

МЕХАНИЗМ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЕ

А.А. Дюсембекова, В.В. Сохорева

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. И.В. Шаманин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
E-mail: aad38@tpu.ru

Полимерные протон-проводящие мембраны (ППМ) являются основным компонентом низкотемпературных топливных элементов (ТЭ), которые обеспечивают высокую эффективность в преобразовании энергии химических связей в электрическую за счет разделения происходящих электрохимических реакций в анодной и катодной областях и низкого омического сопротивления. Протонная проводимость в таких материалах определяется наличием гидрофильных каналов, по которым происходит транспорт подвижных протонов. Источником последних являются кислотные группы полимерной матрицы.

В низкотемпературных протонных проводниках протонный транспорт происходит не по основной («постоянной») части кристаллической структуры, а по так или иначе связанной воде, в том числе часто по межкристаллитной воде и по воде в микро- и мезопорах полимера. В результате структура проводящей подсистемы низкотемпературных протонных проводников по самой её природе является макроскопически неоднородной. Такими материалами могут быть гидратированные кристаллические кислоты и их кислые соли, содержащие структурную и/или межкристаллитную воду и полимеры, содержащие гидрофильные кислотные группы. Особенностью низкотемпературных суперпротонных проводников является то, что проводимость осуществляется обычно по гроттгусовскому механизму [1], т.е. вдоль системы водородных связей структурной воды (кристаллизационная вода, вода в микропорах, вода на поверхности наночастиц). С другой стороны, для этих проводников практически всегда наблюдается сильнейшая (сильнее экспоненциальной) зависимость их протонной проводимости от содержания связанной воды и, в конечном счёте, от влажности окружающей среды. Существует предположение о случайной структуре водных кластеров, разделённых «сухими» областями в сетке каналов, образованных связанной водой, т.е. вода собирается в кластеры в гидрофильных областях структуры, где находится в сильном электростатическом поле ионизованного кислотного остатка (обычно сульфогруппы $-\text{SO}_3\text{H}$) [2, 3]. Случайные вариации количества молекул воды в таких кластерах (рис. 1. [4]) приводят к возникновению сетки водных каналов. Имеется система водных кластеров (высокопроводящая фаза), транспорт протонов между которыми происходит в виде миграции ионов оксония (H_3O^+), т.е. по плохо проводящим связям. При этом предполагается, что существует более или менее регулярная система протонгенирующих центров с небольшими расстояниями между ними. Тогда все кислотные группы содержат хотя бы одну молекулу воды и ионизованы (минимальная конфигурация $\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$), что и обеспечивает подвижность ионов оксония. Такая ситуация характерна для кристаллогидратов, а с учётом концепции структурированной воды, предложенной в [3] – для протон-проводящих полимеров. Как указано в [5] в присутствии водяных паров действительнее работают именно сульфированные полимеры, тогда как фосфилированные полимеры более термостойки и их проводимость незначительно зависит от влажности. Исходным веществом при сульфировании выступают ароматические соединения и их производные. В качестве сульфорирующих агентов применяют хлорсульфоновую кислоту, концентрированную серную кислоту, олеум, и другие вещества.

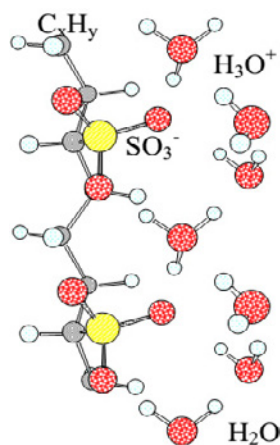


Рис. 1. Расположение молекул воды вокруг связанных с органической цепью сульфогрупп

В экспериментах, по разработанной методике [6], использовали полимерную пленку ПВДФ ФТОРОПЛАСТ-2М (Санкт-Петербург) с номинальной толщиной 20 мкм. Для получения мембраны ПВДФ-пленку облучали ускоренными на циклотроне Р-7М ионами гелия-4 (с энергией ~ 1 МэВ/нуклон). Флюенс ионов составлял 10^{13} – 10^{16} см $^{-2}$. В процессе облучения полимер находится в контакте с органическим раствором

мономера. Процесс облучения и модификации образцов протекало одновременно. Образцы облучали током $0,1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ при разных временах облучения для набора разных доз вплоть до 5 МГр. После проведения процесса прививочной полимеризации пленки извлекали из контейнера, промывали от остатков стирола на поверхности и помещали в термостойкие колбы, заполненные концентрированной H_2SO_4 (78%) для сульфирования. Колбы погружали в водяную баню на 13 часов при температуре $90 \text{ }^\circ\text{C}$ для проведения процесса сульфирования. В результате радиационно-привитые мембраны должны содержать полистиролсульфоновую кислоту в боковых цепях. Сульфирование привитого полистирола придает поверхности пленок ПВДФ способность набухать в воде и гидрофильность.

Таблица 1. Характеристика образцов

№	Привес стирола, %	Степень сульфирования, %	Краевой угол смачивания, град	Время облучения, с	Доза облучения, МГр
1	12	19	92	30	0,583
2	14,7	28	92	60	1,164
3	19	50,5	87	180	3,492
4	20,6	48,4	85	300	5,82

Тот факт [7], что в принятых условиях происходит сульфирование только фенильных групп ПС с образованием сульфокислотных групп и в незначительном количестве сульфоновых мостиков между фенильными группами, а сульфирования ПВДФ практически не наблюдается. Исходная пленка обладает ярко выраженными гидрофобными свойствами – величина θ составляет $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Поверхностный слой содержит углеводородные сегменты, которые и обуславливают низкую смачиваемость. Молекулы воды в этом случае образуют кластеры друг с другом, а не смачивают поверхность мембраны. Полученные данные показывают, что сульфированные мембраны становятся водопроницаемыми (табл. 1). Понимание структурной механизма транспорта заряда необходимо для оптимизации работы существующих ТЭ, а также для разработки новых типов мембран с улучшенными функциональными характеристиками. Это позволяет рассматривать ППМ в качестве материалов будущего.

Список литературы

- Galperin D., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. Device and Materials Modeling in PEM Fuel Cells // Topics in Applied Physics. – 2009. – Vol. 113. – P. 453–483.
- St.J. Paddison, Paul R., Kreuer K.D. Theoretically computed proton diffusion coefficients in hydrated PEEKK membranes // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 4. – P. 1151–1157.
- Paddison S.J. Proton conduction mechanisms at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes // Annu. Rev. Mater. Res. – 2003. – Vol. 33. – P. 289–319.
- Зюбина Т.С., Шмыглёва Л.В., Писарев Р.В. и др. Квантово-химическое моделирование формирования структуры и протонного переноса в 2-гидроксibenзолсульфо-кислоте, 4-гидрокси-1,3-бензолсульфокилоте и 1,3-бензолсульфокилоте // Изв.АН. Сер. хим. – 2012. – № 8. – С. 1505–1513.
- Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 95–104.
- Sokhoreva V.V., Dubrova N.A. Dyussebekova A.A. Radiation-chemical modification of PVDF films as a method of creating proton-conducting membranes // Key Engineering Materials: Scientific Journal. – 2016. – Vol. 683: Multifunctional Materials: Development and Application. – P. 193–198
- Dyussebekova A.A. Radio-chemical of fluorine-containing polymer “TEFLON-2M” for giving proton conducting properties // Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых : сборник научных трудов VI Всероссийской конференции. – Томск, 2008. – С. 540.