

Козлов Валерий Анатольевич

**Разработка экспериментальной установки и методик исследования
изотопических эффектов при набухании протонообменной мембраны в
смесях H_2O – D_2O на основе фотолюминесцентной и инфракрасной
Фурье-спектроскопии**

Специальность 01.04.01 — Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата физико–математических наук

Москва — 2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: доктор физико–математических наук
Бункин Николай Федорович

Официальные оппоненты: **Лобышев Валентин Иванович**
доктор физико–математических наук,
профессор

Чернега Николай Владимирович
доктор физико–математических наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт спектроскопии
Российской академии наук (ИСАН)

Защита диссертации состоится «__» _____ 2018 г. в __ часов __ минут на заседании диссертационного совета Д __. __. __, созданного на базе _____
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке _____ и на сайтах __, __

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук,
доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Данная работа посвящена исследованию изотопических эффектов, возникающих при набухании полимерных протонообменных мембран в воде с различным содержанием дейтерия, и развитию неразрушающих спектрометрических методик исследования взаимодействия полимеров с жидкими средами. Неразрушающие методики, активно развиваемые в последнее время, находят широкое применение в фундаментальных и прикладных исследованиях, в которых необходимо определить механизм взаимодействия жидкости с твердой поверхностью. При этом значительную актуальность имеет совершенствование диагностических методик, а также экспериментальное изучение различных динамических режимов, возникающих при взаимодействии твердотельной поверхности с исследуемой жидкостью. Интерес к этим исследованиям обусловлен широким спектром приложений, например, в биомедицине и фармакологии. Отметим также, что пропитанные водой полимерные мембраны, изучению которых посвящена данная работа, применяются в низкотемпературной водородной энергетике, в частности, в электролизерах, а также в водородных топливных элементах.

Интересной фундаментальной, но практически мало изученной проблемой является исследование изотопических эффектов, которые, по нашим предварительным оценкам, могут возникать при набухании протонообменной мембраны в воде с различным содержанием дейтерия. В данной диссертационной работе была изучена протонообменная мембрана Нафион™, которая была разработана фирмой DuPont (USA). Нафион представляет собой сополимер тетрафторэтилена (Тефлона) и сомомера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами.

Набухающая в воде мембрана Нафиона представляет собой полимерный (Тефлоновый) каркас и заполненные водой цилиндрические каналы. Благодаря наличию зарядов на границе Нафион - вода, возникающих за счет диссоциации в воде концевых сульфогрупп по схеме $R-SO_3H + H_2O \leftrightarrow R-SO_3^- + H_3O^+$, мембрана приобретает протонообменные свойства, что представляет фундаментальный и прикладной интерес. При изучении Нафиона с помощью малоуглового рентгеновского/нейтронного рассеяния на определенных углах возникает широкий пик в интенсивности рассеяния, обусловленный так называемыми ионными доменами [1]. При этом интенсивность рассеяния растет при уменьшении угла рассеяния, а также при увеличении степени набухания, что объясняется увеличением количества ионных доменов на границе заполненных водой полостей. Расположение этих полостей удовлетворяет модели «локального порядка» [2 – 4], согласно которой их взаимное расположение на микромасштабе с высокой вероятностью оказывается в вершинах правильного тетраэдра. Исследование более высоких степеней набухания обнаруживает дополнительные особенности [5]: от формирования полостей с водой (и ионными доменами на границе) набухание мембраны переходит в так называемый перколяционный режим, и при дальнейшем набухании происходит инверсия структуры мембраны. Этот режим означает пространственное замещение заполненных водой каналов гелеобразной паутиной, состоящей из полимерных частиц, а заполненные водой полости замещаются крупными узлами из полимерных частиц. Режим структурной инверсии, таким образом, можно еще назвать «обратным мицеллообразованием». Структурная инверсия наблюдается при объемном содержании воды в мембране около 50 %, и далее набухание характеризуется переходом в

состояние суспензии из стержнеобразных коллоидных частиц Нафиона. Данное состояние исследовано методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения и медленных нейтронов, а также ядерного магнитного резонанса; в результате были определены радиусы стержнеобразных коллоидных частиц (20 - 25 Ангстрем), и их длина (> 300 Ангстрем) [5].

Значительный интерес представляет формирование вблизи вымачиваемой в воде мембраны Нафиона особого слоя, названного исключенной зоной (exclusion zone, EZ), который способен выталкивать (exclude) коллоидные частицы микронного размера [6]. Формирование таких областей, вообще говоря, характерно не только для полимерных мембран, но и для мышечных волокон и гидрофильных липидных монослоев. Однако, размер исключенной зоны вблизи поверхности Нафиона может достигать нескольких сотен микрон и способен в определенных условиях существовать несколько суток. Существует предположение, что свойства исключенной зоны определяются высокоупорядоченной структурированной фазой молекул воды, которая проявляет свойства жидкого кристалла; автор данной диссертационной работы не разделяет эту точку зрения. В целом, свойства исключенной зоны достаточно хорошо изучены, однако до сих пор не предложена теоретическая модель ее формирования, описывающая кинетические и термодинамические особенности. Важно подчеркнуть, что в ряде работ размер исключенной зоны при вымачивании Нафиона в обычной (природной) воде превосходит этот размер при вымачивании Нафиона в тяжелой воде. Несмотря на широкий интерес к исследованиям Нафиона, до настоящего момента не было проведено систематических исследований процесса набухания этой мембраны в воде с различным содержанием дейтерия. Кроме того, разработанная в данной работе экспериментальная установка по фотолюминесцентной спектроскопии и предложенные методики исследования Нафиона являются уникальными, результаты, описанные в данной работе, получены впервые.

Стоит отметить, что полимерные мембраны Нафион наиболее широко используются в водородных топливных элементах благодаря их высокой термической, механической и химической стабильности, а также высокой протонной проводимости. Марки применяемого в водородной энергетике Нафиона следующие: N115, N117, N1100 и т.д. При этом N117 является наиболее часто используемым материалом для протоно-обменных мембран. По данным обзора [7], число посвященных исследованиям Нафиона научных публикаций за последние 13 лет достигает порядка 5400, и примерно половина этих публикаций посвящена применению Нафиона в водородных топливных элементах, в частности, измерению протонной проводимости мембраны; этот параметр является ключевым при изготовлении топливной ячейки. Как известно, протонная проводимость зависит от различных факторов, основными из которых являются, температура, насыщенность водой, наличие различных наполнителей и толщина мембраны. При этом до сих пор отсутствуют результаты исследования протонной проводимости Нафиона при вымачивании в воде с различным изотопным составом.

Отсюда следует, что проведенные в данной работе исследования являются актуальными в прикладном и фундаментальном контексте изучения полимерных мембран.

Цель работы. Основной целью настоящей диссертационной работы является экспериментальное исследование режимов набухания Нафиона в воде в зависимости от содержания в ней дейтерия с помощью неразрушающих оптических методик.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- разработать неразрушающую экспериментальную методику на основе фотолюминесцентной спектроскопии для изучения изотопических эффектов, проявляющихся при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия;
- на основе разработанной методики создать действующую экспериментальную установку (лабораторный макет) для проведения соответствующих измерений;
- провести на этой установке эксперименты по исследованию динамики набухания Нафиона в воде с различным изотопным составом;
- провести на этой установке эксперименты по измерению пространственного масштаба так называемой "исключенной зоны" при вымачивании Нафиона в воде с различным изотопным составом;
- провести параллельные эксперименты по исследованию набухания Нафиона в воде с различным изотопным составом на установке по Фурье ИК-спектроскопии и убедиться в наличии корреляций для полученных в экспериментах по обоим методикам результатов;

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

- Впервые применены методики фотолюминесцентной и ИК Фурье – спектроскопии для исследования процесса набухания протонообменной мембраны Нафион в воде для всего диапазона возможных концентраций дейтерия: $3 - 10^6$ ppm. В обычной воде содержание дейтерия равно 157 ± 1 ppm [8].
- Методом фотолюминесцентной спектроскопии исследована динамика вымачивания Нафиона в воде в указанном диапазоне концентраций дейтерия. Впервые определены характерные времена динамических режимов при набухании Нафиона.
- Проведены исследования размера «Исключенной зоны», формирующейся на границе раздела «вода - Нафион», в функции содержания дейтерия. Впервые обнаружено, что размер этой области зависит от содержания дейтерия.
- Впервые обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение находящейся в замкнутых полостях в объеме Нафиона остаточной воды, и измерен коэффициент диффузии для такого процесса.

Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью применявшихся экспериментальных методик. Кроме того, полученные нами результаты для набухания Нафиона в обычной (природной) воде согласуются с результатами других исследовательских групп.

Практическая значимость работы определяется тем, что

- Создан лабораторный макет экспериментальной установки и разработана методика изучения динамики набухания Нафиона в различных жидкостях с использованием двух независимых экспериментальных протоколов на основе фотолюминесцентной спектроскопии в геометрии скользящего падения излучения накачки;
- Обнаружена зависимость содержания воды в порах мембраны, коэффициента пропускания в ближнем ИК-диапазоне, а также размера исключенной зоны от изотопного состава воды;

Развитые в диссертационной работе экспериментальные подходы и полученные в ней результаты могут быть использованы для повышения протонной проводимости мембраны в низкотемпературных топливных элементах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Разработанная экспериментальная установка по фотолюминесцентной спектроскопии позволяет изучать режимы набухания полимерных мембран в жидкостях по неразрушающей методике.
- Динамики набухания Нафiona, а также размер исключенной зоны, формирующейся в объеме воды вблизи поверхности мембраны, зависят от концентрации дейтерия.
- Метод Фурье спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне позволяет измерить характеристики диффузионных процессов при набухании Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия.
- Малые различия в изотопном составе проявляются в спектрах пропускания воды, находящейся внутри нанометровых пор полимерной мембраны Нафiona.

Научная и практическая ценность. В диссертационной работе реализован лабораторный макет экспериментальной установки по изучению динамики набухания Нафiona в различных жидкостях с использованием двух независимых протоколов на основе фотолюминесцентной диагностики в геометрии скользящего падения излучения накачки. Полученные результаты могут быть применены в технологических процессах синтеза полимеров, а также в водородной энергетике и биомедицинских технологиях.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались: на международной конференции «The 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado, June 24 – 29, 2012», «Conference on the Physics, Chemistry and Biology of Water, Bulgaria, Sofia, October 26-29, 2016», на всероссийской конференции «Необратимые процессы в природе и технике» (Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017), на VII Международной молодежной научной школе-конференции «Современные проблемы физики и технологий», 16-21 апреля 2018 года, НИЯУ МИФИ, г. Москва, а также на семинарах ИОФРАН и НЦВИ ИОФРАН.

Публикации. Всего по тематике диссертации опубликовано 8 работ в журналах, включённых в международные базы данных. В опубликованных работах достаточно полно изложены материалы диссертации. Список статей приводится в конце автореферата.

Личный вклад соискателя. Автор работы принимал непосредственное участие на всех этапах исследования: в обсуждении постановки задач, поиске и разработке оптимальных экспериментальных методик, в проведении экспериментов, анализе и интерпретации результатов, написании статей, представлении результатов работы на научных конференциях и конкурсах научных работ. Постановка задач и анализ результатов решения произведены совместно с научным руководителем. Основные результаты диссертационного исследования получены автором самостоятельно или при его непосредственном участии.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка публикаций по теме диссертационного исследования и списка литературы. Общий объем составляет 100 страниц, включая 47 рисунков, 3 таблицы и список литературы из 94 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования, а также сформулированы цели и приведены основные результаты работы.

В первой главе приведен анализ физико-химических свойств Нафiona и принципиальные модели внутренней структуры Нафiona. Описаны наиболее распространенные методики изучения Нафiona, а также проведен анализ современного состояния исследований в этой области.

Вторая глава посвящена экспериментальным исследованиям протонообменной мембраны Нафion методом фотолюминесцентной спектроскопии. Подробно описана разработанная экспериментальная установка фотолюминесцентной спектроскопии приповерхностной области Нафiona в геометрии скользящего падения, схема которой приведена на Рисунке 1 (а) и фотография общего вида на Рисунке 1 (б).

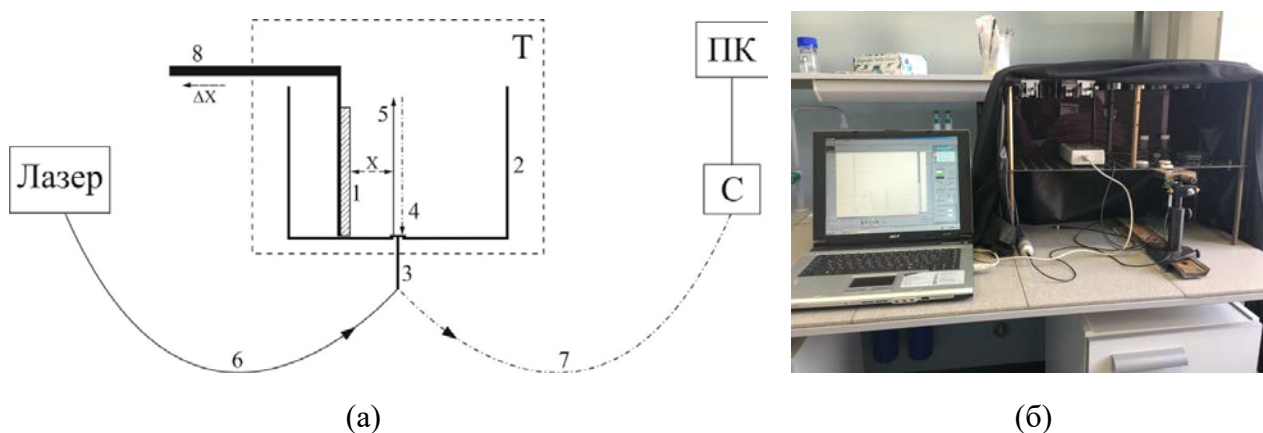


Рис. 1. (а) - Схема установки по люминесцентной спектроскопии на основе диодного лазера с длиной волны 369 нм. (С) спектрометр; (ПК) персональный компьютер; (Т) термостат; (1) Нафion; (2) кювета; (3) многомодовое оптическое волокно; (4) сигнал интенсивности люминесценции; (5) излучение накачки на длине волны 369 нм; (6) оптическое волокно передачи излучения накачки; (7) оптическое волокно принимаемого сигнала люминесценции; (8) Столик с микрометрической подачей. (б) - Фото общего вида установки.

Выбор длины волны накачки $\lambda = 369$ нм обусловлен следующим. У Нафiona есть две полосы поглощения в ближнем УФ-диапазоне, центрированные на длинах волн $\lambda_1 = 232$ и $\lambda_2 = 268$ нм. Чтобы возбудить люминесценцию, необходимо облучить среду внутри одной из этих полос. Внутри полосы λ_1 поглощает вода, поэтому было использовано излучение внутри полосы λ_2 . При облучении сухого Нафiona на длине волны 266 нм (в центре полосы поглощения λ_2) люминесценция возникала, но со временем исчезала (что связано с локальным нагревом и деградацией люминесцентного состояния). В то же время, если облучать сухой Нафion на длинноволновой границе полосы λ_2 (мы использовали излучение на длине волны 369 нм), разрушения люминесцентного состояния не происходило. При этом спектры сигнала люминесценции одинаковы для накачки на длинах волн 266 и 369 нм.

На Рисунке 2 приведены спектры сухого и набухшего в воде Нафiona в функции расстояния x между оптической осью и поверхностью мембраны. Точность измерения сигнала люминесценции (отношение стандартного отклонения к среднему) на фиксированной длине

волны составляет 2.9 %; разброс обусловлен флуктуациями интенсивности накачки. На обоих графиках самая верхняя спектрограмма соответствует ситуации, когда оптическая ось проходит по поверхности Нафiona, т.е. $x = 0$. Каждая последующая спектрограмма снимается после сдвига пластинки Нафiona на расстоянии $\Delta x = 25$ мкм от оптической оси.

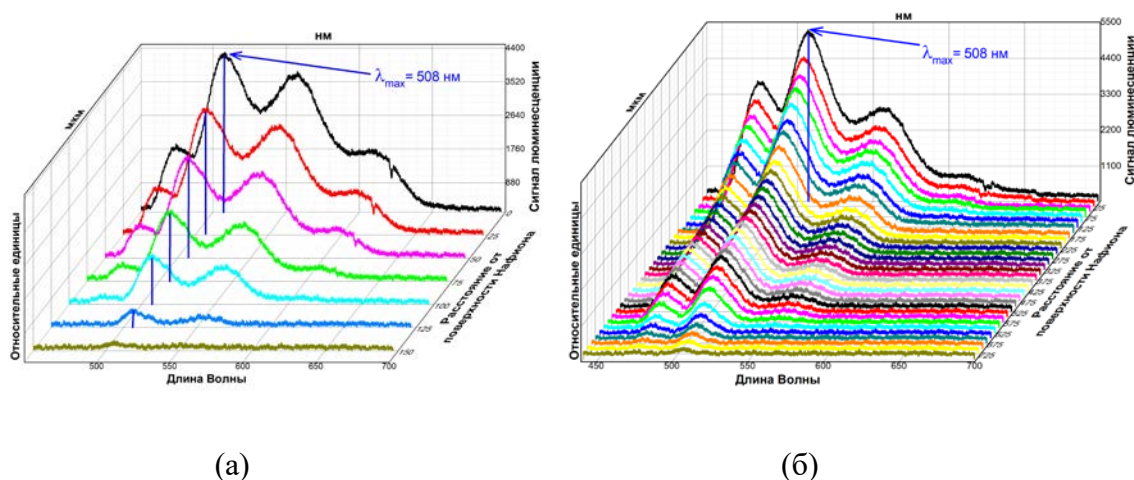


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) Нафiona в функции расстояния x между оптической осью и поверхностью Нафiona.

Как следует из графиков, спектры люминесценции сухого (а) и набухшего в воде (б) Нафiona идентичны вплоть до $x = 300$ мкм, где x – координата в объеме воды.

Химический состав Нафiona определяют тетрафторэтиленовая (Тефлонная) основа, образованная перфторвиниловой эфирной группой, и «подшитая» к ней сульфогруппа SO_3H . Проведенные в данной работе предварительные спектроскопические наблюдения показали, что при облучении Тефлона излучением накачки на длине волны $\lambda = 369$ нм люминесценции не возникает во всем исследуемом спектральном диапазоне. Естественно предположить, что роль люминесцентных центров в Нафione играют именно сульфогруппы.

Для проверки этого предположения был проведен ряд экспериментов, в которых была исследована люминесценция из водных растворов гепарина $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}_{20}\text{S}_3$ и хондроитинсульфата $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_{15}\text{S}$, а также из раствора Нафiona в изопропанолe. Необходимость экспериментов с водными растворами гепарина и хондроитинсульфата обусловлена тем, что эти вещества содержат сульфогруппу SO_3H . Кроме того, была изучена люминесценция из раствора Нафiona в изопропанолe. Спектр этой люминесценции представлен на Рисунке 3; на этом же рисунке представлены спектры люминесценции водного раствора гепарина и хондроитинсульфата. При этом люминесценция из воды и изопропилового спирта при облучении на длине волны $\lambda = 369$ нм отсутствует.

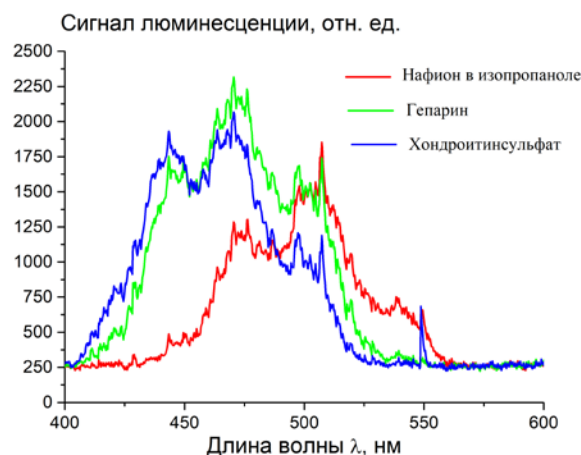


Рис. 3. Спектральные интенсивности люминесценции раствора Нафияона в изопропанолe (линия 1), водного раствора гепарина (линия 2) и водного раствора хондроитинсульфата (линия 3) при накачке на длине волны $\lambda = 369$ нм.

Как следует из Рисунка 3, спектральные плотности люминесценции растворов Нафияона, гепарина и хондроитинсульфата полностью идентичны по своей форме, но спектр раствора Нафияона сдвинут в красную область. Качественное сходство спектров является доказательством того факта, что во всех трех образцах центрами люминесценции служит сульфогруппа SO_3H .

Эксперименты по изучению люминесценции Нафияона проводились по двум альтернативным протоколам. В первом протоколе пластинка Нафияона размещалась в пустой кювете таким образом, что излучение накачки (оптическая ось) было направлено вдоль поверхности Нафияона в схеме скользящего падения, и затем в кювету заливалась жидкость; момент заливки соответствовал началу отсчета времени. В эксперименте по этому протоколу сигнал люминесценции P измерялся в функции времени t вымачивания Нафияона. Вторым экспериментальным протоколом включал вымачивание Нафияона в кювете с водой при разных концентрациях дейтерия в течение 30 минут. В экспериментах по этому протоколу пластинка Нафияона помещалась в кювету с жидкостью таким образом, что излучение накачки облучало поверхность в геометрии скользящего падения, и после 30-минутного вымачивания пластинка отодвигалась от оптической оси с шагом 25 мкм; необходимое число шагов определялось спаданием уровня люминесценции до нуля. Таким образом, в этом эксперименте сигнал люминесценции был исследован как функция расстояния x между поверхностью Нафияона и оптической осью; время единичного измерения было порядка нескольких секунд.

Во втором протоколе необходимо учитывать пространственные профили интенсивности накачки $I_{\text{pump}}(x)$ и пространственного распределения объемной плотности частиц Нафияона $n_{\text{Naf}}(x)$, т.е. сигнал люминесценции может быть представлен в виде

$$P(x) = A + \int_{-\infty}^{\infty} G(x - x_1) \cdot n_{\text{Naf}}(x_1) dx_1, \quad (1)$$

где интегральное ядро $G(x - x_1)$, описывающее аппаратную функцию экспериментальной установки, предполагается симметричным в силу аксиальной симметрии пучка оптической накачки.

Пример экспериментальной зависимости $\ln P(t)$ для содержания дейтерия 500 ppm, полученной по первому протоколу, приведен на Рисунке 4. Сигнал люминесценции экспоненциально убывает, и мы можем выделить три динамических режима убывания с характерными временами τ_1 , τ_2 и τ_3 :

$$P(t) = \begin{cases} C_1 \exp(-t/\tau_1), & 0 \leq t \leq t_1 \\ C_2 \exp(-t/\tau_2), & t_1 \leq t \leq t_2, \\ C_3 \exp(-t/\tau_3), & t > t_2 \end{cases} \quad (2)$$

где моменты времени t_1 , t_2 соответствуют точкам первого и второго кроссоверов (моменты изменения тангенса угла наклона) на графиках. При этом $\tau_3 \gg \tau_1, \tau_2$; будем считать $\tau_3 \sim \infty$. Времена τ_1 и τ_2 могут быть найдены из тангенсов соответствующих углов прямолинейных участков. Наборы (τ_1, τ_2) и (t_1, t_2) зависят от содержания дейтерия в образцах. Уменьшение уровня люминесценции при вымачивании образца обратимо: после высушивания в течение двух суток в сушильном шкафу сигнал люминесценции полностью восстанавливается до уровня люминесценции в сухом Нафине.

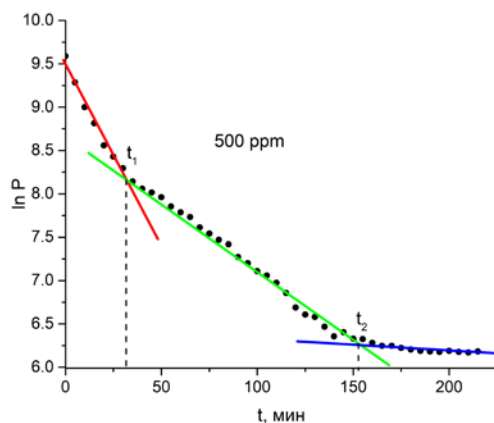


Рис. 4. Зависимость $\ln P(t)$ в дейтерированной воде (500 ppm).

На Рисунке 5 приведен пример экспериментальной зависимости $P(x)$ (черные кружки), полученной по второму протоколу для воды с содержанием дейтерия 500 ppm. Для нахождения пространственного распределения $n_{Naf}(x)$ (штриховая линия) было найдено решение обратной задачи для уравнения (1) в виде

$$n_{Naf}(x) = B \left[n^{(0)}(x - \xi) + \theta(x - \xi) \cdot b \exp(-q(x - \xi)^2) \right], \quad (3)$$

$\theta(x)$ – функция Хевисайда, $d = 175$ мкм – толщина пластинки Нафиона, $n^{(0)}(x) = \theta(x + d) - \theta(x)$ – нормированная плотность частиц Нафиона внутри пластинки, подгоночный параметр ξ учитывает сдвиг границы Нафиона в воде по отношению к границе Нафиона в атмосферном воздухе вследствие деформации при набухании. Величина этого параметра зависит от содержания дейтерия. Граница твердой мембраны совмещена с началом координат $x = 0$. Подгоночный параметр q (обратная величина дисперсии Гауссовой функции) определяет ширину исключенной зоны. Результат расчета распределения $n_{Naf}(x)$ представлен в нормированных единицах; полученные в произвольных единицах значения нормированы на площадь под кривой $n_{Naf}(x)$. Эффективное уширение полученных в эксперименте

распределений $P(x)$ во всем исследованном диапазоне концентраций дейтерия по сравнению с распределением $P(x)$ для сухого Нафиона означает, что при набухании Нафиона в воде происходит эффективное «прорастание» полимерных волокон в объем жидкости; этот эффект контролируется содержанием дейтерия.

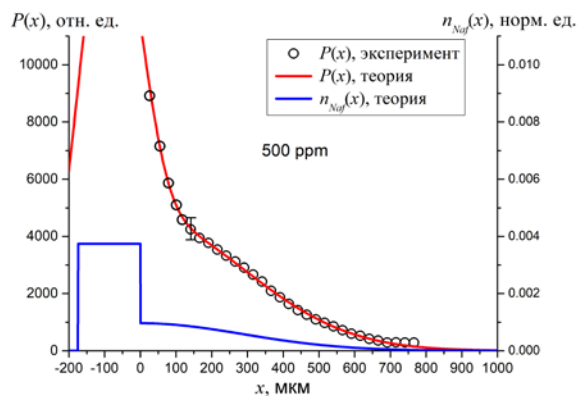


Рис. 5. Зависимость $P(x)$ и $n_{Naf}(x)$ для Нафиона, набухшего в воде с содержанием дейтерия 500 ppm. Черные кружки – экспериментальные точки $P(x)$, сплошная кривая – теоретическая аппроксимация $P(x)$, штриховая линия – распределение $n_{Naf}(x)$.

На Рисунке 6 представлена зависимость величины $L_0 = (2q)^{-1/2}$ от содержания дейтерия; эта величина соответствует полуширине Гауссова распределения $b \exp(-q(x-\xi)^2)$, отсчитываемого от твердой границы $x = 0$, см. (3); в данном случае речь идет именно о пространственном распределении полимерных волокон в объеме жидкости. Погрешность на этом графике соответствует 25 мкм – величина сдвига пластинки Нафиона. Видно, что величина L_0 немонотонно зависит от содержания дейтерия.

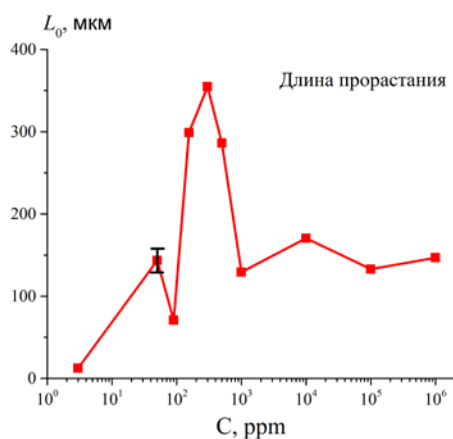


Рис. 6. Размер L_0 области, в которую прорастают волокна Нафиона, в зависимости от содержания дейтерия.

В третьей главе приведены результаты изучению динамики набухания Нафиона в воде с использованием методик ИК Фурье-спектрометрии. Спектральные измерения проводились на разработанном в Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН неразъюстируемом и высокостабильном Фурье-спектрометре АФ-01. Основной задачей исследований, описанных в данной главе, является обнаружение изотопических эффектов,

проявляющихся при набухании Нафиона в воде с различным содержанием дейтерия, и поиск корреляций между результатами измерений, произведенных по этим методикам.

В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии мы измеряли объемную плотность люминесцирующих сульфогрупп, которые локализованы на концах полимерных частиц, т.е. мы измеряли объемную плотность полимерных частиц, которая уменьшается в процессе набухания Нафиона. В экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии мы измеряем коэффициент пропускания Нафиона, набухшего в воде; поскольку в ИК-диапазоне поглощение обусловлено молекулами воды в объеме Нафиона, коэффициент пропускания, как и объемная плотность частиц Нафиона, должен уменьшаться в процессе набухания полимера. Поэтому должны существовать определенные корреляции между результатами, полученными по этим методикам. В экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии был исследован спектральный диапазон $1.8 < \lambda < 2.2$ мкм. Выбор этого диапазона обусловлен следующим. Как известно [9], наиболее сильное поглощение в воде реализуется для полосы валентных колебаний в диапазоне 2.7 - 3.3 мкм. Для пластинки Нафиона толщиной 175 мкм в этом диапазоне коэффициент пропускания близок к нулю. В то же время, вблизи 2 мкм поглощение не такое сильное, а резонансы молекул H_2O , HDO и D_2O обусловлены составными колебаниями и поэтому имеют разные силы осцилляторов, т.е. коэффициент пропускания в этом диапазоне сильно зависит от содержания дейтерия. Поэтому для данного диапазона мы не только изучаем спектр коэффициента пропускания набухшего Нафиона, но и оцениваем содержание дейтерия внутри мембраны.

Спектры пропускания образцов воды с содержанием дейтерия $3 < C < 10^4$ ppm в диапазоне $1.8 < \lambda < 2.2$ мкм, помещенных в кювету толщиной 90 мкм, одинаковы в пределах погрешности, Рисунок 7.

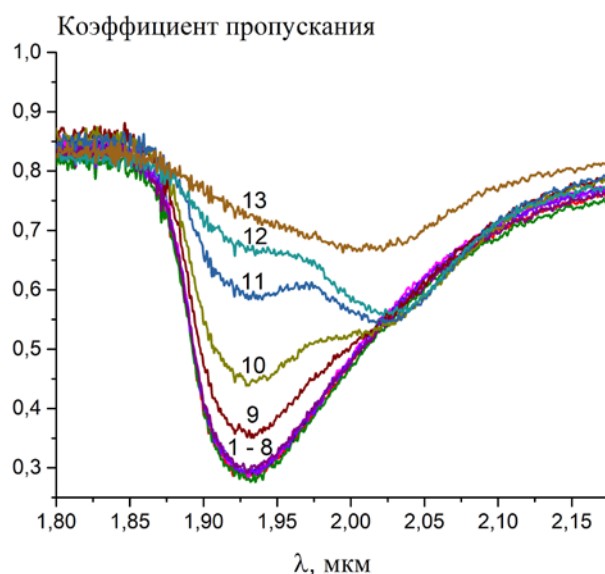


Рис. 7. Спектры пропускания жидких образцов в зависимости от содержания дейтерия. Кривая 1 - 3 ppm; 2 - 50 ppm; 3 - 90 ppm; 4 - 157 ppm; 5 - 300 ppm; 6 - 500 ppm; 7 - 10^3 ppm; 8 - 10^4 ppm; 9 - 10^5 ppm; 10 - $2.5 \cdot 10^5$ ppm; 11 - $5 \cdot 10^5$ ppm; 12 - $7.5 \cdot 10^5$ ppm; 13 - 10^6 ppm.

В то же время, спектры пропускания Нафiona, вымоченного в этих образцах, существенно различаются, Рисунок 8; интенсивности спектральных линий определяются как силами осцилляторов, так и плотностью жидкости в объеме мембраны. Поскольку в процессе измерений мембрана высыхает, спектры снимались сразу после извлечения пластинки Нафiona из жидкости. Таким образом, в экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии проявляется эффект "конфайнмента" (confinement): спектры пропускания воды с указанным содержанием дейтерия внутри нанометровых пор Нафiona отличаются от спектров пропускания этой же воды в кювете с размером 90 мкм. На Рис. 8 также приведены спектры пропускания сухого Нафiona. Поглощение в сухом Нафione обусловлено существованием замкнутых полостей с размером $\sim 15 \text{ \AA}$ [4], которые заполнены водой и не имеют выход в атмосферу, т.е. мы имеем дело с молекулами воды в связанном состоянии. Эти полости служат зародышами ионных доменов, возникающих на начальной стадии набухания; при дальнейшем набухании эти домены преобразуются в каналы для прохождения протонов.

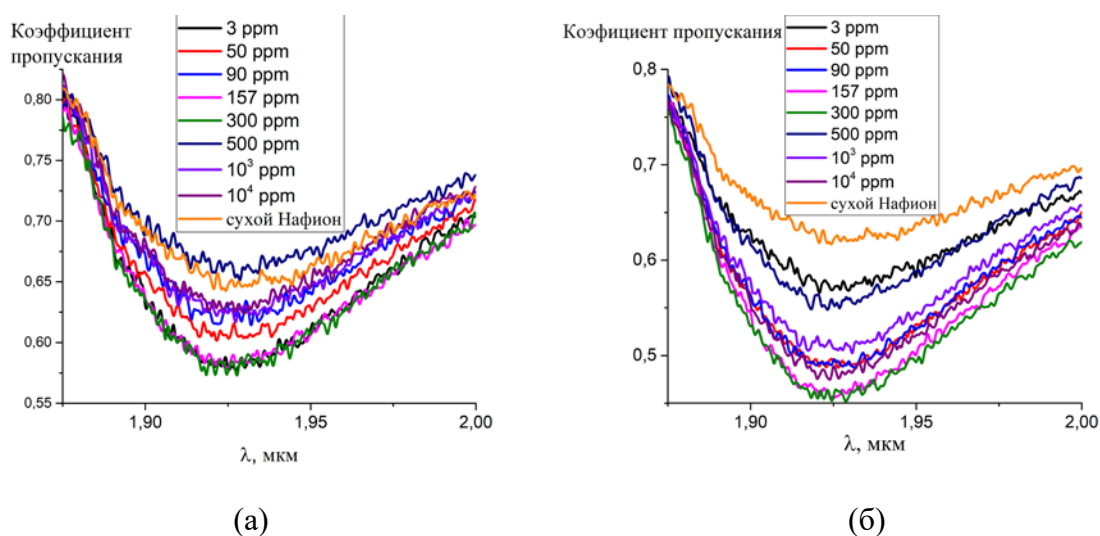


Рис. 8. Спектр пропускания Нафiona, вымоченного в жидких образцах с различным содержанием дейтерия; (а) - в течение 30 минут, (б) – в течение трех суток.

Как и в экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии, в экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии коэффициент пропускания Нафiona в спектральном диапазоне $1.8 < \lambda < 2.2 \text{ мкм}$ чувствителен к изменениям содержания дейтерия в воде на уровне нескольких десятков ppm. Коэффициент пропускания в спектральном минимуме (на длине волны $\lambda = 1.92 \text{ мкм}$) имеет особенность в области концентраций $10^2 < C < 10^3 \text{ ppm}$, см. Рисунок 9. В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии в том же диапазоне концентраций дейтерия был обнаружен эффект "прорастания" полимерных волокон, см. Рисунок 6. Между зависимостями, приведенными на графиках Рис. 6 и 9, были рассчитаны коэффициенты корреляции r_{xy} по Пирсону. Для Нафiona, который вымачивался 30 минут в дейтерированной воде, имеем $r_{xy} = 0.34$, а в случае вымачивания в течение трех дней имеем $r_{xy} = 0.31$. Небольшие значения коэффициентов r_{xy} связаны с тем, что экспериментальные значения испытывают значительный разброс. На основе полученных оценок нельзя сделать однозначный вывод о статистической зависимости полученных зависимостей, поскольку общепринятые критерии для коэффициентов корреляции $\sim 1/3$ отсутствуют. При увеличении массивов экспериментальных данных соответствующие величины r_{xy} могут как вырасти, так и уменьшиться, т.е. для полноценного статистического анализа необходимо провести дополнительные измерения.

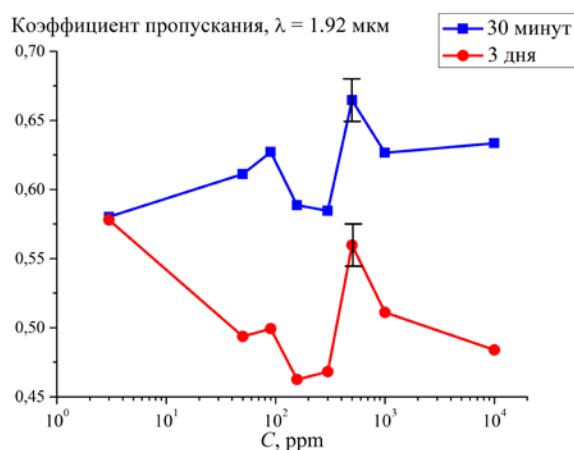


Рис. 9. Зависимость пропускания Нафiona на длине волны $\lambda = 1.92$ мкм от содержания дейтерия в жидком образце при вымачивании в течение 30 минут и трех суток.

На Рисунке 10 (а) и (б) приведены результаты измерений коэффициента пропускания при вымачивании пластинки Нафiona в тяжелой воде. Случай (а) соответствует вымачиванию в течение $t = 7$ дней, а случай (б) - $t = 28$ дней. На представленных графиках приведены спектрограммы, полученные сразу после помещения исследуемой пластинки внутрь интерферометра Майкельсона ($\tau = 0$, красная кривая), и спустя $\tau = 1$ час (синяя кривая). Кроме того, приведены спектрограммы исходно сухого Нафiona (оранжевая кривая) и Нафiona, высушенного после вымачивания (черная кривая); эти линии центрированы вблизи $\lambda = 1.923$ мкм. Отметим, что линия, центрированная на $\lambda = 1.97$ мкм и специфичная для молекулы D_2O (см. Рис. 7), в спектре пропускания Нафiona отсутствует. Вертикальными стрелками помечены интервалы $\Delta(t) = F(t) - F(0)$, где $F(t)$ - измеренная величина коэффициента пропускания (в условных единицах) высушенного Нафiona на длине волны $\lambda = 1.923$ мкм, t - время вымачивания. При этом $F(0)$ соответствует исходно сухому Нафionу.

Как следует из графиков на Рис. 10, сразу после извлечения пластинки из тяжелой воды (см. кривую красного цвета на графиках) в спектре пропускания отчетливо видны линии на длинах волн $\lambda = 1.923$ мкм и $\lambda = 2.02$ мкм, что, как было показано выше, соответствует резонансам молекул H_2O и HDO ; для нас важно, что чистая D_2O ($\lambda = 1.97$ мкм) в спектрах никак не проявляется. Это возможно только в случае, если при вымачивании Нафiona в тяжелой воде остаточная (связанная) вода H_2O смешивается с тяжелой водой с образованием HDO . При этом удельное содержание обычной воды ($C = 157$ ppm) уменьшается по сравнению с сухим Нафionом. Вследствие изменения изотопного состава и уменьшения сил осцилляторов коэффициент пропускания на длине волны $\lambda = 1.923$ мкм увеличивается, см. кривые красного цвета на Рис. 10. Сравнивая спектрограммы на Рис. 10 с кривой 11 на Рис. 7 (для этой кривой содержание дейтерия $C = 5 \cdot 10^5$ ppm, что соответствует 50 объемным % D_2O в смеси $H_2O + D_2O$), можно заключить, что содержание D_2O внутри набухшей мембраны сразу после извлечения из колбы с тяжелой водой ($\tau = 0$) оказывается выше 50 объемных %. После одного часа высушивания линия HDO на длине волны $\lambda = 2.02$ мкм полностью исчезает, а пропускание на длине волны $\lambda = 1.923$ мкм еще больше возрастает, см. кривую синего цвета на графиках. Это также можно связать с изменением изотопного состава смеси HDO и H_2O в порах набухшего полимера и соответствующим уменьшением сил осцилляторов в данном диапазоне, что может быть обосновано ходом зависимостей 9 – 13 на Рис. 7.

Как следует из Рис. 10, коэффициент пропускания высушенного Нафiona (кривые черного цвета) возрастает по сравнению с исходно сухим Нафием (кривая оранжевого цвета), что проявляется в увеличении длины отрезка Δ . Это может быть связано только с изменением изотопного состава связанной воды в нанометровых замкнутых полостях в объеме полимерной матрицы. В данном случае происходит диффузионное замещение молекул H_2O молекулами HDO ; косвенным доказательством служит смещение минимума пропускания в более длинноволновую (по сравнению с $\lambda = 1.923 \mu m$) область по мере вымачивания, что иллюстрируется пунктирными линиями на Рис. 10 (а) и (б).

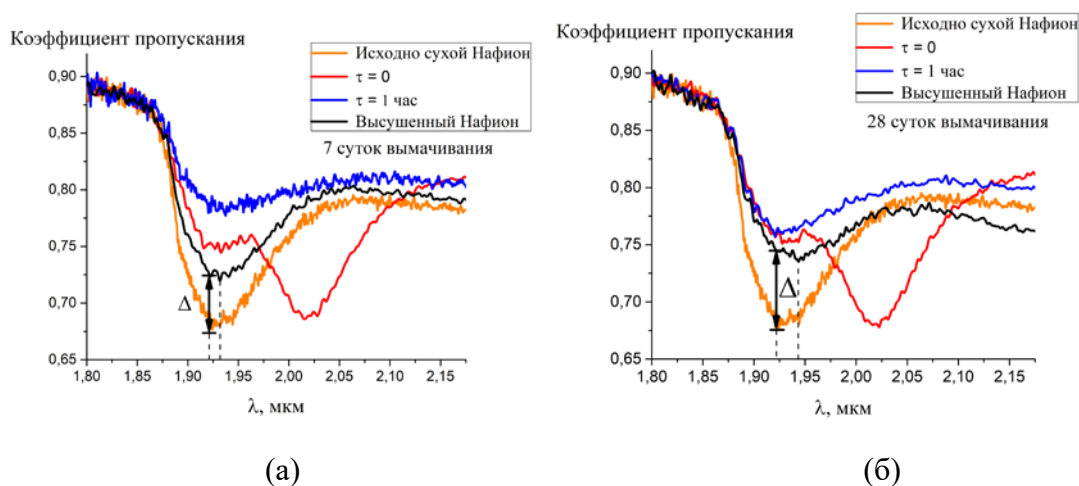


Рис. 10. Спектр пропускания Нафiona после вымачивания в тяжелой воде; оранжевая кривая соответствует исходно сухому Нафиему, красная кривая соответствует Нафиему, только что извлеченному из кюветы с тяжелой водой ($\tau = 0$), синяя кривая относится к спектрограмме, снятой один час после извлечения Нафiona ($\tau = 1$ час), черная кривая соответствует высушенному Нафиему. Панель (а) - вымачивание в течение $t = 7$ дней. Панель (б) - вымачивание в течение $t = 28$ дней. Пунктирные линии показывают положение минимума пропускания исходно сухого ($\lambda = 1.923 \mu m$) и высушенного Нафiona.

На Рис. 11 приведена зависимость $\Delta(t)$; экспериментальные точки аппроксимируются кривой $\Delta(t) = 0.055 \cdot (1 - \exp(-t/2.973))$. Для качественного анализа полученной зависимости рассмотрим кривую 9 на Рис. 7, которая соответствует содержанию дейтерия $C = 10^5$ ppm в жидком образце. Мы видим, что коэффициент пропускания вблизи длины волны $\lambda = 1.923 \mu m$ вырастает по сравнению с жидкими образцами при содержаниях дейтерия $C < 10^5$ ppm, но для кривой 9 отсутствуют линии на более длинных волнах, которые, в свою очередь, отчетливо видны на спектрограммах 10 - 13 Рис. 7, т.е. для содержания дейтерия в диапазоне $2.5 \cdot 10^5 < C < 10^6$ ppm. Именно эти две особенности - рост пропускания на длине волны $\lambda = 1.923 \mu m$ и отсутствие характерных линий на более длинных волнах - также характерны для спектрограмм, полученных для высушенного Нафiona. Можно сделать вывод, что по мере вымачивания Нафiona в тяжелой воде находящиеся в связанном состоянии внутри нанометровых замкнутых полостей молекулы H_2O частично замещаются молекулами HDO , причем содержание дейтерия в связанной воде, по-видимому, лежит в диапазоне $10^4 \leq C \leq 10^5$ ppm. Коэффициент диффузии связанной воды можно оценить из графика на Рис. 11. Полагая, что стационарный уровень величины Δ достигается на четырнадцатые сутки вымачивания, т.е. время диффузии $\tau_{diff} \approx 1.21 \cdot 10^6$ сек, получаем для коэффициента диффузии оценку $D = d^2 / (4 \tau_{diff}) \approx 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$, где $d = 175 \mu m$ - толщина пластинки Нафiona; здесь учтено, что

набухание пластинки Нафiona происходит с двух сторон, что и обуславливает наличие множителя "4" в знаменателе.

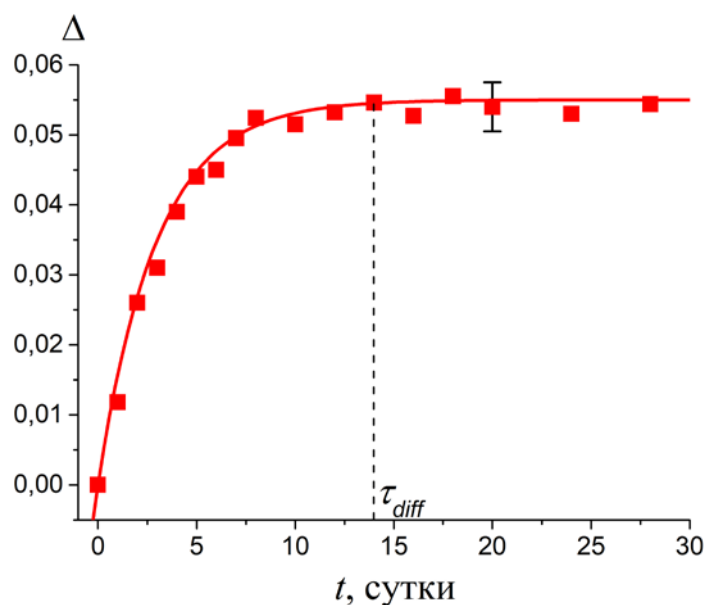


Рис. 11. Зависимость $\Delta(t)$; пунктирной линией помечено время выхода этой зависимости на стационарный уровень.

Резюмируя, ИК Фурье-спектрометрия оказывается очень эффективной при исследовании изотопических эффектов, проявляющихся при вымачивании Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ, ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы:

1. Методика фотолюминесцентной спектроскопии и Фурье ИК-спектрометрии позволила различить изотопические эффекты, проявляющиеся при вымачивании Нафiona в воде с различным содержанием дейтерия, на уровне нескольких десятков ppm по содержанию дейтерия.
2. Фотолюминесценция Нафiona при облучении в ближнем УФ-диапазоне обусловлена наличием концевых сульфогрупп на полимерных частицах. Показано, что интенсивность люминесценции на определенной длине волны (например, в спектральном максимуме) пропорциональна объемной плотности таких частиц. Это позволяет изучать временную динамику объемной плотности частиц Нафiona при вымачивании в воде с разным содержанием дейтерия.
3. В процессе набухания Нафiona в воде объемная плотность полимерных частиц на границе с водой описывается набором сменяющих друг друга затухающих по времени экспоненциальных функций. Времена затухания и длительности релаксационных режимов, описываемых этими экспонентами, определены в зависимости от содержания дейтерия.
4. Экспериментально установлено, что при погружении Нафiona в воду происходит эффективное "прорастание" полимерных волокон в объем жидкости. Полимерные

волокна закреплены своими основаниями на поверхности мембраны, т.е. полного отрыва полимерных частиц от мембраны с их последующим уходом в объем жидкости не происходит. Эффект "прорастания" контролируется содержанием дейтерия в жидкости и проявляется в наибольшей степени при $10^2 < C < 10^3$ ppm. Независимым подтверждением существования этого эффекта является наличие минимума коэффициента пропускания Нафiona на длине волны $\lambda = 1.92$ мкм в этой же области содержания дейтерия. Данные измерений размера области прорастания и коэффициента пропускания коррелируют друг с другом с коэффициентом ≈ 0.3 .

5. Спектры пропускания образцов воды с содержанием дейтерия $3 < C < 10^4$ ppm в спектральном диапазоне $1.8 < \lambda < 2.2$ мкм одинаковы в пределах экспериментальной погрешности для кюветы с размером 90 мкм. В то же время, спектры пропускания воды с содержанием дейтерия в этом же диапазоне, которая находится внутри нанометровых пор Нафiona, существенно отличаются друг от друга. Таким образом, в экспериментах по Фурье ИК-спектроскопии проявляется эффект "конфайнмента" (confinement).
6. Обнаружен новый диффузионный режим, при котором происходит изотопное замещение молекул связанной воды, находящейся в замкнутых нанометровых полостях в мембране Нафiona; измерен коэффициент диффузии для такого режима, который оказался равен $6 \cdot 10^{-11}$ см²/сек.

Список литературы

1. Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion // Chemical Reviews. 2004. V. 104. P. 4535 - 4585.
2. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle X-ray studies // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 1981. V. 19. P. 1687-1704.
3. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 136-144.
4. Gebel G., Lambard J. Small-angle scattering study of water-swollen per- fluorinated ionomer membranes // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 7914-7920.
5. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution // Polymer. 2000. V. 41. P. 5829-5838.
6. Pollack G.H. The Fourth Phase of Water. Ebner and Sons Publishers: Seattle, WA, USA, 2013.
7. Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis // Journal of Membrane Science. 2016. V. 504. P. 1-9.
8. Craig H. Standard reporting concentrations of deuterium and oxygen 18 in natural water // Science. 1961. V. 133. P. 1833-1834.
9. Workman J. Jr., Weyer L. Practical guide and spectral atlas for interpretive near-infrared spectroscopy. 2013. CRC Press.

Список трудов по теме диссертационного исследования

Статьи в журналах, индексируемых в международных базах данных

1. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Ignatiev P.S., Shkirin A.V., Zakharov S.D., Zinchenko A.A. Study of the Phase States of Water Close to Nafion Interface // WATER. 2013. V. 4. P. 129 – 154.
2. Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Suyazov N.V. Colloidal Crystal Formation at the “Nafion-Water” Interface // The Journal of Physical Chemistry B. 2014. V. 118. P. 3372-3377.
3. Бункин Н.Ф., Горелик В.С., Козлов В.А., Шкирин А.В., Суязов Н.В. Исследование фазовых состояний воды вблизи поверхности полимерной мембраны. Эксперименты по фазовой микроскопии и люминесцентной спектроскопии // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2014. Т. 146. № 5. С. 1051-1061.
4. Gudkov S.V., Astashev M.E., Bruskov V.I., Kozlov V.A., Zakharov S.D., Bunkin N.F. Self-oscillating Water Chemiluminescence Modes and Reactive Oxygen Species Generation Induced by Laser Irradiation; Effect of the Exclusion Zone Created by Nafion // Entropy. 2014. V. 16. P. 6166-6185.
5. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Suyazov N.V., Aliyev I.N., Molchanov I.I., Abdullayev S.A., Belosludtsev K.N., Astashev M.E., Gudkov S.V. Investigation of the Phase States of Aqueous Salt Solutions near a Polymer Membrane Surface // Physics of Wave Phenomena. 2015. V. 23. No. 4. P. 255–264.
6. Bunkin N. F., Lyakhov G. A., Kozlov V. A., Shkirin A. V., Molchanov I. I., et al. Time Dependence of the Luminescence from a Polymer Membrane Swollen in Water: Concentration and Isotopic Effects // Physics of Wave Phenomena. 2017. V. 25. P. 259 – 271.
7. Bunkin N.F., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Ninham B.W., Balashov A.A., Gudkov S.V. Dynamics of Nafion membrane swelling in H₂O/D₂O mixtures as studied using FTIR technique // The Journal of Chemical Physics. 2018. V. 188. N. 124901.
8. Бункин Н.Ф., Игнатъев П.С., Козлов В.А., Суязов Н.В., Шкирин А.В., Атаходжаев И.А. Коэффициент преломления воды и водных растворов в оптическом диапазоне частот вблизи ионообменной мембраны из нафiona // БИОФИЗИКА. 2012. Т. 57. Вып. 6. С. 945–964.

Конференции:

1. Bunkin N.F., Zakharov S.D., Kozlov V.A., Shkirin A.V. The Optical Properties of Water and Aqueous Solutions Close to Ion-Exchange Membrane // The 18th Symposium on Thermophysical Properties. Boulder, Colorado, 2012.
2. Astashev M.E., Gudkov S.V., Le Chevalier L., Kozlov V.A., Vu Minh Tuan, Molchanov I.I., Bunkin N.F. Non-invasive laser diagnostics of swelling nafion in water and aqueous solutions of salts // 11th Annual WATER CONFERENCE, Physics, Chemistry & Biology of Water. Sofia, Bulgaria, 2016.
3. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Ву Минь Туан, Боликов Н.Г., Петков А.Ю., Береза И.С. формирование коллоидного кристалла на границе раздела "полимер - вода" // Необратимые процессы в природе и технике. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.
4. Науменко В. А., Бункин Н. Ф., Козлов В. А., Шкирин А. В. Неинвазивная лазерная фотолюминесцентная диагностика приповерхностных структур полимерных мембран // VII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий». Москва, НИЯУ МИФИ 2018.

Подписано в печать __.__.2018
Объем: 1 усл.п.л.
Тираж: 100 экз. Заказ № ____
Отпечатано в типографии «Реглет»
101000, г. Москва, ул. Новослобская, д.20, стр.4
(495)971-77-88www. reglet.ru