ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

**Материалы с многоуровневой иерархически
организованной структурой и интеллектуальные
производственные технологии»,**

**посвященная 90-летию со дня рождения
основателя и первого директора ИФПМ СО РАН
академика Виктора Евгеньевича Панина**

в рамках

**Международного междисциплинарного симпозиума
«Иерархические материалы: разработка и приложения
для новых технологий и надежных конструкций»**

**5–9 октября 2020 года
Томск, Россия**

Томск
Издательство ТГУ
2020

DOI: 10.17223/9785946219242/302

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОПРЯЖЕНИЙ И СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

¹Фомина Л.В., ²Безносюк С.А., ²Рябых А.В., ¹Малахова Е.А.,

¹Раскулова Т.В., ¹Лебедева О.В., ³Пожидаев Ю.Н.

¹Ангарский государственный технический университет, Ангарск

²Алтайский государственный университет, Барнаул

³Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск

Топливные элементы (ТЭ) получают широкое распространение. Актуальным является использование в составе мембранно-электродного блока таких ТЭ гибридных полимерных мембран, благодаря возможности модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов. Одним из перспективных направлений в разработке новых полимерных мембран является синтез азотсодержащих сополимеров, в том числе, на основе неопределённых гетероциклических соединений. В работе методами квантовых вычислений выявлен характер атомно-молекулярных сопряжений и особенность электронного строения органо-неорганических твёрдополимерных мембран на основе сополимера 4-винилпиридина (4-ВП) с 2-гидроксиэтилметакрилатом (ГЭМА) и продукта гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (ТЭОС), предложен механизм повышения их протонной проводимости в сравнении с органическими сополимерами 4-ВП – ГЭМА.

Бинарные сополимеры 4-ВП с ГЭМА были синтезированы в условиях свободно радикального инициирования [1] под действием динитрила азобисизомасляной кислоты при температуре 60 °С в растворе ДМФА. Методом золь-гель синтеза с участием сополимеров и ТЭОС получены гибридные мембраны, состоящие из полимерной матрицы, в которой равномерно распределены частицы гидратированного диоксида кремния (Рис. 1).

Рис. 1. Схема формирования органо-неорганического композита.

Для придания ионопроводящих свойств после отделения мембран от лавсановой подложки проводили их допирование раствором ортофосфорной кислоты с концентрацией 9 моль/л. ИК спектры гибридных мембран содержат полосы поглощения в области 1070-1250 см⁻¹, характерные для валентных колебаний связи Si–O–Si. Допирование гибридных мембран ортофосфорной кислотой приводит к появлению в ИК спектрах широкой полосы в области 2000-2500 см⁻¹, характерной для водородной связи O–H...N, что может служить подтверждением образования кислотно-основных комплексов между пиридиновыми атомами азота 4-ВП и H₃PO₄. Синтезированные гибридные мембраны имеют следующие характеристики: ионообменную емкость 2,1 мг-экв/г, термостойкость до 412 °С, прочность при разрыве 55,5 МПа, относительное удлинение 15 %, протонную проводимость (0,9-1,9)×10⁻² См/см в интервале 298-353 К, энергию активации протонной проводимости 12 ± 2 кДж/моль [1].

Методом функционала плотности Becke/Perdew (BP) в базисном наборе def2-SVP с учетом энергии нулевых колебаний в пакете программ Orca [2] выполнен расчёт

Секция 8. Электронная структура и свойства функциональных 2D и 3D материалов, композитов и покрытий

компьютерных моделей репрезентативных локальных структур 71 атомов, имитирующих сопряжения органического и неорганического фрагментов композита (Рис. 2).

Рис. 2. Схема модельной структуры органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА-SiO_(2-k)(OH)_{2k}.

Рассчитаны полная энергия (E), внутренняя энергия, энтальпия и свободная энергия Гиббса (G) выбранного фрагмента композита при стандартных термодинамических условиях (298,15 К и 1 атм). Основные результаты приведены в таблице 1 для четырех моделей сопряжения.

Таблица 1. Характеристики различных моделей сопряжения органо-неорганического композита 4-ВП-ГЭМА-SiO_(2-k)(OH)_{2k}

Номер модели	Модельный тип сопряжения	Энергия возбуждения ΔE, эВ	Изменение свободной энергии Гиббса ΔG ₂₉₈ ⁰ , эВ	Число водородных связей (n)
1	Супрамолекула 1	0,29	0,18	8
2	Супрамолекула 2	0,14	0,11	8
3	Супермолекула 1	0,37	0,26	7
4	Супермолекула 2	0	0	9

Первая и вторая модели представляют собой супрамолекулярное сопряжение композита, в которых органический и неорганический фрагменты объединяются за счёт межмолекулярных водородных связей при разной взаимной ориентации и с включением в связывание молекулы фосфорной кислоты. В модели 1 молекула воды, выделившаяся за счет замыкания в цикл диоксидкремниевый фрагмента, имеет три водородные связи с циклом и межмолекулярную связь с гидроксильной группой фрагмента сополимера. В модели 2 вода, выделяющаяся за счет формирования ринговой структуры диоксида кремния, не участвует в связывании с фрагментом сополимера. Модель 2 имеет более низкую полную энергию, чем модель 1. Это объясняется тем, что в первом случае между неорганическим и органическим фрагментами композита только две межмолекулярные водородные связи, а во втором случае на одну больше – три. В третьей и четвёртой моделях органический и неорганический фрагменты имеют дополнительно по одной ковалентной связи Si–O–C, возникшей путем межмолекулярной дегидратации гидроксильных групп C–OH и Si–OH. Из таблицы 1 видно, что наиболее устойчивы структуры сопряжения моделей 2 и 4. Из-за малой энергии перехода эти структуры квантово-механически резонируют.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-58-45011 и 18-08-00718).

1. Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н. Гибридные мембраны на основе диоксида кремния и сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с 4-винилпиридином // Мембраны и мембранные технологии, 2016. – Т. 6. – № 2. – С. 138-143.
2. Neese F. The ORCA program system. Wiley interdisciplinary Reviews // Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2. – Issue 1. – P. 73-78.