

УДК 678.01:678.664:678.84

В.В. Шевченко, Н.С. Клименко, А.В. Стрюцкий, Э.А. Лысенков, М.Я. Вортман, В.М. Рудаков

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Синтезированы этоксисилильные amino- и гидроксилсодержащие олигоэтиленоксидные прекурсоры с сульфогруппами в своем составе. На их основе методом золь-гель конденсации получены протонпроводящие наноструктурированные органо-неорганические мембраны, способные к протонной проводимости в безводных или малоувлажненных условиях. Исследовано влияние изменения соотношения органической и неорганической фаз на свойства синтезированных ППМ. Данные мембраны обладают проводимостью в пределах 10^{-5} — 10^{-4} См/см при температуре 120 °С в атмосфере сухого азота.

ВВЕДЕНИЕ. Перспективными источниками энергоснабжения различных устройств являются топливные элементы (ТЭ), в которых применяются пленочные протонпроводящие полимерные электролиты (мембраны) (ППМ) [1—3]. На сегодняшний день наиболее высокими эксплуатационными характеристиками обладают ППМ на основе сульфокислотных перфторированных полимеров (типа Nafion) [3]. Однако необходимость увлажнения таких мембран для обеспечения их функционирования лимитирует температуру эксплуатации ТЭ (до 100 °С). В то же время дальнейшее повышение эффективности работы ТЭ связано с возможностью их функционирования в температурном интервале 100—200 °С в условиях низкой относительной влажности или ее отсутствия [1—4].

Для решения этой проблемы применяют различные подходы, одним из которых является создание наноструктурированных органо-неорганических ППМ золь-гель методом [5]. Роль органической составляющей сводится, прежде всего, к обеспечению пленкообразующих свойств системы [6, 7]. В то же время применение в синтезе ППМ таких олигоэфиров, как олигоэтиленоксиды, открывает возможность осуществления протонной проводимости в безводных условиях [8—10]. К настоящему времени такой подход реализован в случае допирования олигоэтиленоксидсодержащих органо-неорганических ППМ протонодонерами неорганической [6] и органической [7] природы, в том числе и гелеобразных органо-неорганических систем на основе олигоэтиленоксидов [9, 10].

В рамках данного направления создания ППМ нами развивается подход, основанный на использовании в золь-гель процессе органической сос-

тавляющей, сочетающей в себе обеспечение диссоциации протонодонорной группы и транспорта протона с пленкообразующей способностью при условии ковалентного связывания протонодонорной группы с органической матрицей [11]. Ранее [11] в этом качестве нами был использован, как и в упомянутых выше работах [6—10], олигоэтиленоксид. В настоящем исследовании в качестве органической составляющей наноструктурированных ППМ, получаемых золь-гель методом, нами синтезированы функционализированные олигоэтиленоксиды различной молекулярной массы, содержащие в своем составе сульфокислотные, аминные и гидроксильные группы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Аминосодержащий олигоэтиленоксидный прекурсор I получали взаимодействием смеси эпоксидных смол DER.331 и ДЭГ-1 (DER.331 : ДЭГ-1=1:2) с калиевой солью 2-аминоэтилсульфокислоты в диметилсульфоксиде при соотношении эпоксидных групп к аминогруппам, равном 3:2. Реакцию проводили при 80 °С и контролировали по содержанию эпоксидных групп. Полученный олигомер с концевыми эпоксидными группами обрабатывали эквивалентным количеством 3-(аминопропил)триэтоксисилана (АГМ) при 80 °С до полного исчезновения эпоксидных групп. По аналогичной методике получали прекурсор II при соотношении DER.331 : ДЭГ-1 = 2:4. Синтезированные прекурсоры использовались в виде их 40 %-х растворов в ДМСО.

Золь-гель конденсацию синтезированных прекурсоров I и II, а также их смесей с фенилтриэтоксисиланом (ФТЭС) при весовом соотношении I : ФТЭС = I:II=30 проводили с использованием в качестве катализатора 0.1 н. водного раствора HCl в коли-

честве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам. Реакционную смесь выдерживали при перемешивании и комнатной температуре до образования однородного раствора, а затем выливали на тефлоновую подложку и высушивали сутки при комнатной температуре, а потом 6 ч при 80 °С и по 2 ч при 100 и 120 °С. В результате получали прозрачные эластичные пленки. В кислотную форму полученные ППМ переводили путем выдерживания данных пленок в течение суток в 1 М растворе серной кислоты с последующей промывкой водой и высушиванием вначале на воздухе, а затем при температуре 50 °С до постоянной массы. Мембрана на основе прекурсора I с $n=2$ обозначается ППМ-1, с добавлением ФТЭС-ППМ-1-ФТЭС, прекурсора II — ППМ-2, прекурсора II с ФТЭС — ППМ-2-ФТЭС.

ИК-спектры с Фурье-преобразованием снимали на спектрофотометре Tensor 37 в спектральной области 600—4000 см^{-1} . Удельную теплоемкость образцов в сухой азотной атмосфере определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра Perkin Elmer DSC-2M (Германия) при скорости нагревания образцов 2 град/мин в диапазоне температур от –100 до 150 °С. Статическую ионообменную емкость (СОЕ) полученных полимеров определяли методом обратного титрования [5], а влагопоглощение — по изменению ее массы до и после набухания при комнатной температуре.

Ионную проводимость синтезированных мембран определяли методом диэлектрической релаксационной спектроскопии в температурном интервале 20—100 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока P5083 с двухэлектродной ячейкой из нержавеющей стали. Частотный диапазон измерений составлял 0.1—100 кГц. Перед началом исследования образец прогревали до 100 °С в течение 30 мин в токе азота для удаления влаги, сорбированной из воздуха и стабилизации толщины мембраны.

Проводимость синтезированных ППМ рассчитывали по формуле:

$$\sigma_{dc} = d/(S \cdot R_{dc}), \quad (1)$$

где σ_{dc} — проводимость постоянного тока, См/см; S — площадь образца, см^2 ; d — толщина образца, см; R_{dc} — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Выбор органической составляющей для золь-гель процесса основывался на ее способности содействовать диссо-

циации протонодонорной сульфокислотной группы и обеспечивать транспорт протона в отсутствие воды. В качестве таковой нами предложено использовать amino- и гидроксилсодержащие простые олигоэферы, включающие в свой состав оксиэтиленовые фрагменты, третичные аминные группы и вторичные гидроксильные группы (АОЭ). Известно, что олигоэтиленоксиды способствуют диссоциации протонодонорных групп и транспорту протона за счет собственной сегментальной подвижности (механизм Гроттуса) [8—10]. Азотистый аналог полиэтиленоксида — полиэтиленимин — в виде соли с фосфорной кислотой также является полимерным протонным проводником [12]. Кроме того, при создании органо-неорганических протонпроводящих мембран в качестве органической составляющей применяется и такой гидроксилсодержащий полимер, как поливиниловый спирт [13]. Перечисленные электронодонорные по отношению к протону группы входят в состав предлагаемых нами АОЭ, что должно обеспечивать возможность протонной проводимости в безводных или слабо-влажных средах.

Ранее нами был разработан способ получения АОЭ реакцией эпоксидных смол с алифатическими первичными моноаминами и вторичными диаминами с концевыми эпоксидными или аминными группами с последующим использованием их для получения различных пленочных материалов [14]. В развитие данного способа с целью придания свойств протонной проводимости при условии ковалентной привязки протонодонорной (сульфокислотной) группы с органической матрицей в настоящем исследовании в качестве удлинителя полимерной цепи в реакции с эпоксидными смолами использована 2-аминоэтилсульфокислота (АЭС). Основной эпоксидной компонентой была выбрана алифатическая эпоксидная смола ДЭГ-1, которая представляет собой продукт взаимодействия диэтиленгликоля с эпихлоргидрином. Протекание данной реакции приводит к увеличению молекулярной массы этиленоксидной составляющей (примерно 300 г/моль против рассчитанной 84 г/моль, см. схему реакции). Придание необходимых механических свойств образующимся пленочным мембранам осуществляли, используя смесь эпоксидной смолы ДЭГ-1 с диановой эпоксидной смолой DER.331 в мольном соотношении 2:1.

Предложенный метод получения органо-неорганических протонпроводящих мембран золь-гель методом основывался на реакции избытка

рис. 1, ППМ-1 и все другие соединения обладают аморфной структурой, что является необходимой предпосылкой для достижения диссоциации кислотных групп и реализации транспорта протона [16]. Зависимость протонной проводимости (σ_{dc}) полученных мембран от температуры (рис. 2) свидетельствует об ее ионном характере [17]. Ее нелинейность, подчиняющаяся, как и в случае ранее исследованных нами ППМ [11], уравнению Вогеля–Таммана–Фальчера [16, 18], указывает на механизм протонной проводимости, связанный с сегментальной подвижностью АОЭ цепей (механизм Гротгуса).

Физико-химические свойства ППМ

ППМ	n	СОЕ, мэкв/г		W , %	H_{dc} , См/см (120 °С)	T_g , °С
		вычислено	най- дено			
ППМ-1	2	1.39	1.67	75	$1.5 \cdot 10^{-4}$	89
ППМ-1-ФТЭС	2	1.06	1.06	65	$1.0 \cdot 10^{-5}$	95
ППМ-2	5	1.80	1.65	85	—	98
ППМ-2-ФТЭС	5	1.44	1.40	78	—	107

Как следует из таблицы, мембраны ППМ-1 и ППМ-2 характеризуются значениями температур стеклования (T_g) в положительной области температур. Величина СОЕ синтезированных мембран превышает таковую для Nafion (~0.9 мэкв/г [2]) и полученных нами ранее ППМ с применением олигоэтиленоксида (0.4—0.6 мэкв/г) [11], что отражается и на более высоком ее водопоглощении (W) по сравнению с Nafion (20—40 % [2]). Однако влагопоглощение ППМ-1 и ППМ-2 остается на том же уровне, что и для полученных нами ранее мембран [11]. Значение протонной проводимости для мембраны ППМ-1 в безводных условиях ($1.51 \cdot 10^{-4}$ См/см) сопоставимо с таковым для гелеобразных электролитов, полученных золь-гель конденсацией алкоксисилильного производного α -метил- ω -олигоксиэтиленгликоля с допированием сульфопроизводным данного олигоэфира (10^{-8} — 10^{-4} См/см при 100 °С в обезвоженном состоянии [9, 10]), и превышает таковую для мембран на основе α, ω -ди(триэтокси)силильного производного олигооксиэтиленгликоля с допантом — монододецилфосфатом (10^{-7} — 10^{-8} См/см при 80 °С в отсутствие увлажнения) [6]. Следует указать, что полученная нами ППМ-1 характеризуется в безводной среде

при аналогичных условиях уровнем проводимости выше, чем мембраны в работе [11] (при 120 °С 10^{-6} — 10^{-5} См/см).

С целью увеличения кремнийорганической фазы в исследуемых ППМ, которая, как известно, способствует удержанию воды при температуре выше 100 °С (связанная вода) и повышению протонной проводимости [5, 19], был проведен совместный золь-гель процесс синтезированных выше прекурсоров с фенилтриэтоксисиланом при их весовом соотношении 3:2 (ППМ-1-ФТЭС и ППМ-2-ФТЭС, таблица). Повышение содержания кремнийорганической составляющей мембраны приводит к закономерному увеличению значения T_g , понижению величин СОЕ и влагопоглощения (таблица). Вследствие этого снижается практически на порядок и величина протонной проводимости для образца ППМ-1-ФТЭС. Отметим, что полученная на основе прекурсора с $n=5$ пленка (ППМ-2-ФТЭС) в кислотной форме оказалась хрупкой.

Термостабильность протонпроводящих мембран является определяющей характеристикой температурных пределов их эксплуатации. Как следует из термогравиметрических кривых, процесс разложения синтезированных ППМ проходит в три стадии (рис. 3).

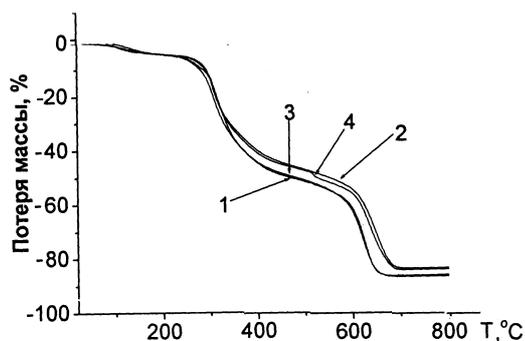


Рис. 3. Термогравиметрический анализ ППМ: 1 — ППМ-1; 2 — ППМ-1-ФТЭС; 3 — ППМ-2; 4 — ППМ-2-ФТЭС.

Первая стадия потери массы, связанная с удалением воды, сорбированной из воздуха [5, 19] и, возможно, образующейся в процессе конденсации остаточных силанольных групп [20], характеризуется небольшой потерей массы (порядка 4 %) и лежит в области температур до 170—175 °С. Следует заметить, что доля связанной воды для органико-неорганических ППМ на основе Nafion 112 и тетраэтоксисилана после сушки при 105 °С также составляет 4—5 % [5] и начинает удаляться из не-

органических кремнийоксидных областей при температурах свыше 170 °С [5]. Однако роль связанной воды в процессе протонного переноса неоднозначна. В работах [5, 19] показано, что связанная вода, обуславливая протонный перенос по механизму Гротгуса путем структурной диффузии, способствует повышению температуры эксплуатации ППМ, в то время как в работе [21] указывается, что сорбированная окисью кремния вода не способна принимать участие в протонном переносе.

Начало разложения органической части синтезированных ППМ относится к 310—360 °С и практически не зависит от состава. В области температур 600—650 °С теряется 80 % массы полимера.

Таким образом, нами получены ППМ методом золь-гель конденсации на основе amino- и гидроксилсодержащих простых олигоэтиленоксидов, включающих в свой состав оксиэтиленовые фрагменты, третичные аминные группы и вторичные гидроксильные группы. Использование синтезированных функционализированных олигоэтиленоксидов позволяет синтезировать ППМ с более высоким уровнем протонной проводимости в безводных или малоувлажненных условиях в сравнении с ППМ на основе олигоэтиленоксидов.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано етоксисилільні аміно- та гідроксилвмісні олигоетиленоксидні прекурсорні з сульфогрупами в своєму складі. На їх основі методом золь-гель конденсації отримано протонпровідні наноструктуровані органо-неорганічні мембрани, здатні до протонної провідності в безводних та малозволожених умовах. Досліджено вплив зміни співвідношення органічної та неорганічної фаз на властивості синтезованих ППМ. Дані мембрани характеризуються провідністю в межах 10^{-5} — 10^{-4} См/см при температурі 120 °С в атмосфері сухого азоту.

SUMMARY. Ethoxysilane aminocontaining oligoether precursors with sulfogroups in their structure have been synthesized. The protonconducting nanostructured organic-inorganic membranes which are capable of proton conductivity under dry conditions or weak humidification have been obtained on the basis of those precursors using sol-gel condensation. The influence of ratio between organic and inorganic phases on properties of synthesized PPM has been investigated. These membranes are characterized by

proton conductivity of 10^{-5} — 10^{-4} S/cm at 120 °C in dry nitrogen atmosphere.

1. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2006. -**50**, №6. -С. 95—102.
2. Zhang Y., Shao K., Zhao C.J. et al. // J. Power Sourc. -2009. -**194**, № 1. -P. 175—181.
3. Kandlikar S.G., Lu Z. // J. Appl. Therm. Eng. -2009. -**29**, №7. -P. 1276—1280.
4. Li Q., He R., Jensen J.O., Bjerrum N.J. // Chem. Mater. -2003. -**15**, № 26. -P. 4896—4915.
5. Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 5. -P. 1529—1537.
6. Honma I., Nomura S., Nacajima H. // J. Membr. Sci. -2001. -**185**, № 1. -P. 83—94.
7. Thangamuthu R., Lin C.W. // J. Power Sourc. -2005. -**150**. -P. 48—56.
8. Barker R.E. // Pure & Appl. Chem. -1976. -**46**, № 2-4. -P. 157—170.
9. Ghosh B.D., Lott K.F., Ritchie J.E. // Chem. Mater. -2005. -**17**, № 3. -P. 661—669.
10. Lott K.F., Ghosh B.D., Ritchie J.E. // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**, № 11. -P. 2044—2048.
11. Шевченко В.В., Стрюцкий А.В., Гуменная М.А. и др. // Доп. НАН України. -2010. -№ 8.
12. Tanaka R., Yamamoto H., Shono A. et al. // Electrochim. acta. -2000. -**45**, № 8-9. -P. 1385—1389.
13. Kim D.S., Yun T.H., Seo M.Y. // Desalination. -2006. -**200**, № 1-3. -P. 634—635.
14. Шевчук О.В., Вортман М.Я., Грищук О.І. та ін. // Композ. полімер. матеріали. -2002. -**24**, № 2. -С. 78—82.
15. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963. -С. 591.
16. Колисницын В.С., Духанин Г.П., Думлер С.А., Новиков И.А. // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 1. -С. 3—16.
17. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. Polymer Sci. Pt. B: Polymer Phys. -1995. -**33**, № 12. -P. 1737—1750.
18. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. -New York: VCH Publ., Inc., 1991.
19. Chan W.F., Kuo P.L. // Macromolecules. -2007. -**40**, № 6. -P. 1987—1994.
20. Aparicio M., Duran A. // J. Sol-Gel Sci. Techn. -2004. -**31**, № 1-3. -P. 103—107.
21. Jiang R., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membr. Sci. -2006. -**272**, № 1-2. -P. 116—124.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Институт проблем химической физики РАН, Москва

Поступила 15.07.2010