

І.Ю. Євчук, О.І. Демчина, І.С. Гірник, А.П. Васьків, І.В. Семенюк

ПОЛІМЕРНІ ТА ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ПРОТОНПРОВІДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Львів
Львівський національний університет ім. Івана Франка, Науково-технічний та навчальний центр
низькотемпературних досліджень
ПРАТ “Український науково-дослідний інститут поліграфічної промисловості ім. Т.Г. Шевченка”,
м. Львів

Синтезовано органо-неорганічні матеріали методом фотоініційованої кополімеризації мономерів акрилонітрилу, акриламідів і сульфопропілакрилату в присутності золь-гель систем на основі тетраетоксисилану. Визначено протонну провідність одержаних матеріалів у залежності від їх складу. Встановлено арреніусівський характер температурної залежності протонної провідності даних матеріалів в інтервалі температур 0–50°C. Визначено числа носіїв заряду, їх рухомість та коефіцієнт дифузії для досліджуваних мембран в залежності від температури.

Вступ

У промислово розвинутих країнах все більше загострюються проблеми, пов'язані з видобуванням і екологічними наслідками використання сировинних ресурсів в енергетиці і на транспорті. Запаси енергоресурсів внаслідок інтенсивного використання невпинно скорочуються; викид величезної кількості токсичних відходів при традиційному використанні різних видів палива забруднює навколишнє середовище, викликає кліматичні зміни та ін. [1,2].

Необхідність якнайшвидшого розв'язання цих проблем зумовила розширення досліджень, спрямованих на розроблення нових альтернативних джерел енергії, зокрема, використання паливних елементів. У 90-і роки ХХ ст. після періоду деякого спаду інтересу знову відновилися інтенсивні розробки у цьому напрямі. Найвагоміші успіхи досягнуто у створенні паливних елементів на основі полімерних електродів у вигляді тонких мембран.

Насьогодні у промисловому масштабі випускаються і використовуються в паливних елементах мембрани на основі тетрафторетилену і перфторованих сульфовмісних мономерів загальної формули



де Y=F або CF₃, R=F або C_mF_{2m+1} (m=1–10), Z=F, OH, OMe, NH₂; n=1–3.

Комерційна назва таких мембран Nafion. Запатентовано також низку подібних за хімічною структурою мембран.

Поряд з різними варіантами модифікації мембран типу Nafion та його аналогів (введення в полімерну матрицю дисперсних неорганічних наповнювачів, модифікування матриці введенням полімерних систем, поверхневе модифікування) робляться спроби створення альтернативних типів полімерних протонпровідних електродних мембран.

Значну увагу привертають гідрогелі мембрани [3]. Вони складаються з поперечно зшитих гідрофільних полімерних ланцюгів, що утворюють просторову сітку, заповнену рідкою фазою. Гідрогелі у воді нерозчинні, однак характеризуються дуже високим ступенем набрякання. Така пориста структура гідрогелів забезпечує канали для міграції іонів, що сприяє високій іонній провідності мембран.

Новий напрям створення протонпровідних мембран пов'язаний із синтезом гібридних мембран. Такі матеріали можуть бути отримані на основі взаємопроникних полімерних сіток [2–3]. У низці робіт [2–5] описано синтез органо-неорганічних матеріалів із застосуванням золь-гель методу. Введення алкоксисиланів у полімерну матрицю відбувається на стадії синтезу. Подальше гідролітичне оброблення таких матеріалів веде до утворення силанольних груп з наступною їх частковою конденсацією. Наявність неконденсованих силанольних груп покращує водовмісні властивості, що сприяє перенесенню гідратованих протонів через мембрану. Простота і доступність синтезу органо-неорганічних мембран викликає значний інтерес до їх дослідження.

Експериментальна частина

У даній роботі синтезовано полімерний матеріал на основі мономерів акриlamіду (АА), акрилонітрилу (АН) і калієвої солі 3-сульфо-пропілакрилату (СПА), а також органо-неорганічний матеріал, для одержання якого використано ці ж мономери та золь-гель система на основі тетраетоксисилану.

Синтез полімерних мембран (ПМ) відбувався шляхом радикальної фотоініційованої кополімеризації вищезгаданих мономерів. Реакцію проводили в тонких плівках у тефлонових формах при УФ-опроміненні ртутно-кварцевою лампою. Інтенсивність опромінення складала 14 Вт/м². Фотоініціатором слугував 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651). Вміст сульфовмісного комономеру варіювався в межах від 5 до 20 мас.%. від загального складу суміші комономерів. Для формування сітчастої структури кополімера використовували зшивач N,N'-метиленбісакриламід. Одержані зразки (диски площею 1 см²) відмивали від непрореагованих мономерів у достатній кількості дистильованої води.

Органо-неорганічний матеріал (ОНМ) був синтезований із застосуванням золь-гель методу. До суміші комономерів додавалась золь-гель система (ЗГС) тетраетоксисилан-етанол-вода у відповідних співвідношеннях. Вміст ЗГС в композиціях складав 5–20 мас.%. Процес фотоініційованої кополімеризації проводився аналогічно.

Протонпровідні властивості мембран зручно вимірювати методом імпедансної спектроскопії, який забезпечує високу точність у широкому діапазоні частот сигналу і дає надійну інформацію про властивості досліджуваного об'єкта. Відгук протонпровідної плівки вимірю-

ють, прикладаючи зовнішню змінну напругу частоти ω до зразка, поміщеного між двома платиновими електродами. У цьому досліді реалізується схема підключення заповненого конденсатора до джерела змінної напруги. Відгук такого пасивного двополосника визначається імпедансом $Z=Z'+jZ''$. Протонну провідність синтезованих матеріалів визначали з допомогою автоматизованого програмно-апаратного комплексу в діапазоні частот 10–10⁶ Гц. Основним елементом вимірювального комплексу є вимірювач імітансу E7-20, який слугує для визначення електричної ємності і тангенса кута діелектричних втрат досліджуваних матеріалів. Досліджувані зразки затискали між двома платиновими електродами площею 1 см² і під'єднували до вимірювача імітансу. За значеннями вимірюваних величин були знайдені дійсна та уявна складова імпедансу і побудовані діаграми Найквіста.

Результати досліджень та їх обговорення

Приклад експериментально визначених частотних залежностей дійсного та уявного опорів та діаграм Найквіста для досліджуваних зразків в області частот 10–10⁶ Гц наданий на рис. 1.

За величину протонної провідності приймали значення $1/R_F$; R_F – відсічка на осі дійсного опору кривої Найквіста [5]. Високочастотна відсічка на осі активного опору визначає опір плівки, тому що в області високих частот перенесення заряду через межу електрод/твердий електроліт відсутнє.

Питому протонну провідність зразків обчислювали за формулою

$$\sigma = l/RS, \tag{2}$$

де R – опір зразка, Ом; l – товщина зразка, см;

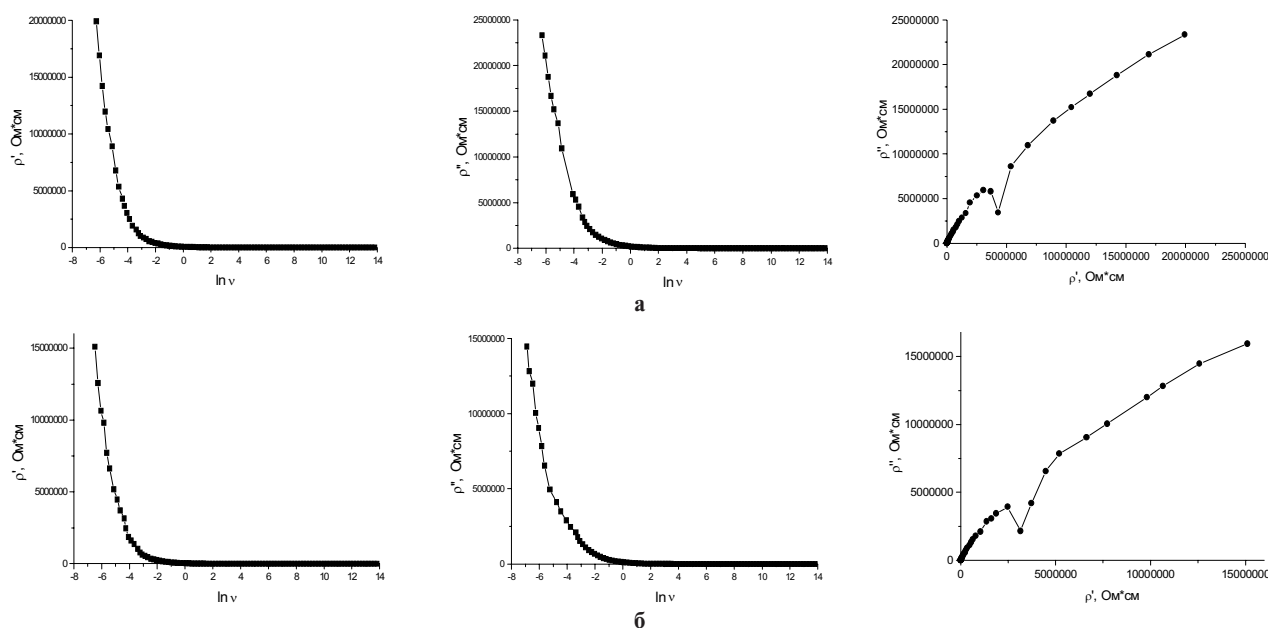


Рис. 1. Частотні залежності дійсного та уявного опорів і діаграми Найквіста для зразків ПМ (а) і ОНМ (20% ЗГС) (б)

S – площа електродів, см².

Величини питомої протонної провідності для зразків ПМ і ОНМ, розраховані за цим значенням опору, наведено у табл. 1.

Таблиця 1
Протонна провідність ПМ і ОНМ

СПА, мас.%	ЗГС, об.%	Зшивач, мас.%	$\sigma \cdot 10^4$, См/см
10	10	3	1,76
10	20	3	1,14
10	30	3	7,46
20	0	3	2,13
20	10	3	8,08
10	0	5	1,84
10	10	5	2,84

Як видно з табл. 1, питома протонна провідність незначно змінюється в залежності від складу вихідної системи для синтезу полімерних і органо-неорганічних матеріалів: дещо зростає зі збільшенням вмісту золь-гель системи, вмісту сульфогруп і зшивача N,N'-метиленбісакриламід.

Важливо було також визначити температурну залежність протонної провідності синтезованого матеріалу, оскільки мембрани в паливних елементах працюють при високих робочих температурах. Для цього зразок поміщали в закриту комірку, яка нагрівалась із швидкістю 0,25°C/хв.

На температурній залежності протонної провідності (рис. 2) спостерігаємо збільшення питомої провідності зразка в інтервалі температур 0–50°C, що свідчить про термоактиваційний характер процесу.

Температурна залежність протонної провідності може бути виражена рівнянням Арреніуса [6]:

$$\sigma = A \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

де σ – питома протонна провідність; T – абсолютна температура; k – константа Больцмана; A – передекспоненційний множник; E – енергія активації провідності. Графік залежності $\ln\sigma - 1/T$ є прямою лінією з кутом нахилу – E/k.

На рис. 2 наведена температурна залежність протонної провідності зразка ОНМ (20% ЗГС) в координатах $\ln\sigma - 1/T$.

Лінійний характер залежності логарифму питомої протонної провідності від 1/T з коефіцієнтом регресії, близьким до 1 (R=0,96), підтверджує, що зміна протонної провідності зі зростанням температури носить арреніусівський характер. За кутом нахилу оцінена енергія активації протонної провідності зразка, тобто, енергія, необхідна для того, щоб іон почав рухатися.

Вона складає 0,19 еВ.

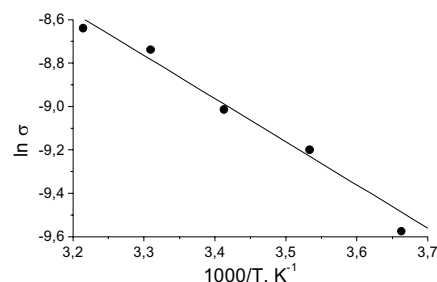


Рис. 2. Температурна залежність провідності для зразка ОНМ

Зростання провідності із підвищенням температури пов'язане із зростанням вільного об'єму системи. При цьому інтенсифікується сегментальний рух молекул полімеру, що дозволяє іонам перестрибувати з одного місця на інше та забезпечує шлях для руху іонів [7].

Іонна провідність твердого електроліта залежить від числа мобільних іонів і їх рухомості, що виражається рівнянням [8]:

$$\sigma = n\mu q, \quad (4)$$

де n – кількість рухомих іонів; μ – рухомість іонів; q – заряд іона.

Для оцінки кількості мобільних іонів у зразку органо-неорганічного матеріалу використали рівняння моделі Райса і Рота [9]:

$$n = \frac{3\sigma k T m}{2Z e^2 E_a \tau \exp(-E_a/kT)}, \quad (5)$$

де Z – валентність; m – маса носія заряду; E – енергія активації; k – константа Больцмана; T – температура; τ – час переходу. За літературними даними час переходу протона з одного місця на інше був прийнятий $\tau = 10^{-14}$ с.

За відомим значенням кількості рухомих іонів може бути знайдений коефіцієнт дифузії іонів з використанням рівняння Нернста-Ейнштейна:

$$D = \frac{\sigma k T}{n e^2}. \quad (6)$$

З вимірних значень електронної провідності були обчислені числа мобільних протонів (за рівняння (5)), їх рухомість (за рівняння (4)) і коефіцієнти дифузії (за рівняння (6)) для зразка ОНМ (20% ЗГС) за різних температур (табл. 2).

Температурні залежності обчислених величин наведені на рис. 3. Коефіцієнт регресії R температурних залежностей знаходиться в межах 0,97–0,98, що свідчить про арреніусівський характер цих залежностей.

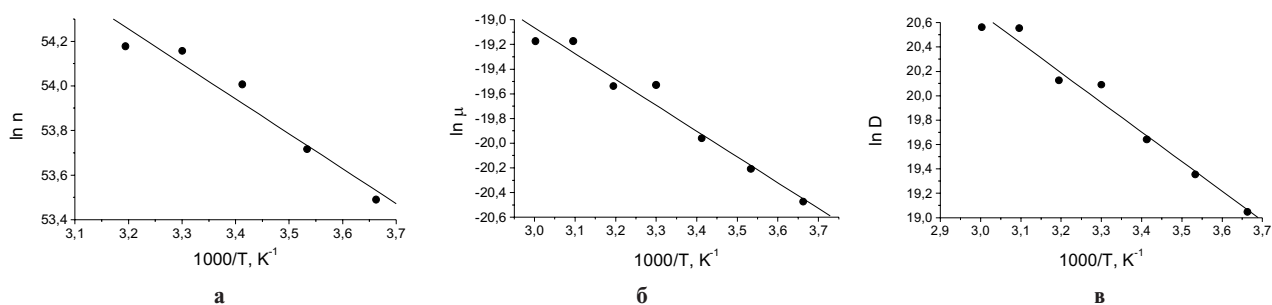


Рис. 3. Температурні залежності числа мобільних протонів (а), рухомості (б) та коефіцієнта дифузії (в) для зразка ОНМ

Таблиця 2
Транспортні параметри протонів у зразку ОНМ

T, K	Число мобільних іонів n, м ⁻³	Мобільність іонів μ, м ² В ⁻¹ с ⁻¹	Коефіцієнт дифузії D, м ² с ⁻¹
0	1,70·10 ²³	1,28·10 ⁻⁹	1,87·10 ⁸
10	2,13·10 ²³	1,67·10 ⁻⁹	2,54·10 ⁸
20	2,85·10 ²³	2,14·10 ⁻⁹	3,38·10 ⁸
30	3,31·10 ²³	3,30·10 ⁻⁹	5,31·10 ⁸
40	3,38·10 ²³	3,27·10 ⁻⁹	5,50·10 ⁸
50	2,50·10 ²³	4,70·10 ⁻⁹	8,44·10 ⁸
60	2,22·10 ²³	4,70·10 ⁻⁹	8,50·10 ⁸

Висновки

Таким чином, застосування методу імпедансної спектроскопії дозволило оцінити протонпровідні характеристики синтезованих матеріалів. Результати імпедансних вимірювань показали, що полімерні і органо-неорганічні мембрани характеризуються достатньо високою протонною провідністю, яка зумовлена великою концентрацією в об'ємі матеріалу рухомих протонів, що забезпечується наявністю у їх складі функціональних груп $-SO_3H$ та несконденсованих силанольних груп, здатних до дисоціації. Значення питомої протонної провідності незначно зростають зі збільшенням вмісту сульфогруп в матеріалі, а також зі збільшенням вмісту зшиваючого агента та неорганічної складової в органо-неорганічних матеріалах, яка вводиться золь-гель системою. Зміна протонної провідності в залежності від температури викликана зміною концентрації носіїв заряду, збільшенням їх рухомості і коефіцієнта дифузії. При цьому енергія активації іонного переміщення складає 0,19 еВ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Javaid Zaidi S.M., Takeshi Matsuura. Polymer Membranes for Fuel Cells. Ed. – Springer Science+Business Media, LLC. – New York, 2009. – 431 p.
2. Іванчев С.С., Мякін С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. – 2010. – Т.79. – № 2. – С.117-134.
3. Sampath S., Choudhury N.A., Shukla A.K. Hydrogel membrane electrolyte forelectrochemical capacitors // J. Chem. Sci. – 2009. – Vol.121. – P.727-734.
4. Proton-conducting silica-gel films doped with a variety of electrolytes / M. Tatsumisago, H. Honjo, Y. Sakai, T. Minami // Solid State Ionics. – 1994. – Vol.74. – P.105.
5. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю.А. Добровольский, А.В. Писарева, Л.С. Ленова, А.И. Карелин // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – Т.12. – № 20. – С.36-41.
6. Temperature-independent activation energy for ionic conduction of zirconia based solid electrolytes / Li Ying, Gong Jiang-Hong, Tang Zi-Long, Xie Yu-Sheng // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2001. – Vol.17. – № 9. – P.792-796.
7. Vieira D.F, Avellaneda C.O., Pawlicka A. Conductivity study of a gelatin-based polymer electrolyte // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol.53. – P.1404-1408.
8. Rozali M.L.H., Samsudin A.S., Isa M.I.N. Ion Conducting Mechanism of Carboxy Methylcellulose Doped With Ionic Dopant Salicylic Acid Based Solid Polymer Electrolytes // Journal of Applied Science and Technology. – 2012. – Vol.2. – № 4. – P.113.
9. Rice M.J. and Roth W.L. Ionic transport in super ionic conductors: A theoretical model // J. of Solid State Chemistry. – 1972. – Vol.4. – P.294.

Надійшла до редакції 7.06.2013