

УДК 621.352.6

Малахова Екатерина Александровна,
соискатель кафедры «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел.: 89086537345, e-mail: ekaterina.zy-zy@mail.ru

Фомина Лариса Валерьевна,
к.х.н., доцент кафедры «Химия»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»
тел.: 83955676486, e-mail: flvbaan@mail.ru

Раскулова Татьяна Валентиновна,
д.х.н., доцент, заведующий кафедрой «Химическая технология топлива»
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,
тел.: 89025149351, e-mail: raskulova@list.ru

НОВЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

Malahova E.A., Fomina L.V., Raskulova T.V.

NEW PROTON-CONDUCTIVE MEMBRANES FOR ELECTROMEMBRANE PROCESSES

Аннотация. Методом золь-гель синтеза получены новые гибридные органо-неорганические композиты на основе серосодержащих сополимеров стирола и аллилглицидилового эфира и тетра-этоксисилана. Мембраны, сформированные на основе композитов, обладают протонпроводящими свойствами и характеризуются более высокой обменной емкостью по сравнению с коммерческими мембранами типа Nafion и МФ-4 СК, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных мембранных материалов для топливных элементов.

Ключевые слова: сополимеры, золь-гель синтез, гибридные органо-неорганические композиты, удельная проводимость.

Abstract. New hybrid organic-inorganic composites based on sulfur-containing styrene copolymers and allyl glycidyl ether and tetraethoxysilane were obtained by a sol-gel synthesis method. The membranes created on the basis of composites have proton-conductive properties and are characterized by a higher heat-exchange capacity compared with commercial membranes as Nafion and MF-4 SK, enabling to consider them as perspective membrane materials for fuel cells.

Keywords: copolymers, sol-gel synthesis, hybrid organic-inorganic composites, specific conductivity.

Избирательно проницаемые катионо- и анионообменные мембраны, впервые синтезированные в середине 20 века, находят применение при электрохимическом получении хлора и щёлочи, входят в качестве конструкционного элемента в химические источники тока; ионселективные электроды используют в потенциометрическом анализе различных объектов. Мембранные материалы в составе мембранно-электродного блока топливных элементов (ТЭ) выполняют функции электролита и сепаратора для разделения катодного и анодного пространств. Среди твёрдополимерных электролитов (ТПЭ) протонпроводящего типа наиболее распространены перфторированные электролиты на основе сульфоновых кислот. Электролиты Nafion, разработанные в 70-е гг. XX в. компанией DuPont, в настоящее время считаются стан-

дартными ТПЭ для низкотемпературных ТЭ. Отечественным аналогом мембран Nafion являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК [1]. В последнее время для получения мембран все большее внимание исследователей привлекают полимерные композиционные материалы с ионпроводящими свойствами [2]. Это связано, в первую очередь, с широчайшей возможностью модификации их проводящих, механических и химических свойств путем изменения типа входящих в их структуру компонентов. Реализовано несколько подходов к формированию таких композитов:

– модификация органических полимерных систем механическим внесением в их состав неорганических добавок, например кислот или оксидов;

– добавка к органическому полимеру органических низкомолекулярных компонентов;

– образование неорганических кластеров в составе органической части композита путем полимеризации, либо поликонденсации того или иного прекурсора.

Модифицирование органических ион-проводящих макромолекул неорганическими компонентами направлено, в первую очередь, на повышение влагоудерживающей способности и предотвращение дегидратации получаемых на их основе материалов. Наряду с этим, введение неорганических фрагментов позволяет повысить протонную проводимость конечных композитов. В качестве неорганических добавок широко используются оксиды кремния и циркония [3, 4], оксиды церия [5], углеродные материалы по типу нанотрубок и фуллеренов [6, 7], гетерополикислоты, например фосфорновольфрамовая или кремнийвольфрамовая [8], полисурьмяные кислоты [9].

В качестве органических допантов при получении ионпроводящих композиционных материалов, в основном, используют азотсодержащие гетероциклические соединения (имидазол, пиразол и их производные [10]), гетероароматические производные сульфокислот [11, 12], а также амины и их производные [13]. Основное назначение органических допантов состоит, в первую очередь, в повышении протонной проводимости исходного материала.

В рамках третьего подхода интенсивно развивается направление, связанное с непосредственным синтезом неорганических фрагментов в структуре сформированного органического полимера методом золь-гель синтеза. При этом неорганическую компоненту формируют, чаще всего, путем гидролитической поликонденсации алкоксисиланов, в результате чего в структуре композита образуются блоки полисилсесквиоксанов. Исследованием последних сейчас плодотворно занимаются учёные разных стран, среди которых следует упомянуть авторов работы [14]. Данный подход к формированию композитов представляется наиболее удачным, так как исключает стадию механического смешения составляющих и приводит к образованию материалов с высокой однородностью, исключающей фазовое разделение. Введение в структуру композитов кремнийсодержащих фрагментов позволяет повы-

сить их термическую устойчивость, а также дополнительно увеличить проводимость за счет роста пористости, и, следовательно, увеличения объема каналов, обеспечивающих протонный перенос [15].

Цель работы – изучение основных характеристик полимерных мембран, представляющих собой гибридный органо-неорганический композиционный материал, сформированный золь-гель методом на основе сульфированных сополимеров стирола (Ст) с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ) и кремнийорганического прекурсора – тетраэтоксисилана (ТЭОС).

Сополимеры Ст и АГЭ получали методом суспензионной радикальной сополимеризации согласно [16]. Для обеспечения протонной проводимости сополимеры подвергали предварительному сульфированию концентрированной серной кислотой ($\rho = 1,825 \text{ г/см}^3$) в растворе бензола или толуола при температуре от 60 до 90 °C в течение 1-12 ч. Для определения состава и структуры полученных сополимеров использовали методы турбидиметрического титрования, элементного анализа (массовое содержание С, Н, S), спектроскопии ЯМР ^{13}C . Формирование гибридных композитов на основе сульфированных сополимеров проводили методом золь-гель синтеза аналогично [17]. Строение композитов устанавливали по данным элементного анализа (массовое содержание S, N, Si) и ИК-спектроскопии.

Турбидиметрическое титрование проводили при температуре 25 °C, начальная концентрация растворов сополимеров в циклогексаноне составляла 0,96 г/100 мл, в качестве осадителя использовали метанол. Оптическую плотность растворов определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФО-1. Элементный анализ сополимеров и композитов проводили на газоанализаторе фирмы «Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series». ИК-спектры композитов получены на спектрометре Specord IR-75 в таблетках с бромидом калия и в микрослое, а также на спектрометре Bruker IFS-25. Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров регистрировали на спектрометре VXR – 500S фирмы «Varian» (рабочая частота 125,5 МГц) с шумовой развязкой от протонов и с релаксационной задержкой 2,5 с. Импульс – 90°. Растворители: $\text{DMSO}-d_6$ и ацетон- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0,02 моль/л).

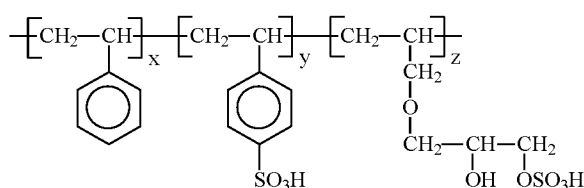
Исследование структуры поверхности синтезированных образцов проводили методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии на приборах «Philips-525-M» и «LEO 906E». Протонную проводимость мембран оценивали по электропроводности пленок методом комплексного импеданса в изотермическом режиме, в частотном диапазоне 500000-5000 Гц, на импедансметре «Z-500PX» (Elins, Россия).

Сульфированные сополимеры Ст и АГЭ представляют собой порошкообразные вещества от кремового до темно-коричневого цвета, обладающие хорошей растворимостью в бензоле и ацетоне. По данным элементного анализа степень сульфирования сополимеров составляла от 12 до 95 % мол.

Основными активными центрами для реакции сульфирования являются реакционноспособный оксирановый цикл АГЭ и ароматические фрагменты Ст. Данные спектро-

скопии ЯМР ^{13}C свидетельствуют о протекании процесса как по ароматическому кольцу, так и по эпоксидной группе с формированием в структуре сополимеров сульфоароматических, сульфатных и гидроксильных групп (схема 1).

Нами предпринято изучение механизма сульфирования сополимеров АГЭ и Ст на примере этилбензола и 2-(пропоксиметил) оксирана, моделирующих фрагменты Ст и АГЭ в составе сополимера [18]. В качестве электрофильного реагента выбран ассоциат SO_3 и H_2SO_4 ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$), так как в работе [19] показано, что при концентрации серной кислоты выше 80-85 % именно он участвует в реакции. В результате выполненных расчетов установлено, что формирование продуктов сульфирования по *para*- и *ortho*-положениям ($\text{Et}^p\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ и $\text{Et}^o\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) этилбензола и оксирановому фрагменту 2-(пропоксиметил) оксирана равновероятно.



где $x = 2 \div 72$; $y = 3 \div 43$; $z = 1$.

Схема 1

Дальнейшее формирование гибридных композитов представляет собой процесс гидrolитической поликонденсации кремнийорганического прекурсора (ТЭОС) в присутствии сополимеров Ст-АГЭ и ведёт к формированию трехмерной силесквioxановой структуры согласно схеме 2. Последующая термическая обработка композитов в процессе получения мембран при 60-120 °C приводит к дегидратации поликремниевой кислоты и возникновению взаимопроникающих полимерных сеток, состоящих из диоксида кремния, в трехмерную структуру которого интеркалированы макромолекулы сульфированного сополимера Ст-АГЭ.

Полученные композиты представляют собой порошкообразные продукты светлосерого, желтого или коричневого цвета, состоящие из частиц неправильной формы с характерным размером порядка от 60 до 100, 200 мкм (рис. 1).

Строение композитов было изучено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Полученные микрофотографии показывают, что в ходе золь-гель синтеза в органической полимерной матрице формируются блоки полисилесквioxанов, размеры которых не превышают 30 нм (рис. 2).

В ИК-спектре гибридных мембран присутствуют интенсивные полосы поглощения в областях 1065, 800-740, 430 cm^{-1} , характеризующие асимметричные, симметричные и маятниковые колебания силоксановой связи ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$), и в области 1170-1100 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связи $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$. Это подтверждает формирование кремниевого каркаса в процессе гелеобразования. Также имеются полосы поглощения в областях 1420-1300 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям SO_3H -группы, и 710-500 cm^{-1} , свидетельствующие о наличии связи $\text{C}-\text{S}$. Полосы поглощения эпоксидной

группы в спектрах отсутствуют, следовательно, они раскрываются в процессе сульфирования сополимеров.

На основе полученных гибридных композиционных материалов впоследствии были сформированы прочные эластичные мембраны, характеризующиеся высокой тер-

мической и химической устойчивостью (температура термоокислительной устойчивости составила 220 °С). Измерение протонной проводимости полученных мембран проводили при температурах: 30, 40, 50, 60 °С и относительной влажности 75 %, результаты ее измерения приведены в таблице 1.

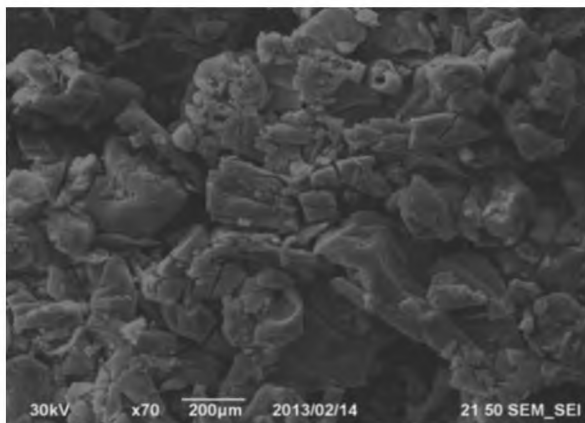


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение поверхности композитов

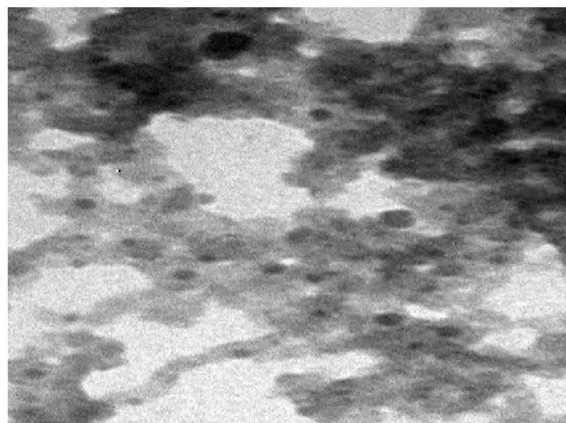
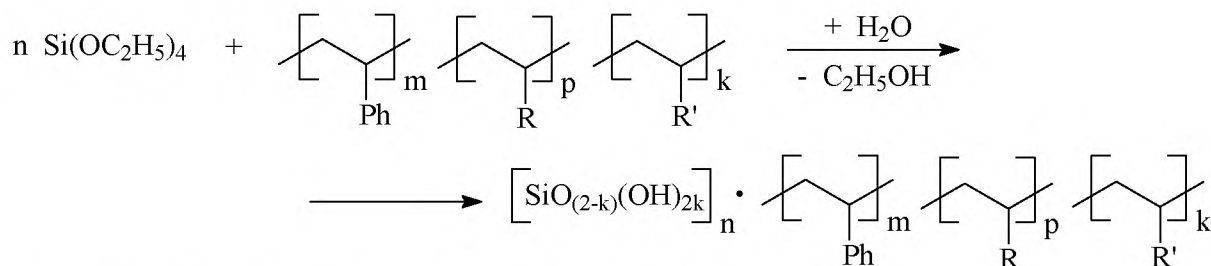


Рисунок 2 – Электронная микрофотография поверхности композита



где R: C₆H₄-OSO₃H; R': CH₂-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-OSO₃H.

Схема 2

Таблица 1 – Ионообменные характеристики мембран Ст-АГЭ-SiO₂ и Nafion 115

Параметр	АГЭ-Ст-SiO ₂	Nafion 115
Ионообменная емкость, мг-экв/г	3,50	0,95
Удельная электропроводность, См/м		
T=303 К	135	167
T=313 К	204	225
T=323 К	293	300
T=333 К	379	375
T=343 К	421	450
Энергия активации протонного переноса, кДж/моль	24,5 ± 0,7	21,6 ± 0,6

Удельная электропроводность мембран на основе гибридных композитов Ст-АГЭ-

SiO₂ оказалась более высокой по сравнению с мембранами на основе сополимеров Ст-АГЭ. Значения удельной электропроводности гибридных мембран линейно возрастают в интервале температур от 303 до 353 К (при относительной влажности 75 %) от 1,35×10⁻² до 4,21×10⁻² См/см. Энергия активации протонной проводимости гибридных мембран составляет 24,5 ± 0,7 кДж/моль.

Механические свойства синтезированных мембран в значительной степени определяются температурным режимом сшивки: с увеличением температуры сшивки от 60 до 120 °С модуль упругости мембран при растяжении возрастает практически в 19 раз (табл. 2). При этом эластичность материалов уменьшается, о чем свидетельствует умень-

шение значения относительного удлинения образцов при разрыве в 37 раз.

Таким образом, золь-гель синтезом с участием ТЭОС, а также сульфированных сополимеров стирола и аллилглицидилового эфира получены гибридные мембраны, состоящие из полимерной матрицы с распределенными в ней частицами диоксида кремния.

Таблица 2 – Влияние температуры отверждения на механические свойства мембран АГЭ-Ст-SiO₂

Параметр	Значение		
Температура сшивки, °С	0	0	20
Модуль упругости при растяжении, МПа	7	7	22
Прочность при разрыве, МПа	4	7	4
Относительное удлинение при разрыве, %	7	2	1

Синтезированные мембраны характеризуются высокой удельной электропроводностью, значительной ионообменной емкостью и термостойкостью. Энергия активации

процесса протонного переноса в мембранах Ст-АГЭ-SiO₂ сопоставима с энергией активации протонного переноса для наиболее распространенной коммерческой мембраны Nafion 115.

Механические свойства мембран можно варьировать, изменяя условия сшивки: модуль упругости мембран увеличивается от 17 до 322 МПа, а эластичность материалов уменьшается от 37 % до 1 % с повышением температуры сшивки от 60 до 120 °С.

Полученные в работе результаты свидетельствуют, что сформированные гибридные органо-неорганические композиционные материалы могут рассматриваться в качестве перспективных мембран водородно-воздушных топливных элементов, представляющих собой альтернативу современным тепловым машинам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-58-45011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корчагин О.В., Тарасевич М.Р. Токгенерирующие реакции в топливных элементах с протонпроводящим и анионпроводящим электролитами. // Электрохимическая энергетика, 2014. – Т. 14. – № 3. – С. 117-132.
2. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. – 2009. Т. 78. – № 11. – С. 1094-1111.
3. Сафронова Е.Ю., Паршина А.В., Янкина К.Ю., Рыжкова Е.А., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Ярославцев А.Б. Гибридные материалы на основе мембран МФ-4СК и гидратированных оксидов кремния и циркония с функционализированной поверхностью, содержащей сульфогруппы: транспортные свойства и характеристика ПД-сенсоров в растворах аминокислот при различных pH // Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т. 7. – № 11. – С. 110-116.
4. Helen M., Viswanathan B., Srinivasa Murthy S. Synthesis and characterization of composite membranes based on -zirconium phosphate and silicotungstic acid // J. Membr. Sci. – 2007. – V. 292. – I. 1-2 – P. 98-105.
5. Караванова Ю.А., Пономарев И.И., Стенина И.А., Волкова Ю.А. Исследование ионной проводимости ионообменных мембран на основе сульфированного полинафтоиленимида, допированных оксидом церия // Мембраны и мембранные технологии. 2018. – Т. 8. – № 2. – С. 102-106.
6. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю., Ильин А.Б. Гибридные мембраны на основе порошка nafion и углеродных нанотрубок, полученные путем горячего прессования // Мембраны и мембранные технологии. 2017. – Т. 7. – № 6. – С. 408-413.
7. Tasaki K., DeSousa R., Wang H.B., Gasa J., Venkatesan A., Pugazhendhi P., Loufly R.O. Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions // J. Membr. Sci. – 2006. – V. 281. I. 31. – P. 570-580.
8. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. Investigation of Nafion/HPA composite membranes for high temperature/low relative humidity PEMFC operation // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 232. I. 31. – P. 31-44.
9. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. Синтез и исследование протонной проводимости

мости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой // Мембраны и мембранные технологии. 2018. – Т. 8. – № 4. – С. 249-253.

10. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications // Chem. Mater. – 1996. – V. 8. – № 3, P. 610-641.

11. Лебедева О.В., Чеснокова А.Н., Бадлуева Т.В., Сипкина Е.И., Ржечицкий А.Э., Пожидаев Ю.Н. Гибридные ионообменные мембраны на основе гетероароматических производных сульфокислот // Мембраны и мембранные технологии. 2015. – Т. 5. – № 2. – С. 87-95.

12. Старков В.В., Добровольский Ю.А., Лысков Н.В., Клименко Г.Л. Нанокompозитные протонпроводящие мембраны для микротопливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 6. – С. 24-30.

13. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алпатов Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ-4СК и их сорбционные и проводящие свойства // Электрохимия. – 2004. – Т. 40. – С. 325-333.

14. Унно М., Суто А., Мацумото Т. Силсесквиоксаны с лестничной структурой // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – № 4. – С. 289-302.

15. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 191-220.

16. М.А. Покровская, Т.В. Раскулова. Сополимеризация аллилглицидилового эфира со стиролом // Вестник АГТА. – 2011. – № 5. – С. 87.

17. О.В. Лебедева, Ю.Н. Пожидаев, Е.И. Сипкина, А.Н. Чеснокова, Н.А. Иванов, Т.В. Раскулова, М.А. Покровская. Синтез и свойства сополимеров и композитов на основе винилглицидилового эфира этиленгликоля и винилхлорида // Пластические массы. – 2013. – № 9. – С. 35.

18. Лебедева О.В., Малахова Е.А., Сипкина Е.И., Чеснокова А.Н., Кузьмин А.В., Максименко С.Д., Пожидаев Ю. Н., Ржечицкий А.Э., Раскулова Т.В., Иванов Н.А. Ионообменные мембраны на основе сульфированных сополимеров стирола с аллилглицидиловым эфиром и диоксида кремния // Мембраны и мембранные технологии. 2017. – Т. 7. – № 4. – С. 247-254.

19. Cerfontain H. Sulfur trioxide sulfonation of aromatic hydrocarbons // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 1985. V. 104. – P. 153-165.