделено исследованию влияния различных видов наноуглеродных допантов на протонную проводимость полимерных композитов «Нафион-модификатор». Помимо этого, была предпринята попытка выяснить, какие из характеристик вносимых углеродных наночастиц играют определяющую роль при изменении проводящих свойств материалов, полученных на их основе. С этой целью нами были выбраны как гидрофобные, так и гидрофильные модификаторы, в том числе с привитыми кислотными группами. В качестве гидрофобных допантов применялись фуллерены C_{60} и C_{70} , многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) различной морфологии. В качестве гидрофильных – фуллеренолы $C_{60}(OH)_{24-26}$, $C_{70}(OH)_{18-20}$ а также аэросил (материал сравнения). В качестве гидрофильных допантов, содержащих группы-доноры протонов – малонаты фуллеренов $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$, гексабутилсульфофуллерен $C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, многослойные углеродные нанотрубки с привитыми группами $-COOH$ и $-SO_3H$ а также аэросил с привитыми группами $-(CH_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3H$ (материал сравнения). Из проанализированных нами литературных данных следует, что наиболее выраженным влиянием на протонную проводимость композитов обладают однослойные нанотрубки. В связи со сложностью производства и высокой стоимостью упомянутого сырья, интерес представляет разработка процедуры синтеза тонких многослойных нанотрубок (МУНТ) с малым количеством слоев методом CVD (более простым в реализации) и исследование их влияния в качестве допанта на проводящие свойства Нафиона а также выявление влияния морфологии вводимых МУНТ на проводимость соответствующих композитов.

В качестве носителей катализатора для синтеза нанотрубок нами испытывались три вида кремнезема с различной пористой структурой: аэросилогель, крупнопористый силикагель и мезопористый кремнезем.

Прививку аммиачного комплекса к поверхности SiO_2 можно представить реакциями:



Характеристики носителей после модифицирования их поверхности ионами кобальта представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики катализаторов

Носитель	$S_{уд}, м^2/г$	Содержание Со	
		Ммоль/г	Мкмоль/м ²
АСГ800 модифицирован ионами Co^{2+}	200±10	0,14±0,01	0,70±0,04
АСГ800 модифицирован ионами Co^{3+}	193±10	0,050±0,003	0,26±0,01
КСКГ модифицирован ионами Co^{3+}	390±20	0,12±0,01	0,30±0,02
МСМ-41 модифицирован ионами Co^{3+}	660±33	0,41±0,02	0,62±0,03

Необходимо отметить, что для всех катализаторов содержание силанольных групп на предельно гидроксильной поверхности (8 мкмоль/м²) значительно превышает содержание кобальта, нанесенного методом ионного обмена. Нанесение кобальта также привело к сокращению удельной поверхности мезопористого кремнезема МСМ-41 более чем на 30%. Непосредственно перед синтезом нанотрубок нанесенные соединения кобальта восстанавливали в токе водорода при температуре 700°C до металлического состояния. Синтез нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на кобальтсодержащих катализаторах проводили в режиме кипящего слоя в трубчатом кварцевом реакторе путем разложения паров этилового спирта при температурах 600, 700 и 800°C.

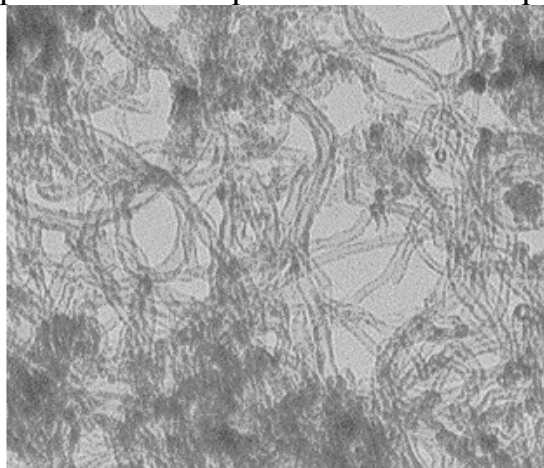


Рис. 1 Электронная микрофотография углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора МСМ-41 (Co^{3+})

На рисунке 1 приведена электронная микрофотография углеродных нанотрубок полученных с использованием кобальтсодержащего МСМ-41, отличающегося высокой однородностью пористой структуры. Диаметр трубок, выращенных на данном носителе (6-10 нм) превосходит диаметр пор МСМ-41 (4 нм), что можно связать с изменениями пористой структуры подложки в процессе синтеза катализатора (на что также указывает существенное сокращение удельной поверхности кремнезема). Толщина стенок нанотрубок составляет 2-3 нм.

Структура крупнопористого силикагеля содержит более крупные поры (~12 нм), представляющие собой зазоры между глобулами.

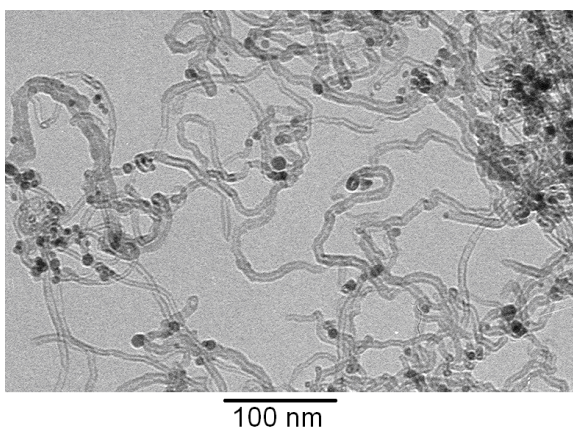


Рис. 2 Электронная микрофотография углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора КСКГ (Co^{3+})

Пористая структура подложки не претерпевает заметных изменений в процессе нанесения кобальта, о чем свидетельствует близость удельной поверхности силикагеля до и после нанесения катализатора. Диаметр углеродных нанотрубок, выращенных на данном носителе (рис. 2) имеет более заметный разброс (5-16 нм), кроме того, для таких нанотрубок характерна их бóльшая извилистость (дефектность).

Аэросилогель, полученный с использованием гидротермальной обработки, имеет однородную пористую структуру в сочетании с высокой поверхностью и крупными мезапорами (25 нм). Отметим характерные особенности морфологии нанотрубок, выращенных на данном носителе (рис. 3). Для нанотрубок характерен близкий диаметр (6-8 нм) а также тонкие стенки (1-2 нм). На микрофотографиях заметны частицы металлического кобальтового катализатора в виде черных сферических частиц. Этот катализатор не удаляется в результате последовательной обработки нанотрубок плавиковой и соляной кислотами, что, очевидно, указывает на то, что частицы катализатора заключены в углеродные оболочки. Также на микрофотографии

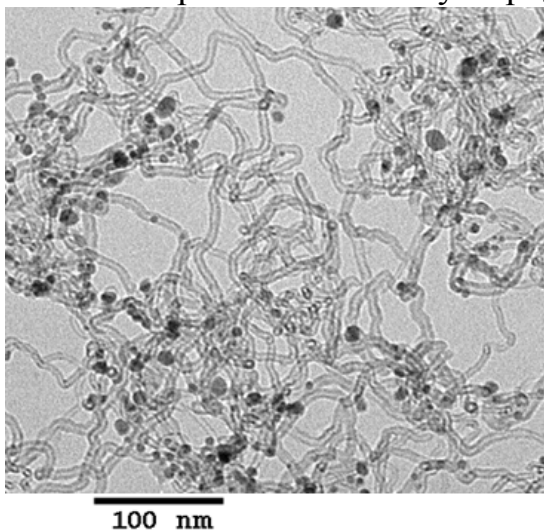


Рис. 3 Электронная микрофотография углеродных нанотрубок, полученных с использованием катализатора АСГ800 (Co^{3+})

присутствуют темные окружности со светлыми пятнами посередине. Эти образования находятся по краям нанотрубок и, очевидно, представляют собой их открытые концы. Существенной разницы в морфологии получаемых нанотрубок между носителями модифицированными ионами Co^{2+} и Co^{3+} не наблюдалось. Кроме того варьирование температуры выращивания МУНТ (600, 700 и 800°C) не приводило к существенному изменению структуры получаемого наноуглеродного материала.

Сопоставляя данные ПЭМ по морфологии нанотрубок, можно заключить, что оптимальным носителем для выращивания тонких и однородных

МУНТ в выбранных условиях является аэросилогель.

Для очистки полученного наноуглеродного материала от катализатора, представляющего собой кобальтсодержащий кремнезем, было опробовано 4 методики: кислотная обработка, щелочная обработка, щелочная обработка в сочетании с ультразвуком, щелочная обработка с экстракцией. Результаты элементного анализа наноуглеродного материала после очистки приведены в таблице 2

Таблица 2. Состав образцов углеродных нанотрубок после очистки

Метод очистки	Содержание, %		
	Si	Co	C
Кислотная обработка	1,10±0,11	0,58±0,06	98,9±1,9
Щелочная обработка	7,65±0,77	3,20±0,32	89,1±1,8
Щелочная обработка с экстракцией толуолом	6,70±0,67	3,10±0,31	90,2±1,8
Щелочная обработка с ультразвуком	3,80±0,38	2,85±0,29	93,3±1,9

Из полученных данных видно, что кислотная очистка, сочетающая последовательную обработку продукта синтеза плавиковой и соляной кислотами, обеспечивает наиболее полное удаление из наноуглеродного материала как силикатной матрицы, так и остатков металлического катализатора.

Соотношение полос 1300 см^{-1} (D-линия, имеющая также обертона в области 2600 см^{-1}) и 1550 см^{-1} (G-линия) в КР спектре нанотрубок (рис. 4) позволяет сделать вывод о низком содержании аморфного углерода в синтезированном материале. Наличие полос 180 см^{-1} и 260 см^{-1} (дыхательная мода, RBM) свидетельствует о присутствии в материале примеси

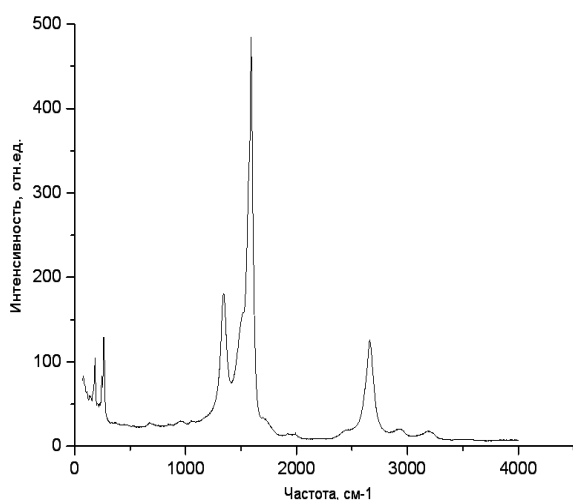


Рис. 4. КР спектр углеродных нанотрубок.

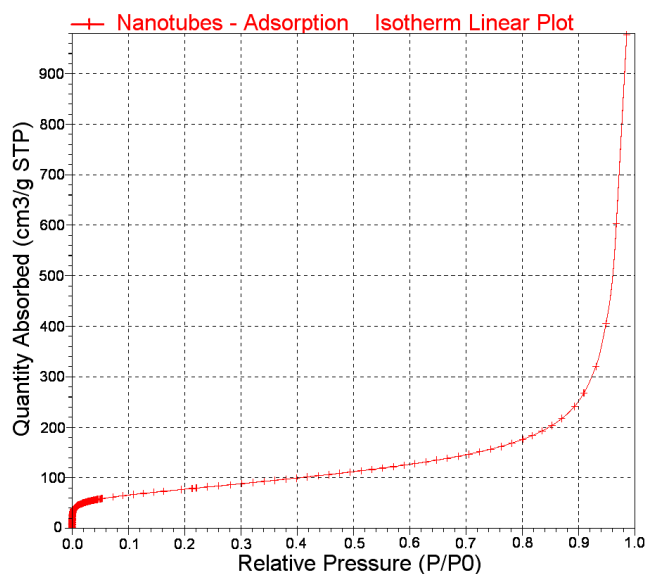


Рис. 5. Изотерма адсорбции азота на углеродных нанотрубках.

однослойных нанотрубок диаметром 1,24 и 0,86 нм.

На рис. 5 представлена изотерма адсорбции азота на углеродных нанотрубках, снятая при температуре $-195,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ характерной особенностью которой является резкий подъем в области низких относительных давлений, что связано с наличием в образце микропор. Распределение пор по размерам определенное методом Хорвата-Кавазое в модификации Саито-Фоллей демонстрирует наличие в материале пор диаметром порядка 0,85 и 1,2 нм, что согласуется с данными КР-спектроскопии и косвенно указывает на наличие в образце однослойных углеродных нанотрубок. Величина удельной поверхности наноуглеродного материала, определенная методом БЭТ составила $276\pm 14\text{ м}^2/\text{г}$.

Изучение физико-химических свойств композитов

Методом импедансной спектроскопии была исследована проводимость ряда композитов «Нафион - допант» с разными массовыми долями модификатора при постоянной температуре (25° C) и переменной относительной влажности (RH от 12 до 97%). Все исследованные допанты можно разбить на три группы: гидрофобные допанты, гидрофильные допанты, в том числе водорастворимые, а также допанты способные служить донором протонов, в том числе водорастворимые. Все образцы композиционных материалов были получены методом полива, отожжены и очищены от катионных примесей. В качестве гидрофобных допантов нами исследовались фуллерены C_{60} и C_{70} а также МУНТ, полученные по методике, предложенной в настоящей работе и МУНТ производства фирмы «Байер» в качестве материала сравнения. Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии показал, что нанотрубки в готовых композитных пленках присутствуют либо в индивидуальной форме, либо в виде небольших спутанных узелков; фуллерены присутствуют в виде коллоидных частиц размером от 10 до 50 нм (рис. 6).

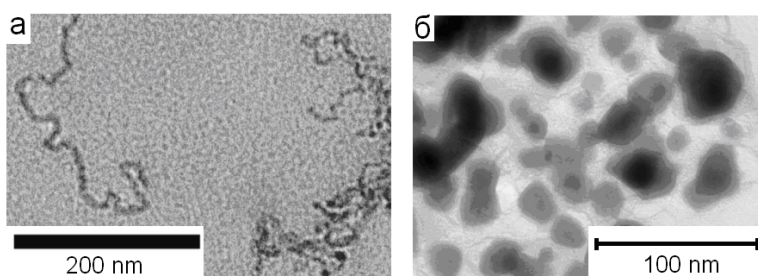


Рис. 6 Характер распределения углеродных нанотрубок (а) и коллоидного C_{60} (б) в композитных пленках (1 масс %).

Зависимости проводимости от относительной влажности для композитов, содержащих гидрофобные допанты, приведены на рисунке 7. Как видно из графиков, внедрение в Нафион частиц

гидрофобного допанта (неспособных служить ни донором протонов, ни центрами сорбции $-\text{SO}_3\text{H}$ групп Нафиона), а также сильно различающихся по морфологии, приводит к увеличению протонной проводимости, которое проявляется наиболее ярко в интервале RH от 12 до 33% и ослабевает по мере роста содержания воды в полимере. В области высокой влажности

(RH > 75%) проводимость композитов оказывается близка к проводимости чистого Нафiona.

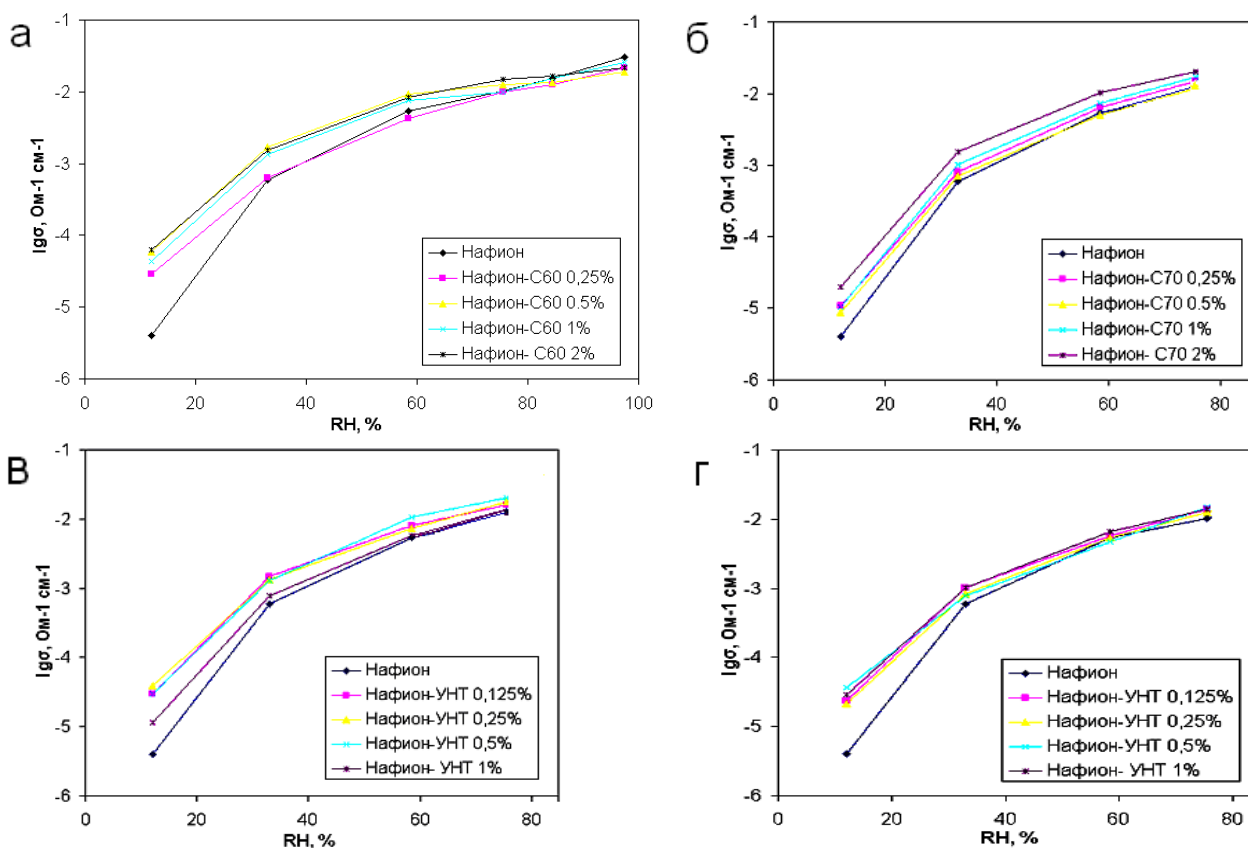


Рис. 7 Протонная проводимость композитов Нафiон – гидрофобные допанты в зависимости от влажности; а–С₆₀, б–С₇₀, в–МУНТ, г–МУНТ («Байер»).

Известно, что в условиях высокой влажности протонный транспорт в Нафiоне близок по механизму к переносу протонов в разбавленных растворах кислот. При низкой влажности протон, ассоциированный с одной или двумя молекулами воды, перемещается по поверхности проводящих

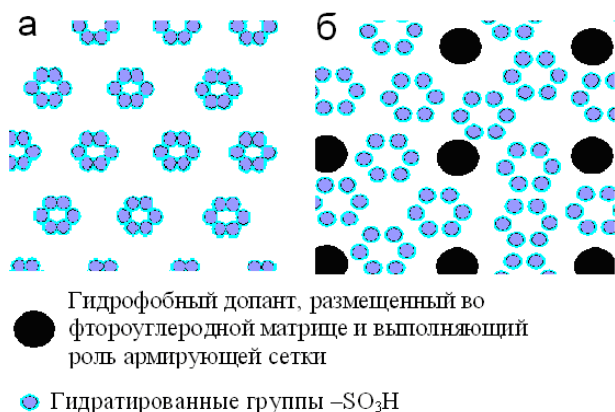


Рис. 8 Иллюстрация влияния гидрофобного допанта на систему ионных кластеров Нафiона: а – чистый Нафiон, б – композит.

каналов полимера. В таких условиях проводимость будет лимитироваться переносом протона от одного ионного кластера к другому (через узкие каналы). Можно предположить, что влияние гидрофобного допанта на проводимость композита при низкой влажности заключается в такой модификации структуры, при которой расстояние переноса протона от кластера к кластеру будет оказываться меньше. Размещенный во фторуглеродной матрице иономера гидрофобный наполнитель при этом может выполнять роль

армирующей сетки или спейсера, способного до определенной степени противодействовать известной трансформации структуры Нафiona, происходящей при его обезвоживании и препятствовать образованию в его структуре маленьких изолированных ионных кластеров, перескок протонов между которыми будет сопряжен с преодолением большего потенциального барьера (рис. 8).

При внедрении в Нафion малых концентраций углеродных нанотрубок

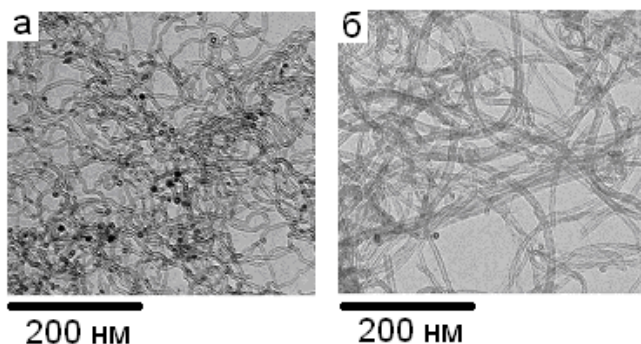


Рис. 9 Различия морфологии МУНТ, синтезированных на кобальтсодержащем аэросилогеле (а) и МУНТ пр-ва «Байер» (б).

с сильно различающейся морфологией (рис. 9) наблюдается более выраженное увеличение протонной проводимости для композитов содержащих углеродные частицы меньшего размера. Так, при RH 12% проводимость композитов содержащих 0,25 масс % МУНТ синтезированных на кобальтсодержащем аэросилогеле составила $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в то время как при допировании

Нафiona нанотрубками пр-ва «Байер» (0,25 масс %) проводимость составила $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Материал сравнения (чистый Нафion) в этих условиях имел проводимость $0,41 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Можно предположить, что при введении в иономер инертных углеродных частиц меньшего диаметра и длины, характерных для МУНТ, синтезированных на кобальтсодержащем аэросилогеле, допант оказывает более выраженное влияние на локальную структуру полимера-матрицы, меняя подвижность фторуглеродных цепочек Нафiona, играющую известную роль при формировании его проводящих каналов.

По данным ПЭМ водорастворимые производные фуллеренов в готовых композитных пленках распределены равномерно, без кристаллизации и образования агрегатов (рис. 10).

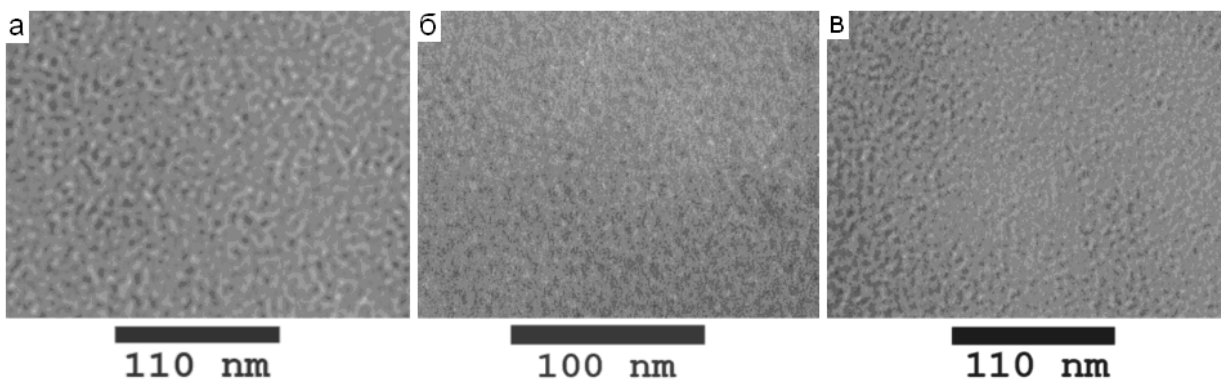


Рис. 10 Распределение водорастворимых производных фуллеренов $\text{C}_{60}[\text{C}(\text{COOH})_2]_3$ (а), $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24-26}$ (б) (1 масс %) в готовых композитных пленках и чистый Нафion (материал сравнения) (в).

Зависимости проводимости от влажности для композитов, содержащих гидрофильные допаны (водорастворимые фуллеренолы $C_{60}(OH)_{24-26}$, $C_{70}(OH)_{18-20}$) приведены на рисунке 11.

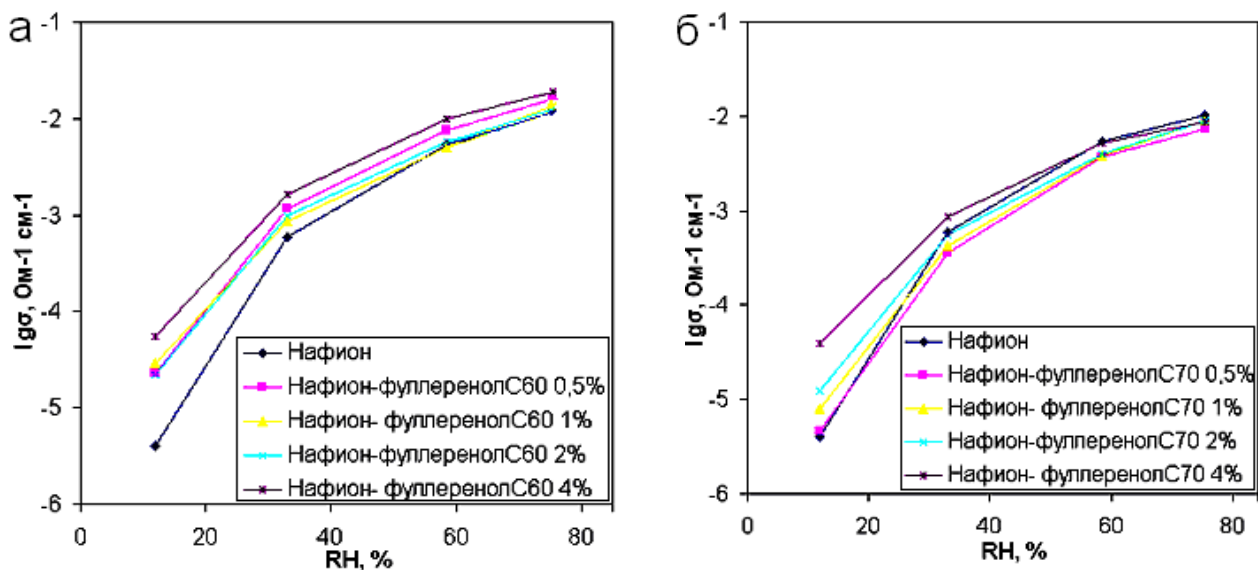


Рис. 11 Протонная проводимость композитов содержащих гидрофильные допаны $C_{60}(OH)_{24-26}$ (а), $C_{70}(OH)_{18-20}$ (б) в зависимости от влажности.

Можно видеть, что характер влияния на протонную проводимость композитов гидрофильных производных фуллеренов аналогичен влиянию гидрофобных допантов с той лишь разницей, что прирост проводимости в области низкой влажности оказывается более выраженным. При $RH > 75\%$ (область не показана на графиках) проводимость композитов также слабо отличается от проводимости чистого Нафийона. Накопленный к настоящему времени опыт внедрения в протонпроводящие полимеры гидрофильных неорганических наночастиц позволяет выделить следующие вероятные механизмы влияния вносимых модификаторов:

а) Гидрофильные частицы, при внедрении в иономер располагаются непосредственно в его порах, занимая определенную часть их объема. При дегидратации иономера поверхность частицы, имеющая кислородсодержащие центры, способна участвовать в переносе протона, что приводит к росту проводимости композита относительно недопированного иономера при низкой влажности. Сорбция гидрофильной частицей дополнительной воды должна усиливать указанный эффект.

б) Препятствуя избыточному сжатию пор при потере Нафийоном воды, частицы допанта способны уменьшать расстояние между соседними ионными кластерами, тем самым облегчая перескок протонов между ними, т.е., облегчать транспорт в узких каналах. При высоком содержании воды в ионмере положительный эффект от допирования будет ослабевать, поскольку перенос протонов будет осуществляться через «свободную» воду, а не по поверхности пор или внедренных частиц.

Таким образом, возможных механизмов влияния на проводимость при введении в иономер гидрофильных частиц больше чем у гидрофобных и для

понимания того какой из них играет доминирующую роль потребовалось изучить влагоудерживающую способность композитов а также охарактеризовать поведение протонов методом ЯМР.

В дополнение к фуллеренолам, были также исследованы гидрофильные углеродные нанодопанты содержащие доноры протонов (привитые кислотные группы) и имеющие различную морфологию: а) водорастворимые производные фуллеренов: гексабутилсульфофуллерен $C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, малонаты $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$, б) углеродные нанотрубки, синтезированные по методике, предложенной в настоящей работе, с привитыми группами $-COOH$ (содержание кислотных групп 1,4 ммоль/г) и $-SO_3H$ (содержание кислотных групп 0,4 ммоль/г).

Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии показал, что в готовых композитных пленках производные фуллерена распределены равномерно, без кристаллизации и образования агрегатов. Функционализированные нанотрубки присутствуют либо в индивидуальной форме, либо в виде небольших спутанных узелков. Из исследованной группы модификаторов, содержащих кислотные группы, наибольший прирост протонной проводимости был отмечен для композитов, содержащих малонат фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$ и углеродные нанотрубки с привитыми группами $-COOH$ (рис. 12).

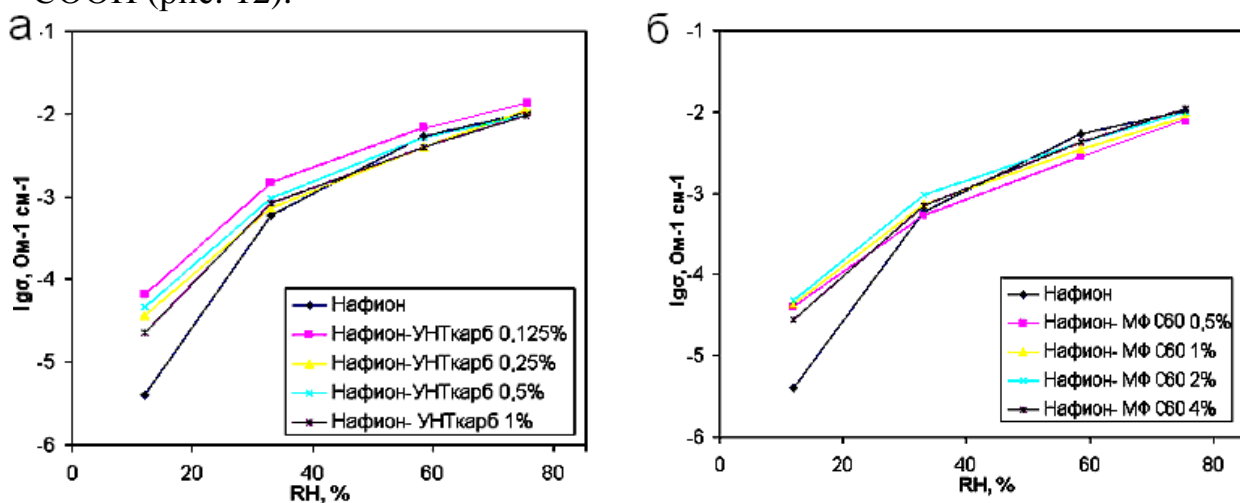


Рис. 12 Протонная проводимость композитов Нафион – гидрофильные допанты (доноры протонов) в зависимости от влажности: а - карбоксилированные углеродные нанотрубки (с привитыми группами $-COOH$), б – малонат фуллерена $C_{60}[C(COOH)_2]_3$.

Анализ зависимостей проводимости от влажности показал, что качественное влияние модификаторов, содержащих кислотные группы, на протонную проводимость Нафиеона не является отличным от двух предыдущих групп вносимых веществ, т.е. допирование приводит к росту протонной проводимости композитов в условиях низкой влажности, но слабо сказывается при высокой. Можно утверждать, что вклад вносимого модификатора как донора протонов (на исследованных нами уровнях содержания допанта) в общую проводимость, если и существует, то не

является ярко выраженным – в противном случае мы могли бы наблюдать воспроизводимый прирост проводимости допированного полимера в области высокой влажности. Дополнительный эксперимент по допированию Нафiona наночастицами аэросила с привитыми кислотными группами $-(\text{CH}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ (0,47 ммоль/г) показал несущественность влияния присутствия кислотных групп на поверхности наночастиц кремнезема на проводимость соответствующих композитов. Так, проводимость композитов, содержащих 1% аэросила при RH=12% составила $(1,84 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$ и $(1,94 \pm 0,23) \cdot 10^{-5}$ См*см⁻¹ для несульфированных и сульфированных частиц соответственно.

Исследование влагоудерживающей способности композиционных материалов с массовой долей допанта 1% весовым методом показало, что эффект удержания дополнительной влаги в матрице Нафiona за счет внесения допанта можно считать несущественным. Количество воды поглощенное исследованными образцами композитов, при изменении RH от 0 до 12% при T=25°C близко к значениям, характерным для чистого Нафiona и в ряде случаев оказывается даже несколько ниже.

Кривые ТГА композитов уравновешенных при RH 100% и T=25°C также демонстрируют идентичный ход при температурах менее 250°C, что подтверждает тезис о несущественном влиянии допирования на влагоудерживающую способность исследуемых материалов.

Для ¹H ЯМР исследования были выбраны композиты с массовой долей допанта 1% и содержащие многослойные углеродные нанотрубки синтезированные на кобальтсодержащем аэросилогеле, углеродные нанотрубки с привитыми группами –COOH, фуллерен C₆₀ в коллоидной форме и водорастворимый малонат C₆₀[C(COOH)₂]₃. Перед исследованием образцы были выдержаны при RH=12, 33 и 100% до достижения постоянного веса при 25°C. Полученные ЯМР спектры композитов (рис. 13, 14, 15) содержат единственную резонансную линию ¹H. С понижением относительной влажности с RH 100 и до 33 и 12% положение линии ¹H смещается в область слабого поля (большого сдвига) как для чистого Нафiona так и для всех композитов. Это определяется повышением удельной доли протонов гидратных оболочек сульфогрупп (для которых характерен большой химический сдвиг) и понижением доли относительно слабосвязанной воды. Для насыщенных водой образцов (RH=100%) наблюдаемый химический сдвиг близок к химическому сдвигу протонов «свободной» воды δ=4-5 м.д. Как видно из спектров, химические сдвиги (положение максимумов полос) на спектрах при RH=100% практически совпадают для чистого Нафiona и композитов, что говорит о слабом влиянии допантов на электронную плотность вблизи протонов, существующих в системе, т.е. «кислотность» протона в Нафione при допировании не меняется. В то же самое время наблюдается сдвиг пика ¹H для композитов в область сильного поля относительно чистого Нафiona при RH 33 и 12% (сдвиг более выражен при RH=33%). С одной стороны подобное смещение

можно было бы объяснить способностью внедренного допанта задерживать в ионных кластерах небольшое количество дополнительной воды, которое весовым методом просто не детектируется.

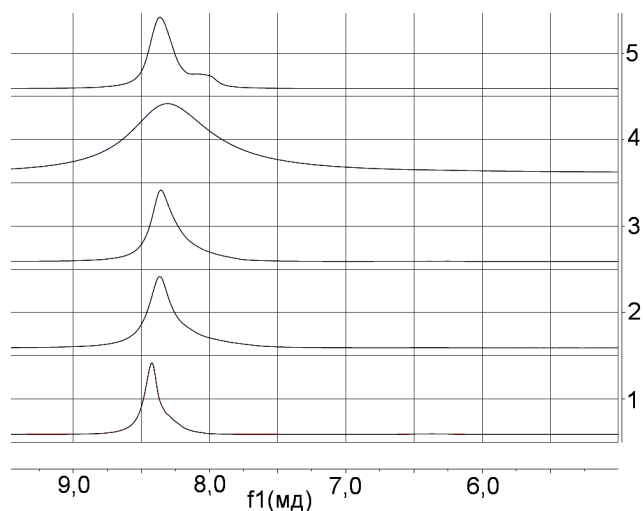


Рис. 13 Спектры ^1H образцов, уравновешенных при $\text{RH}=12\%$ и 25°C . 1-чистый Нафийон, 2-Нафийон допированный фуллереном C_{60} , 3-Нафийон допированный малонатом фуллерена C_{60} , 4-Нафийон допированный МУНТ, 5-Нафийон допированный МУНТ (карбоксилированная форма).

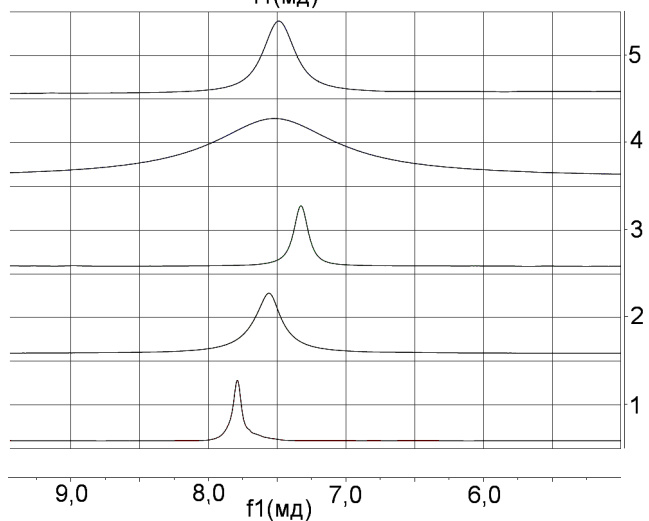


Рис. 14 Спектры ^1H образцов, уравновешенных при $\text{RH}=33\%$ и 25°C . 1-чистый Нафийон, 2-Нафийон допированный фуллереном C_{60} , 3-Нафийон допированный малонатом фуллерена C_{60} , 4-Нафийон допированный МУНТ, 5-Нафийон допированный МУНТ (карбоксилированная форма).

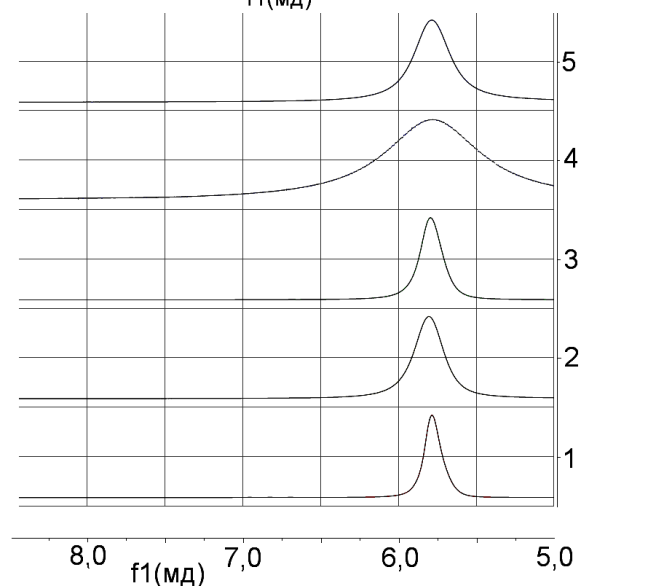


Рис. 15 Спектры ^1H образцов, уравновешенных при $\text{RH}=100\%$ и 25°C . 1-чистый Нафийон, 2-Нафийон допированный фуллереном C_{60} , 3-Нафийон допированный малонатом фуллерена C_{60} , 4-Нафийон допированный МУНТ, 5-Нафийон допированный МУНТ (карбоксилированная форма).

В определенной степени это подтверждается тем, что наибольший сдвиг в область сильного поля при $\text{RH}=33\%$ демонстрирует композит, содержащий малонат фуллерена C_{60} , представляющий собой гидрофильный агент, молекулы которого содержат к тому же «слабокислые» группы

-COOH. С другой стороны, композиты, содержащие гидрофобные допанты (фуллерен C₆₀ и МУНТ) также демонстрируют сдвиги, хотя и более слабые. Такое поведение можно объяснить менее «кучным» расположением сульфогрупп в ионных кластерах соответствующих композитов, что приводит к ослаблению системы водородных связей. При уменьшении количества воды (при снижении RH) для всех исследуемых образцов наблюдается уширение линий протонного резонанса, что свидетельствует об уменьшении ионной подвижности в кластерах. Отмечен также эффект уширения резонансных линий ¹H композитов относительно чистого Нафiona при фиксированной влажности. Наиболее ярко этот эффект проявляется при низкой влажности (RH 12 и 33%), что говорит о том, что локальная подвижность протонов в допированном Нафione ухудшается относительно материала сравнения. При влажности RH=12% полоса ¹H композита «Нафion - карбоксилированные МУНТ» содержит плечо в области сильного поля, что можно связать с присутствием в системе небольшой доли протонов другой химической природы (меньшей кислотности). Вероятнее всего, это - OH группы привитые к поверхности углеродных нанотрубок.

В заключение необходимо отметить, что подвижность протонов, характеризующая ЯМР, представляет собой их подвижность внутри кластеров иономера (пор), т.е. локальную подвижность, в то время как данные по протонной проводимости, полученные методом импедансной спектроскопии, характеризуют перенос протонов на большие расстояния (трансляционная подвижность заряженных частиц), который лимитирован стадией перемещения протона от кластера к кластеру (через узкие каналы). Из данных ЯМР следует, что внедрение в Нафion допантов разной химической природы приводит к уменьшению локальной подвижности протонов в ионных кластерах. В то же время модифицирование облегчает перенос протонов от кластера к кластеру (через узкие каналы), на что косвенно указывают данные импедансной спектроскопии. Исследование влагоудерживающей способности композитов показало отсутствие способности наноуглеродных допантов (как гидрофильных так и гидрофобных) удерживать в полимерной матрице дополнительную воду, наличием которой можно было бы объяснить улучшение протонпроводящих свойств. Таким образом, можно утверждать, что наблюдаемый в условиях низкой влажности прирост протонной проводимости исследованных систем достигается в первую очередь за счет изменения геометрии пор Нафiona. Введение как гидрофильных так и гидрофобных углеродных наночастиц в матрицу иономера предположительно приводит к увеличению размеров ионных кластеров и, соответственно, облегчению ионного переноса между ними. Подобная трансформация структуры в то же время ведет к снижению подвижности протонов внутри самих кластеров, которая, однако, не лимитирует протонпроводящие свойства материала в целом.

Среди исследованных гибридных материалов наиболее существенное увеличение протонной проводимости было отмечено для

композитов, содержащих малые концентрации (< 1 масс. %) кислотно-функционализированных МУНТ, синтезированных по методике, предложенной в настоящей работе. Так, при RH 12% проводимость композита Нафион – карбоксилированные МУНТ (0,125%) составила $4,6 \cdot 10^{-5}$ См*см⁻¹, что более чем на порядок превышает проводимость материала сравнения (чистого Нафиона) в тех же условиях. Таким образом, тонкие многослойные углеродные нанотрубки с привитыми кислотными группами можно рассматривать в качестве перспективного допирующего агента при синтезе композитов на основе Нафиона, обладающих высокой протонной проводимостью в условиях низкой влажности.

Цитируемая литература:

1. А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4, Вып.3. – С.8-29.
2. А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова, Е. В. Герасимова, Е. А. Сангинов. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. – 2012. – Т.81, Вып.3. – С.191-220.

Основные результаты и выводы:

1. Впервые получены образцы композиционных материалов на основе иономера Нафион с различным содержанием водорастворимых производных фуллеренов ($C_{60}(CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3H)_6$, $C_{60}[C(COOH)_2]_3$, $C_{70}[C(COOH)_2]_3$).
2. Предложен новый катализатор на основе аэросилогеля, модифицированного ионами кобальта, для синтеза многослойных углеродных нанотрубок методом химического осаждения из газовой фазы.
3. С использованием методов ПЭМ и СЭМ установлено, что кобальтсодержащий аэросилогель позволяет выращивать многослойные нанотрубки малого диаметра (6-8 нм) и высокой однородности, которые являются эффективными допантами иономера Нафион.
4. Методом импедансной спектроскопии установлено влияние вносимого модификатора на проводящие свойства полученных материалов. Для синтезированных композитов отмечено увеличение протонной проводимости в условиях низкой влажности.
5. Исследование полученных композитов методом ТГА и гравиметрией показало, что введение допанта не влияет на способность композитов удерживать в своей структуре дополнительную воду, способную участвовать в протонном переносе.
6. Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии свидетельствует о высокой однородности распределения допантов в синтезированных материалах.

7. Исследование полученных композитов методом ЯМР выявило, что внедрение в Нафион наночастиц углеродных допантов разной природы – как гидрофильных, так и гидрофобных приводит к уменьшению локальной подвижности протонов в ионных кластерах полимера (порах). При этом облегчается протонный перенос в узких каналах (от кластера к кластеру), на что косвенно указывают данные импедансной спектроскопии.

8. Сопоставление экспериментальных данных показало, что в условиях низкой влажности ($RH < 40\%$) увеличение протонной проводимости (рост трансляционной подвижности протонов) Нафиона при допировании достигается в первую очередь за счет изменения геометрии ионных кластеров полимера. Подобная трансформация структуры в то же время приводит к снижению подвижности протонов внутри самих кластеров, которая, однако, не лимитирует протонпроводящие свойства материала в целом.

Публикации по теме работы

1. D. V. Postnov, V. N. Postnov, I. V. Murin, N. A. Mel'nikova, K. N. Semenov. Nafion-based composite solid electrolytes containing water-soluble fullerene C60 derivatives // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V.86, № 4. – P.894-896.

2. D. V. Postnov, V. N. Postnov, I. V. Murin, N. A. Mel'nikova, A. G. Novikov. Nafion-based composite solid electrolytes containing carbon nanotubes // Russian Journal of General Chemistry. – 2016. – V.86, № 4. – P.890-893.

3. V. N. Postnov, A. G. Novikov, A. I. Romanychev, I. V. Murin, D. V. Postnov, N. A. Mel'nikova. Synthesis of carbon nanotubes from a cobalt-containing aerosilogel // Russian Journal of General Chemistry. – 2014. – V.84, № 5. – P.962-963.

4. D. V. Postnov, N. A. Melnikova, V. N. Postnov, K. N. Semenov, I. V. Murin. Nafion-based nanocomposites with light fullerenes and their functionalized derivatives // REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE. – 2014. – V.39, № 1/2. – P.20-24.

5. В. Н. Постнов, Д. В. Королев, М. М. Галагудза, Д. В. Постнов. Наносенсоры в биологии и медицине: принципы работы и перспективы применения // БИОТЕХНОСФЕРА. – 2013. – Т.26, Вып. 2. – С. 18-27.

6. Д. В. Постнов, И. А. Меньшиков, В. Н. Постнов, Н. А. Мельникова, О. В. Глумов, И. В. Мурин. Нанокompозиты на основе нафиона, содержащие фуллероидные материалы // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. – 2012. – № 2. – С. 84-88.

7. Д. В. Постнов, В. Н. Постнов, И. В. Мурин, Н. А. Мельникова, А. Г. Новиков. Протонная проводимость композитов на основе нафиона, содержащих углеродные нанотрубки // Сборник трудов российской конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» (16-18 ноябрь, 2015, Санкт-Петербург, Россия). – С. 73.

8. D. V. Postnov, N. A. Melnikova, V. N. Postnov, O. S. Svistunova, I. V. Murin. Nafion-based composite materials containing aerosil and polyorganosiloxane modified by aromatic sulfogroups and water-soluble fullerene derivatives // International Symposium on the Reactivity of Solids, ISRS-18, Books of Abstracts (9-13 июнь, 2014, Санкт-Петербург, Россия). – С. 280.

9. О. С. Свистунова, Д. В. Постнов, В. Н. Постнов, Н. А. Мельникова. Композиционные твердые электролиты на основе нафiona и аэросила, содержащие кислотные группы // VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ПО ХИМИИ «Менделеев-2014» (1-4 апрель, 2014, Санкт-Петербург, Россия). – С. 193.

10. Н. А. Мельникова, В. Н. Постнов, Д. В. Постнов, О. С. Свистунова, И. В. Мурин. Композиционные твердые электролиты на основе Нафiona и аэросила, модифицированного ароматическими сульфогруппами // Сборник трудов российской конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ» (11-14 ноябрь, 2013, Санкт-Петербург, Россия). – С. 42.

11. M. Schafer, A. F. Privalov, F. Fujara, I. V. Murin, V. N. Postnov, D. V. Postnov. ^1H diffusion in chemically functionalized fullerene doped Nafion proton electrolyte membranes measured by SFG-NMR // Book of abstract of International Symposium and Summer School in Saint Petersburg “Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter” (8-12 июль, 2013, Санкт-Петербург, Россия). – С. 110.

12. Д. В. Постнов, И. А. Меньшиков, В. Н. Постнов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурин. Протонная проводимость нанокomпозитов на основе нафiona и фуллероидных материалов // III Международная научная конференция НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ–2012: РОССИЯ – УКРАИНА – БЕЛАРУСЬ (19-22 ноябрь, 2012, Санкт-Петербург, Россия). – С. 350.

13. Д. В. Постнов, И. А. Меньшиков, В. Н. Постнов, Н. А. Мельникова, И. В. Мурин. Нанокomпозиты на основе Нафiona, содержащие фуллероидные материалы // Тезисы докладов 7 Российской конференции "Физические проблемы водородной энергетики" (21-23 ноябрь, 2011, Санкт-Петербург, Россия). – С. 82.

Благодарности

Автор выражает признательность научному руководителю, заведующему кафедрой Химии твердого тела Института химии СПбГУ профессору Мурину И. В. за чуткое руководство и проявленное терпение, сотрудникам ресурсного центра "Инновационные технологии композитных наноматериалов" Кириченко С. О., Наумышевой Е. Б., Колоницкому П. Д., Романычеву А. И., а также сотрудникам междисциплинарного ресурсного центра по направлению "Нанотехнологии" Лошаченко А. С. и Данилову Д. В. за консультации и выполненные исследования синтезированных образцов.