



УДК 541.138.12

Синтез и транспортные свойства мембранных материалов с металлическими частицами меди и серебра

Новикова С.А., Ярославцев А.Б.

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

Аннотация

Путем химического осаждения в матрице сульфокатионитной перфторированной мембраны МФ-4СК получены наночастицы меди и серебра. Методом просвечивающей электронной микроскопии охарактеризован размер частиц. Исследовано влияние внедренных частиц на транспортные свойства мембранных материалов.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, диффузия, ионная проводимость, наноматериалы, композиционные материалы

Silver or copper nanoparticles were synthesized in sulfocationite membrane MF-4SK with the use of chemical treatment. Particle sizes were determined by means transmission electron microscopy. The influences of this modification on the transport properties of membrane materials are discussed.

Key words Ionexchange membranes, diffusion, ion conductivity, nanomaterials, composite materials

Введение

Синтез наноматериалов является одной из ключевых направлений современного материаловедения. Основной проблемой является предотвращение процессов агрегации получаемых наночастиц, приводящих к увеличению их размеров и потере многих уникальных свойств. В качестве одного из перспективных подходов для предотвращения этого негативного явления рассматривается синтез наночастиц в матрице пористого материала [1], изолирующего частицы друг от друга. Кроме того, это снижает поверхностное натяжение, являющееся основной движущей силой процессов агрегации наночастиц. Одним из широко используемых методов является синтез наночастиц в нанопористых оксидах и в мицеллах, поверхность которых покрыта поверхностноактивными соединениями [2]. Авторы [3,4] уделили существенное внимание влиянию размеров частиц меди, внедренных в сульфокатиониты КУ-2 и КУ-23 на электродные свойства полученных материалов.

В качестве одной из наиболее перспективных матриц для осуществления синтеза наночастиц можно рассматривать сульфокатионитные ионообменные мембранные материалы. Протекание процессов самоорганизации приводит к формированию в матрице мембран развитой системы нанопор, соединенных друг с

другом каналами [5,6]. Такое строение делает мембрану идеальным нанореактором для синтеза наночастиц. Данный подход использовался в ряде работ для получения наночастиц со специальными магнитными свойствами [7].

Известно, что допирующие агенты оказывают существенное влияние на транспортные свойства полимерных протонпроводящих материалов [8-10]. Среди них можно выделить такие их важнейшие свойства как диффузионная проницаемость, транспортные числа по ионам различного рода и ионную проводимость. Таким образом, работы, связанные с синтезом металлических частиц могут представлять существенный интерес как в плане разработки новых подходов к синтезу наночастиц, так и в плане модификации мембранных материалов.

Целью данной работы являлся синтез наночастиц переходных металлов серебра и меди в матрице мембраны МФ-4СК, а также исследование влияния внедренных частиц на транспортные свойства мембраны.

Методика эксперимента

Синтез неорганических допантов (серебра и меди) осуществляли непосредственно в матрице мембраны МФ-4СК (ООО «Пластполимер», обменная емкость 1 мг-экв/г, толщина 98 мкм) по схеме описанной авторами [11] для синтеза близких по природе композитов на основе катионообменных смол. Сначала в мембрану внедрялись катионы металла, которые затем восстанавливали до свободного металла. Внедрение катиона осуществлялось за счет ионного обмена с протонами функциональных групп МФ-4СК при обработке мембран водными растворами AgNO_3 и CuSO_4 (х.ч.) соответственно. Другим способом введения прекурсора с полимерную матрицу является отливка пленок из раствора МФ-4СК, содержащего соответствующий реагент [12]. Раствор МФ-4СК в изопропанол (6% полимера) смешивали с рассчитанным количеством неорганической соли (AgNO_3 или CuSO_4), гомогенизировали и отливали пленки, которые затем высушивали до полного удаления растворителя. Восстановление катиона проводилось щелочным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (чистота >86%). После проведения синтеза полученные мембраны тщательно отмывали от избытка восстановителя и кондиционировали путем последовательного кипячения в 1% растворе H_2SO_4 и в дистиллированной воде.

Анализ микроструктуры образцов проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке «JEM-101» фирмы «Jeol» при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Измерения протонной проводимости проводили в контакте с водой в интервале температур 20-100°C. Для этого использовали мосты переменного тока «2В-1» фирмы «Элинс» в интервале частот 0.1 Гц ÷ 1 МГц на симметричных ячейках углерод/мембрана/углерод. Величину протонной проводимости находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений.

Для подготовки к проведению диффузионных экспериментов мембраны предварительно выдерживали в 1М растворе NaCl в течение суток для перевода в натриевую форму и отмывали дистиллированной водой от сорбированных хлорид-ионов.

Для определения диффузионной проницаемости мембран в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы (1 М, 0.1М) или хлорида и сульфата натрия (1 М, 0.1 М) и дистиллированную воду. Для исследования взаимной диффузии катионов H^+/Na^+ под действием градиента химического потенциала в сосуды, разделенные мембраной, помещали растворы Na_2SO_4 и H_2SO_4 с эквивалентной концентрацией аниона. Во всех экспериментах в одном из сосудов фиксировали изменение величины рН или электропроводности раствора с шагом 3 с. Электропроводность раствора измеряли методом кондуктометрии на приборе

Эксперт-002. Кондуктометр калибровали с использованием стандартных растворов солей. Время проведения эксперимента составляло не менее двух часов.

Расчет коэффициентов диффузионной проницаемости и взаимной диффузии проводился на основании методики, приведенной в работе [14]. При этом для расчета выбирались линейные участки зависимости отношения потока к градиенту концентрации от времени.

Результаты и обсуждение

Во всех экспериментах по модификации были получены однородные, визуально гомогенные по площади образца мембранные материалы. О присутствии частиц допантов в их матрице можно судить по изменению окраски мембран. В результате внедрения серебра, полученные мембраны приобретают металлический цвет. В случае композитов, содержащих медь, приобретенная красно-коричневая окраска постепенно переходит в серую в результате окисления поверхности меди кислородом воздуха, растворенным в воде.

Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что допирование мембран приводит к образованию в матрице изолированных частиц, характеризующихся бимодальным распределением. Частицы размером 20-60 нм, которые хорошо видны на рисунке 1а, предположительно формируются на поверхности мембраны, где нет пространственных ограничений на их размер. Наряду с этим в матрице мембраны МФ-4СК в основном происходит формирование частиц размером 2-5 нм (Рис. 1 б), которые образуются в порах, ограничивающих их размер.

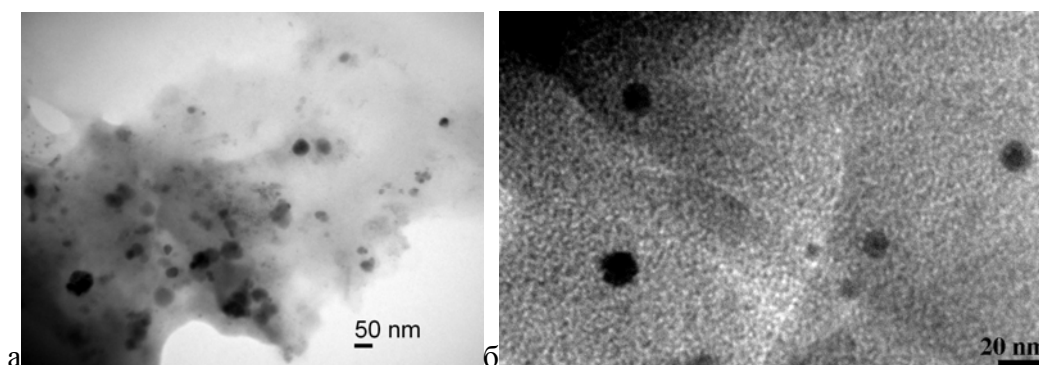


Рис.1 Электронные микрофотографии мембраны МФ-4СК, модифицированной серебром (3% Ag)

Зависимости протонной проводимости исходных и композиционных мембран МФ-4СК, модифицированных частицами металлов, находящихся в контакте с водой, от температуры приведены на рисунке 2. Некоторое уменьшение значения протонной проводимости при внедрении допантов, связано с блокированием ионообменных - SO_3H групп мембраны внедренными частицами. Нельзя исключить и определенной роли процессов окисления металла, приводящего к замещению части протонов и уменьшению концентрации высокоподвижных носителей. В то же время вклад электронной проводимости остается незначительным и составил 0.2-0.3 % для мембран, допированных серебром и 0.07-0.1 % для мембран, допированных медью. Что свидетельствует о том, что концентрация внедренных частиц недостаточна для формирования прямых электрических контактов между частицами металлов. Проводимости литых композиционных мембран превышают таковые для

мембран промышленного производства, хотя определенный разброс проводимости существует даже для образцов, полученных по одной и той же методике (рис.3). Рассчитанные значения энергии активации проводимости для исходных и модифицированных мембран представлены в Таблице 1.

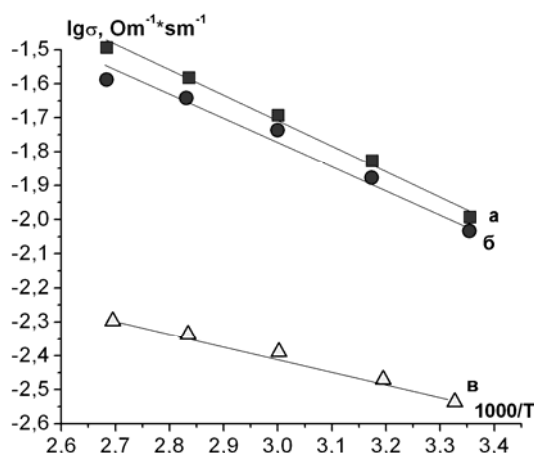


Рис. 2. Температурные зависимости протонной проводимости промышленных мембран: а) МФ-4СК; б) МФ-4СК, модифицированная серебром (5%); в) МФ-4СК, модифицированная медью (5%)

Таблица 1. Энергии активации проводимости.

	МФ-4СК пром.	МФ-4СК пр./ 5% Ag	МФ-4СК пр./ 5 %Cu	МФ- 4СК литая	МФ-4СК лит/ 3%Ag	МФ-4СК лит/ 3%Cu
Еакт., кДж/моль	16,8	15,8	9,8	11,9	11,7	8,5

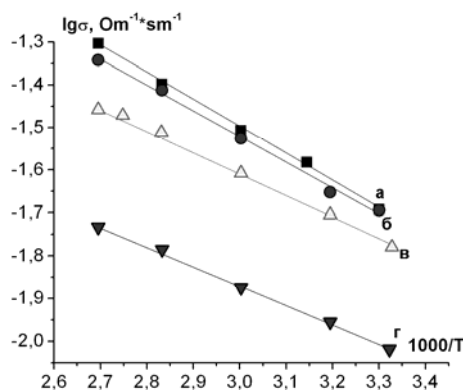


Рис. 3. Температурные зависимости протонной проводимости литых мембран: а) МФ-4СК; б) МФ-4СК, модифицированная серебром (3% Ag); в) МФ-4СК, модифицированная медью (3%Cu); г) МФ-4СК, модифицированная серебром (10% Ag)

Численные значения величин диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии протонов и ионов натрия, рассчитанные на основании описанных выше диффузионных экспериментов, приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Значения диффузионной проницаемости и коэффициентов взаимной диффузии

Раствор	МФ-4СК пром.	МФ-4СК пр. /5%Ag	МФ-4СК пр. /5%Cu
1M NaCl	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$3,15 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$
0,1M Na ₂ SO ₄ /0,1M H ₂ SO ₄	$3,77 \cdot 10^{-6}$	$4,03 \cdot 10^{-6}$	$3,82 \cdot 10^{-6}$

Раствор	МФ-4СК литая	МФ-4СК литая /3%Ag	МФ-4СК литая /3%Cu
1M NaCl	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$5,48 \cdot 10^{-6}$
0,1M Na ₂ SO ₄ /0,1M H ₂ SO ₄	$7,51 \cdot 10^{-6}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$

В экспериментах по определению диффузионной проницаемости диффузия электролита (раствора NaCl) осуществляется путем одновременного перемещения катионов щелочного металла и аниона [14]. При этом величина диффузионной проницаемости (P) задается соотношением:

$$P = \frac{(z_+ + |z_-|)D_+ D_-}{(z_+ D_+ + |z_-| D_-)} \quad (1)$$

где D_+ и D_- - коэффициенты диффузии катионов и анионов, а z_+ и z_- – их заряды. Поскольку в катионообменных мембранах $D_+ \gg D_-$, то диффузионная проницаемость определяется величиной коэффициента диффузии аниона ($P \approx 2D_-$).

Обычно с ростом концентрации контактирующего с мембранами солевого раствора растет и диффузионная проницаемость мембран.

В случае, когда с различных сторон мембраны находятся растворы разбавленной серной кислоты и сульфата щелочного металла, скорость процесса определяется встречной диффузией протонов и катионов Na^+ . Компенсацией заряда за счет диффузии анионов в данном случае вполне можно пренебречь, поскольку она протекает примерно на два порядка медленнее, чем диффузия катионов. В соответствии с этим коэффициент взаимной диффузии аналогично предыдущему случаю можно выразить в виде:

$$D = \frac{(z_{\text{H}^+} + z_{\text{Na}^+})D_{\text{H}^+} D_{\text{Na}^+}}{(z_{\text{H}^+} D_{\text{H}^+} + z_{\text{Na}^+} D_{\text{Na}^+})} \quad (2)$$

где D_{H^+} и D_{Na^+} - коэффициенты диффузии ионов водорода и натрия, а z_{H^+} и z_{Na^+} – их заряды. Поскольку $D_{\text{H}^+} \gg D_{\text{Na}^+}$, то $D \approx 2D_{\text{Na}^+}$ [14].

Введение частиц металлов в матрицу по-разному сказывается на транспортных свойствах мембраны в зависимости от способа получения композита. При модификации готовых промышленных мембран происходит уменьшение диффузионной проницаемости и увеличение скорости взаимной диффузии H^+/Na^+ . Это свидетельствует об увеличении селективности мембраны. В случае литых мембран по сравнению с промышленными значения диффузионной проницаемости выше, как для немодифицированной мембраны, так и для модифицированных, что, скорее всего, связано с большим размером пор литых мембран. Но в случае модифицированных мембран увеличение диффузионной проницаемости в несколько

раз больше. Скорость взаимной диффузии при модификации литых мембран также увеличивается.

Список литературы

- 1.Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.:МГУ. 2003. 288 с.
- 2.Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных композитов на основе твердофазных нанореакторов. Успехи химии. 2004. Т.73. С.974.
- 3.Кравченко Т.А., Крысанов В.А., Столповский А.С., Филатов Г.А., Золотухина Е.В., Загородный А.А. /Электрохимия./ 2006, Т.42., № 3 p.272.
- 4.Кравченко Т.А., Чайка М.Ю., Конев Д.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А./ Электрохимия. 2006, Т.42. №6, p.725.
- 5.Hsu W.Y., Gierke T.D. J. Membr.Sci., 13, 1983, p.307
- 6.Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И./ Успехи химии. 2003. Т.72. С.438
- 7.Yoon M., Kim Y., Kim Y.M., Volkov V., Song H.J., Park Y.J., Park I.-W./ Mat.Chem.Phys., 2004, V.91, p.104
- 8.Aparicio M., Damay F., Klein L./ Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2003, 26, p. 1055–1059
- 9.Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А./ Ж.неорган.химии. 2006. Т.51. с.1206.
10. Stenina I.A., Shalimov A.S., Yaroslavtsev A.B. /J. Fudan University. 2007. V.46. N5. 670
11. Кравченко Т.А., Соцкая Н.В., Крысанов В.А./ Ж. физ. химии. 2001, Т.75, с. 134.
12. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. Ионный перенос в мембранах МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом циркония. Ж.неорган.химии 2008. Т.53. в печати.
13. Березина Н.П., Кононенко Н.А., Дворкина Г.А., Шельдешов Н.В.// Физико-химические свойства ионообменных смол.// Краснодар: Изд-во Краснодар. гос. ун-та. 1999. 82 с.
14. Шалимов А.С., Новикова С.А., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Ж.неорган.химии. 2006. Т.51. №5. С. 767.

Новикова Светлана Александровна – аспирант Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Novikova Svetlana A. – post graduate student of Kurnakov institute of general and inorganic chemistry RAS

Ярославцев Андрей Борисович – чл.-корр. РАН, зав. сектором Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Yaroslavtsev Andrey B. – correspondent member of RAS, head of division of Kurnakov institute of general and inorganic chemistry RAS, e-mail: yaroslav@rfbr.ru