

Подвижность молекул воды и катионов лития в пленках полистиролсульфокислоты и ее солях щелочных металлов по данным ЯМР

Билык Степан Алексеевич^{1,2}, Слесаренко Н. А.¹

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

В современных электрохимических технологиях и процессах разделения ионов широко используются сульфокатионообменные мембраны. Для интерпретации данных в мембранах весьма плодотворным оказалось их сравнение с результатами исследований водных растворов хлоридов металлов [1]. Очевидно, что для более глубокого понимания механизмов ионного транспорта и формирования транспортных каналов в мембранах необходимо изучать водные растворы электролитов, которые являются их несшитыми полимерными аналогами. Такие исследования были проведены на полистиролсульфокислотах и их солях щелочных металлов. Для получения уникальной информации о структурных и динамических характеристиках сложных молекулярных систем успешно используется ЯМР [2].

Исследованы пленки полистиролсульфокислоты и ее Li-, Na-, Cs-солей, которые, по нашему мнению, являются моделями ионогенной части сульфокатионообменных мембран. Коэффициенты самодиффузии и локальную подвижность молекул воды и катионов лития измеряли методами ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ЯМР ИГМП) и ЯМР релаксации соответственно в диапазоне температур от -20 до +50°C [3].

Коэффициенты самодиффузии были измерены для ядер ¹H и ⁷Li. Поскольку ядра ²³Na и ¹³³Cs имеют слишком маленькое время спин-спиновой релаксации T₂, использовать метод ЯМР ИГМП для подобных измерений оказалось невозможным. На рисунке 1 приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды, которые аппроксимируются уравнением Аррениуса.

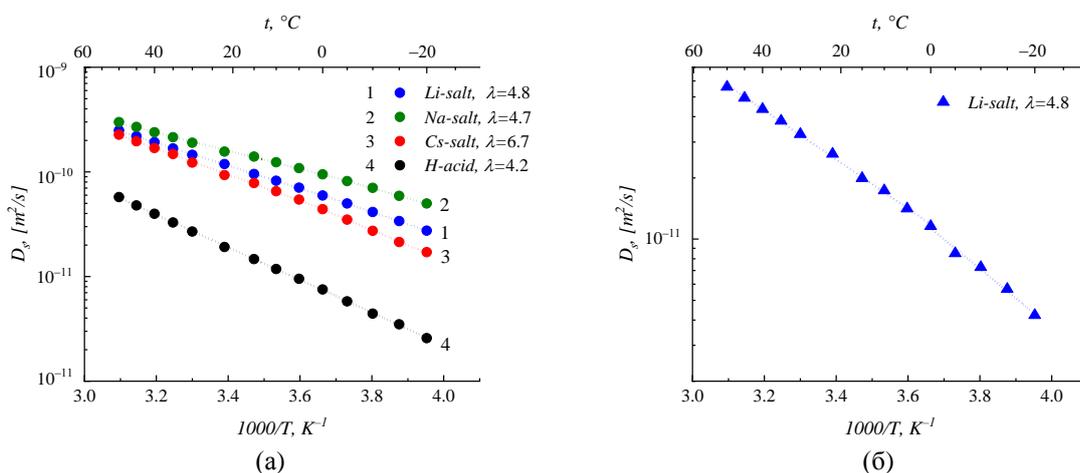


Рис. 1. (а) Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды в пленках литиевой (1), натриевой (2) и цезиевой (3) солей сульфированного полистирола и полистиролсульфокислоты (4). Указана влагоемкость λ (количество молекул воды на сульфогруппу). (б) Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии катиона Li⁺.

Для изучения локальной подвижности молекул воды и катионов лития измерялась спиновая релаксация на ядрах ¹H и ⁷Li. На рисунке 2 представлены температурные зависимости спин-решеточных времен релаксации T₁.

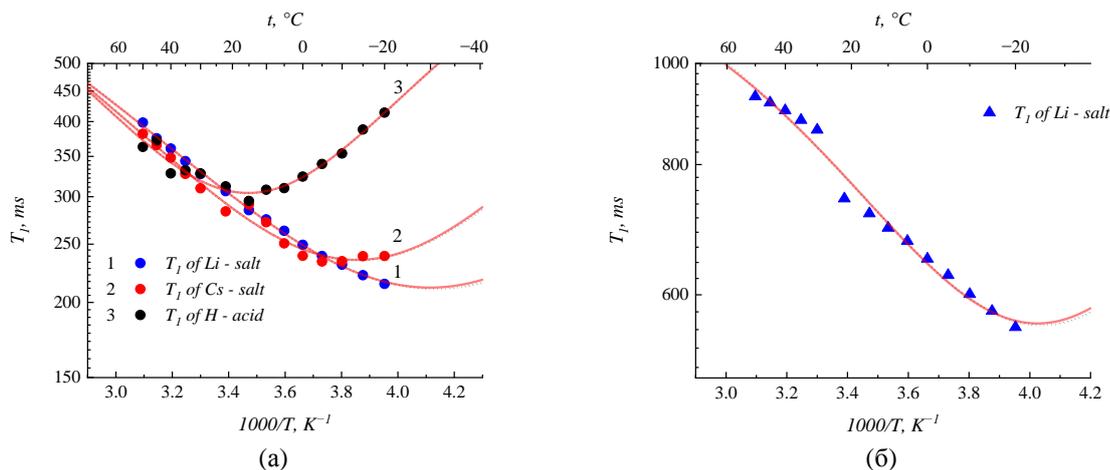


Рис. 2. (а) Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер 1H в пленках литиевой (1) и цезиевой (2) солей сульфированного полистирола и полистиролсульфокислоты (3). (б) Температурная зависимость времен спин-решеточной релаксации T_1 ядер 7Li в пленке полистиролсульфоната лития. Пунктирные и сплошные линии – аппроксимации функциями Лоренца и Гаусса соответственно.

Коэффициенты самодиффузии, экспериментально полученные методом ЯМР ИГМП при температурах, соответствующих минимуму T_1 , сравнивались с теоретически рассчитанными. В нашей предыдущей работе были определены средние длины скачков молекул воды и катионов Li^+ для мембраны Nafion [2, 4]. Мы использовали эти расстояния для оценки коэффициентов диффузии из соотношения Эйнштейна. Как было показано, средняя длина скачка молекул воды при низкой влажности составляет 0,15 нм, что соответствует длине водородной связи [2, 4]. В результате мы получили согласование между макроскопическими коэффициентами самодиффузии воды, измеренными методом ЯМР ИГМП, и коэффициентами самодиффузии, рассчитанными из средних времен корреляции, полученных методом ЯМР релаксации.

Сравнение коэффициентов самодиффузии, измеренных методом ЯМР ИГМП, с коэффициентами самодиффузии, рассчитанными из времен корреляции, показало, что макроскопический перенос молекул воды и катионов лития контролируется локальными скачками частиц между соседними сульфогруппами. Это свидетельствует о том, что ионогенные транспортные каналы, формирующиеся в пленках сульфированного полистирола, имеют регулярную структуру. Сделан вывод, что пленки сульфированного полистирола являются подходящими моделями гомогенных сульфокатионообменников.

Для понимания процессов ассоциации макромолекул (формирования транспортных каналов) исследовалась зависимость коэффициентов самодиффузии макромолекул полимеров с различными молекулярными массами от концентрации их водных растворов. Коэффициенты самодиффузии возрастают с уменьшением молекулярной массы. Их зависимость от влагосодержания может быть аппроксимирована универсальной кривой для растворов полимеров, предложенной авторами [5]-сплошная кривая 1 на рисунке 3.

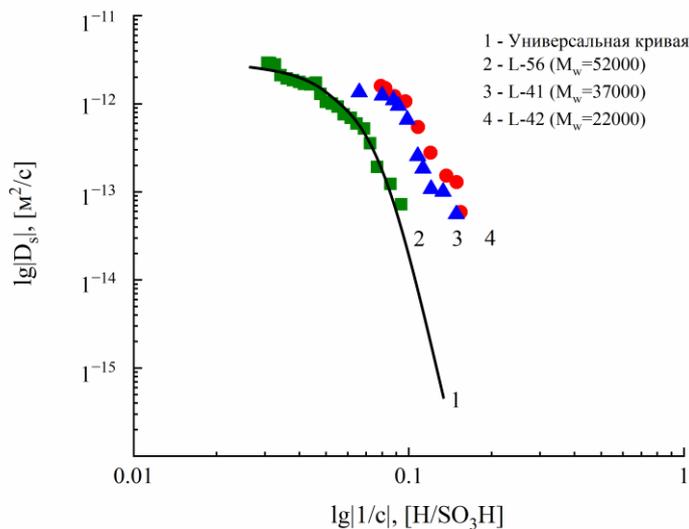


Рисунок 3. Зависимость коэффициентов самодиффузии макромолекул сульфированного полистирола в пленках его натриевых солей с различными молекулярными массами от обратной величины количества протонов воды приходящихся на сульфогруппу.

Измерения выполнены с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН и Центра коллективного пользования НЦЧ ИФТТ РАН, г. Черноголовка. Работа выполнена по теме Государственного задания. Номер государственной регистрации 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

1. Volkov V.I., Chernyak A.V., Golubenko D.V., Tverskoy V.A., Lochin G.A., Odjigayeva E.S., Yaroslavtsev A.B.: *Membranes*. **10**, 272 (2020)
2. Volkov V.I., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Tarasov V.P.: *Membranes* **13**, 518 (2023)
3. Bilyk, S.A., Tverskoy, V.A., Chernyak, A.V., Avilova, I.A., Slesarenko N.A., Volkov, V.I. : *Membranes* **13**, 725 (2023).
4. Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Tarasov V.P., Volkov V.I.: *Mendeleev Commun.* **33**, 215-217 (2023).
5. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казан. ун-та. 1987. 220 с.