

Електрофізичні властивості композитної мембрани на основі бактерійної целюлози та протонної іонної рідини

С.М. Махно¹, Т.В. Чернявська¹, Є.В. Шелудько², О.Є. Кухаренко³,
Л.В. Петрус¹, О.П. Тарасюк², Н.О. Козировська³, С.П. Рогальський²

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
Україна, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова, 17; тел.: (044) 422-96-10;

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02660 Київ, вул. Мурманська, 1; тел.: (044) 559-46-22;

³Інститут молекулярної біології і генетики НАН України,
Україна, 03143 Київ, вул. Академіка Заболотного, 150; тел.: (044) 526-55-96

Отримано нову полімер-електролітну мембрану на основі бактерійної целюлози, насиченої протонною іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію. За допомогою термогравіметричного аналізу встановлено, що композит бактерійна целюлоза / трифторметилсульфонат триетиламонію термічно стійкий до 260 °С. Питома електропровідність мембрани, визначена методом електрохімічного імпедансу, становила $2 \cdot 10^{-4}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹·см⁻¹ в діапазоні температур 25–170 °С. Результати досліджень вказують на перспективність композитних мембран на основі бактерійної целюлози і протонних іонних рідин для використання в паливних елементах, які функціонують за температур, вищих від 100 °С, за відсутності вологи.

Полімер-електролітна мембрана є важливою складовою частиною хімічних джерел енергії і значною мірою визначає ефективність їх роботи, зокрема паливних елементів [1–3]. Основною функцією такої мембрани є перенесення протонів в катодну область, що утворились в результаті іонізації атомів водню в каталітичному шарі анода. Питома протонна провідність мембрани в межах 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹ вважається достатньою для застосування в паливних елементах. До недавня найпоширенішими промисловими протонообмінними мембранами були полімерні сульфокислоти типу Nafion, які поєднують у своїй структурі гідрофобні ділянки, утворені перфторованими основними ланцюгами, і гідрофільні протонопровідні канали, які включають сульфокислотні групи, сорбовану воду і гідратовані протони [4, 5]. Основними недоліками таких мембран є висока вартість та обмежений температурний діапазон функціонування (до 90 °С), через втрату протонної провідності внаслідок видалення води з гідрофільних ділянок [2, 4, 5]. В той же час, при підвищенні робочих температур паливних елементів до 120–200 °С їх економічність істотно зростає внаслідок пришвидшення електродних реакцій і зменшення отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю, який міститься у водні [2, 3]. Тому важливою практичною проблемою є отримання полімер-електролітних мембран із високою протонною провідністю за температур понад 100 °С й відсутності вологи.

Опубліковано багато праць, присвячених отриманню нових полімер-електролітних мембран для паливних елементів на основі комерційно доступних полімерів і нелетких протонопровідних електролітів [6, 7]. Серед останніх дедалі поширюються протонні іонні рідини, які є рідкими або легкоплавкими солями, утвореними бренстедівськими кислотами й основами. Протонні іонні рідини мають комплекс унікальних властивостей, зокрема низьку леткість, високу термічну стійкість, йонну провідність 10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹·см⁻¹, негорючість [8–12]. Найперспективнішими електролітами для паливних елементів є сольові сполуки, які включають катіони імідазолію, триалкіламонію [9–12] і фторвмісні аніони, такі як *bis*(трифторметилсульфоніл)імід [9, 10, 12] і трифторметилсульфонат [11, 12]. Як полімерні матриці, альтернативні дорогим полімерним перфторсульфокислотам Nafion, розроблено значно дешевші й доступніші сульфоновані поліетеркетони [13], полісульфони, [14], полііміди [15, 16]. Введення сульфонатних груп в макромолекули синтетичних полімерів істотно підвищує їх сумісність із протонними іонними рідинами, що дає змогу отримувати гомогенні композитні мембрани, які містять до 80 % рідкого електроліту і мають протонну провідність понад 10^{-2} Ом⁻¹·см⁻¹ за температур 120–180 °С [17–19]. Водночас сульфонування синтетичних полімерів призводить до істотного підвищення їх вартості, зниження фізико-механічних характеристик і гідролітичної стійкості [15, 17]. Тому

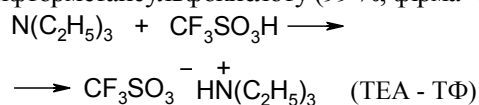
отримання ефективних полімер-електролітних мембран на основі комерційно доступних полімерів і протонних іонних рідин є найбільш оптимальним з практичної точки зору. Потенційною проблемою при цьому може бути низька сумісність полімерної матриці та іонної рідини, що не дозволяє досягти необхідного вмісту протонопровідного електроліту в композиті [17]. У праці [20] описано протонообмінну мембрану на основі мікропористого полііміду Matrimid, насиченого іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію (ТЕА-ТФ). Система сполучених пор у поліімідній матриці забезпечує високий рівноважний вміст іонної рідини при набряканні (60–80 %), за рахунок чого такі композитні мембрани мають протонну провідність на рівні $10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [20]. Однак вартість таких мембран залишається високою, а метод їх отримання складний і багатостадійний.

Таким чином, пошук економічно доступних полімерних матриць, здатних до високого насичення протонними іонними рідинами, є важливою практичною проблемою для розробки нових полімер-електролітних мембран для паливних елементів. Перспективним матеріалом для отримання таких мембран може бути природний полімер – бактерійна целюлоза (БЦ), яка є натуральним гідрогелем, синтезованим бактеріями роду *Gluconacetobacter* [21]. Хоча за хімічною будовою БЦ тотожна рослинній целюлозі, вона має унікальні морфологічні особливості. Зокрема, її структура у вигляді тривимірної сітки нерегулярної будови утворена нанofібрилами завтовшки 70–200 нм, що на 2 порядки менше від товщини волокон рослинної целюлози [21, 22]. Нанofібрилярна структура БЦ зумовлює її високу кристалічність (60–80 %), механічну міцність, велику питому площу поверхні і мікропористу структуру, завдяки чому плівки БЦ мають високу водоутримуючу здатність (до 99 %) і сорбційну здатність щодо полярних рідин [23]. Можна припустити, що БЦ завдяки своїй пористій структурі є зручною матрицею для насичення її протонними іонними рідинами й отримання полімер-електролітних мембран. Однак у літературі дані щодо застосування БЦ для отримання таких полімерних композитів відсутні.

Метою нашої роботи було отримання полімер-електролітної мембрани на основі БЦ з високою протонною провідністю за температур понад 100 °С за відсутності вологи.

Експериментальна частина

Для отримання іонної рідини (ТЕА-ТФ) використовували триетиламін (99,5 %, фірма “Sigma-Aldrich”) і трифторметансульфофосфат (99 %, фірма “Acros”):



10 г (0,1 моль) триетиламіну охолоджували до 0–5 °С і при перемішуванні додавали краплями 15 г (0,1 моль) трифторметансульфофосфату. Температуру су-

міші поступово доводили до кімнатної і перемішували упродовж 4 год. Отримували рухливу прозору рідину:

^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 1,35 (9H, т, CH_3), 3,18 (6H, м, CH_2), 8,34 (1H, с, NH);

^{19}F ЯМР (188 МГц, CDCl_3): δ -79,2.

Гідрогель БЦ отримували за допомогою бактерії *Gluconacetobacter xylinus* у живильному середовищі, що складалось із 1 % глюкози, 1,5 % екстракту дріжджів, 0,5 % пептону, 0,27 % гідрофосфату натрію, 0,115 % лимонної кислоти і 0,4 % етанолу. Мікробну культуру інкубували протягом 7 діб у статичних умовах за температури 30 °С. Гель-плівку БЦ, що утворювалась на поверхні культурального середовища, вилучали і промивали стерильною дистильованою водою для видалення компонентів середовища. Двостадійне очищення плівки БЦ здійснювали за методикою, описаною у праці [24]. Целюлозну мембрану витримували 3 год у киплячій воді, яка містила 2 % лаурилсульфату натрію, промивали дистильованою водою і кип’ятили в 4%-му водному розчині NaOH 1,5 год для видалення залишків мікробної культури і напівпродуктів. Сухі зразки БЦ отримували зневодненням гель-плівок за 130–140 °С протягом 24 год. Для отримання композитної мембрани гідрогель БЦ витримували в 50%-му водному розчині іонної рідини 24 год, після чого сушили за 100–130 °С до сталої маси.

Топографію поверхні плівок БЦ досліджували за допомогою атомного силового мікроскопа NT-206 фірми “Микротестмашины” (Гомель, Білорусь) зі стандартним зондом CSC37 із жорсткістю консолі 0,3–0,6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/с і кроком 0,3 нм.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) іонної рідини і композиту БЦ/ТЕА-ТФ виконували на дериватографі Q-1500D в діапазоні температур 20–1000 °С за швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Маса зразка становила 100 мг.

Електропровідність мембрани БЦ/ТЕА-ТФ вимірювали двоконтактним методом на частотах 0,1; 1,0 і 10 кГц з використанням вимірювача імітансу E7-14 в температурному інтервалі 20–160 °С. Комплексну електропровідність $\sigma^* = \sigma' + i \sigma''$ визначали за допомогою імпедансного спектрометра Solartron SI 1260 в діапазоні частот $10^{-1} - 10^6$ Гц.

Результати досліджень та їх обговорення

Рис. 1 ілюструє гідрогель БЦ, виділений у вигляді еластичної плівки. Маса сухого залишку після зневоднення такої плівки становила близько 1 % від маси гідрогелю.

На рис. 2 зображено топографію поверхні вихідного зразка БЦ, що має вигляд переплетення волокон різного діаметра. Окремі волокна зібрані в жмутки. Із 3D-зображення видно, що шорсткість поверхні становила 10,4 нм (рис. 2, а), товщина волокон – від 115 до 151,6 нм. В деяких випадках спостерігали переплетення волокон завтовшки до 256 нм.

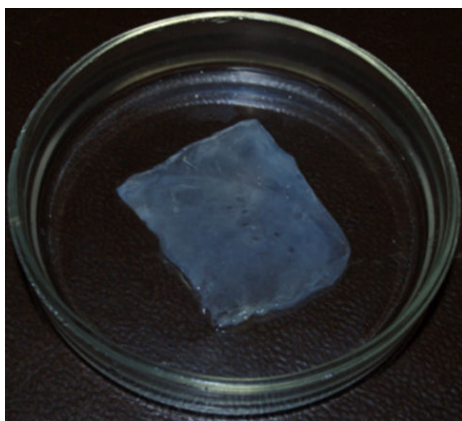


Рис. 1. Зразок гелі-плівки бактерійної целюлози

Плівку БЦ, набряклу в іонній рідині ТЕА-ТФ зображено на рис. 3. Гідрогель БЦ після зневоднення містив близько 1 % сухої целюлози, в той час як маса плівки БЦ, набряклої в іонній рідині, після зневоднення становила 5–6 % вихідної маси. Отже, вміст іонної рідини в композиті БЦ/ТЕА-ТФ досягав 83–85 %.

Згідно з даними ТГА, іонна рідина ТЕА-ТФ має температуру початку деструкції в повітрі 320 °С (втрата маси – 5 %). Композитна плівка на основі БЦ, насиченої іонною рідиною, термічно стійка до 260 °С, найвищу швидкість деструкції спостерігали в інтервалі 350–420 °С (рис. 4).

Частотну залежність дійсної і уявної складових комплексної питомої електропровідності композитної плівки БЦ/ТЕА-ТФ ілюструє рис. 5.

Залежність провідності від частоти вказує на наявність у плівці іонної провідності. На низьких частотах 10^{-1} Гц вона знижується через накопичення зарядів на електродах, унаслідок чого відбувається блокування провідності подвійним електричним шаром. Внесок електронної складової в загальну провідність розраховували моделюванням еквівалентної електричної схеми мембрани за допомогою програмного забезпечення ZView 2. Згідно з отриманими даними, електронна



Рис. 3. Зразок композитної плівки бактерійна целюлоза / трифторметилсульфонат триетиламонію

провідність нижча від протонної більш як на 3 порядки і становить близько $1 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Залежність логарифму питомої електропровідності композиту БЦ/ТЕА-ТФ від температури наведено на рис. 6. За кімнатної температури іонна провідність плівки становила $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ й зростала до $1 \cdot 10^{-3}$ і $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ з підвищенням температури відповідно до 110 і 170 °С. Незначний гістерезис кривої температурної залежності електропровідності при охолодженні вказує на відсутність значного впливу на електропровідність домішок води в електроліті. За рівнянням Арреніуса розраховано енергію активації процесу перенесення заряду в композиті, яка становила 0,42 еВ. Отже, композитна плівка БЦ/ТЕА-ТФ має достатньо високу іонну провідність у температурному діапазоні 100–170 °С і є перспективною для використання як протоннопровідної мембрани в паливних елементах, що експлуатуються за підвищених температур.

Таким чином, отримано протоннопровідну мембрану насиченням бактерійної целюлози іонною рідиною трифторметилсульфонатом триетиламонію. Термогравіметричним аналізом встановлено, що композит БЦ/ТЕА-ТФ термічно стійкий до 260 °С. Досліджено електрофізичні властивості композитної мембрани ме-

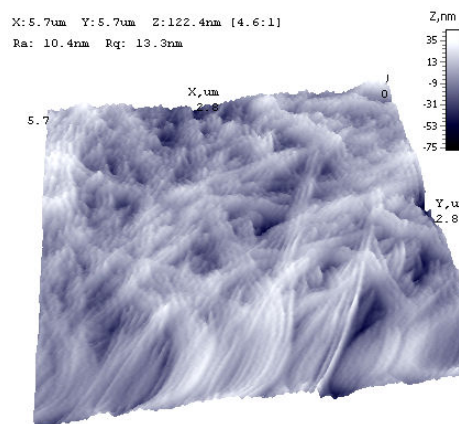
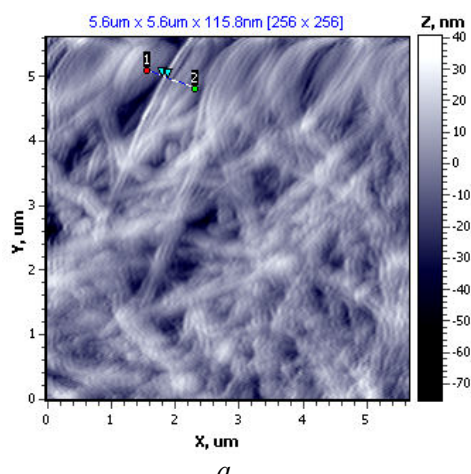


Рис. 2. Зображення топографії поверхні 2D (а) і 3D (б) бактерійної целюлози, отримане за допомогою атомного силового мікроскопа

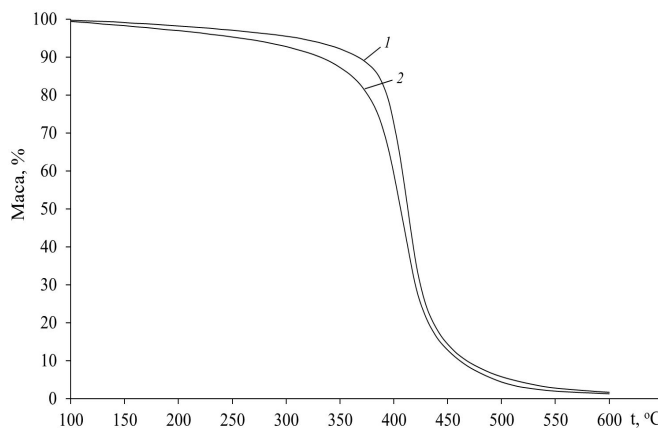


Рис. 4. Криві термогравиметричного аналізу іонної рідини ТЕА – ТФ (1) і композиту БЦ/ТЕА-ТФ (2)

тодом імпедансної спектроскопії в діапазоні температур 25–170 °С. Встановлено, що питома іонна провідність плівки БЦ/ТЕА-ТФ досягає значень порядку 10^{-3} Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ за температур понад 100 °С. Композитна мембрана на основі бактерійної целюлози і протонної іонної рідини має вагомні переваги над традиційними протоннообмінними мембранами типу Nafion, зокрема високий рівень протонної провідності за підвищених температур і відсутності вологи, а також доступність, простоту та екологічність виготовлення.

1. Kordesch K., Simader G., *Fuel cells and their applications*, Weinheim, Wiley-VCH, 1996, 9–23.
2. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В. и др., *Рос. хим. журн.*, 2006, **50** (6), 95–104.
3. Осетрова Н.В., Скундин А.М., *Электрохим. энергия*, 2007, **7** (1), 3–16.
4. Saito M., Arimura N., Hayamizu K., Okada T., *J.*

Phys. Chem., 2004, **108**, 16064–16070.

5. Eisman G.A., *J. Power Sources*, 1990, **29**, 389–398.
6. Li Q., He R., Jensen Q.O., Bjerrum N.J., *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 4896–4915.
7. Wannek C., *High-Temperature PEM Fuel Cells: Electrolytes, Cells and Stacks*, D. Stolten (Ed.). Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2010, 17–40.
8. Greaves T., Drummond C., *Chem. Rev.*, 2008, **108** (1), 206–237.
9. Susan M.A.B.H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M., *Chem. Commun.*, 2003, 938–939.
10. Noda A., Susan M.A.B.H., Kudo K., Mitsushima S., *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4024–4033.
11. Nakamoto H., Watanabe M., *Chem. Commun.*, 2007, 2539–2541.
12. Lee S.-Y., Ogawa A., Kanno M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132** (28), 9764–9773.
13. Swier S., Sung Chun Y., Gasa J. et al., *Polymer Eng. Sci.*, 2005, **45**, 1081–1091.
14. Lufano F., Squadrito G., Patti A., Passalacqua E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, **77**, 1250–1256.
15. Deligöz H., Vatanser S., Öksüzömer F. et al., *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**, 1126–1132.
16. Fang J., Guo X., Harada S. et al., *Macromolecules*, 2002, **35**, 9022–9028.
17. Lee S.-Y., Yasuda T., Watanabe M., *J. Power Sources*, 2010, **195**, 5909–5914.
18. Deligöz H., Yilmazoğlu M., *Ibid.*, 2011, **196**, 3496–3502.
19. Chen B.-K., Wu T.-Y., Kuo C.-W. et al., *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2013, **38** (26), 11321–11330.
20. Langevin D., Nguyen Q.T., Marais S., et al., *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117** (30), 15552–15561.
21. Yamanaka S., Watanabe K., Kitamura N. Et al., *J.*

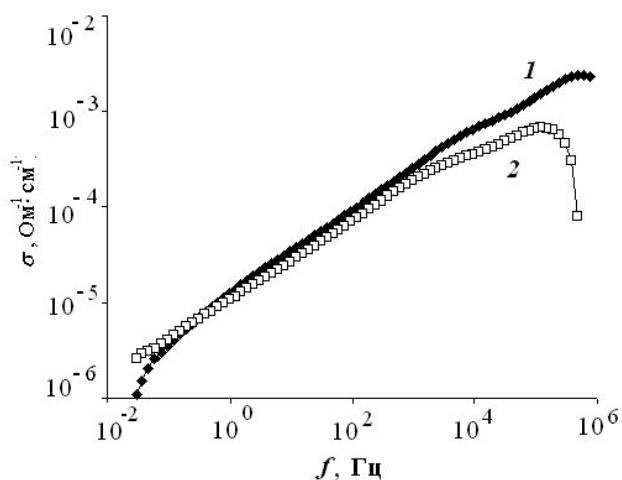


Рис. 5. Частотні залежності дійсної σ' (1) та уявної σ'' (2) складових комплексної питомої електропровідності композитної плівки БЦ/ТЕА-ТФ за температури 15 °С

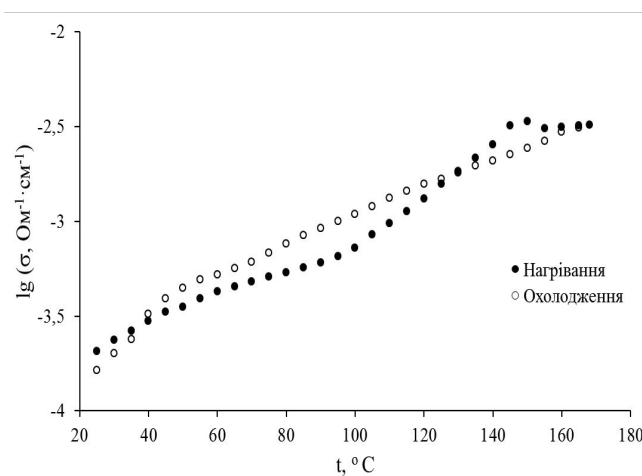


Рис. 6. Температурні залежності іонної провідності плівки БЦ/ТЕА-ТФ на частоті 1 кГц

Mater. Sci., 1989, **24**, 3141–3145.

22. Czaja W., Krystynowicz A., Bielecki S., Brown R.M., *Biomaterials*, 2006, **27**, 145–151.

23. Ul-Islam M., Khan T., Park J.K., *Carbohydr. Polym.*, 2012, **88**, 596–603.

24. Sakairi N., Asano H., Ogawa M., Nishi N., *Carbohydr. Polym.*, 1998, **35**, 233–237.

Надійшла до редакції 15.12.2014 р.

Электрофизические свойства композитной мембраны на основе бактериальной целлюлозы и протонной ионной жидкости

С.Н. Махно¹, Т.В. Чернявская¹, Е.В. Шелудько², О.Е. Кухаренко³, Л.В. Петрус¹, О.П. Тарасюк², Н.О. Козыровская³, С.П. Рогальский²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Украина, 03164 Киев, ул. Генерала Наумова, 17; тел.: (044) 422-96-10;

²Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Украина, 02660 Киев, ул. Мурманская, 1; тел.: (044) 559-46-22;

³Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Украина, 03143 Киев, ул. Академика Заболотного, 150; тел.: (044) 526-55-96

Получена новая полимер-электролитная мембрана на основе бактериальной целлюлозы, насыщенной протонной ионной жидкостью трифторметилсульфонатом триэтиламмония. Термогравиметрическим анализом установлено, что композит бактериальная целлюлоза / трифторметилсульфонат триэтиламмония является термически устойчивым до 260 °С. Удельная электропроводность мембраны, определенная методом электрохимического импеданса, составляла $(2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в диапазоне температур 25–170 °С. Результаты исследований подтвердили перспективность композитных мембран на основе бактериальной целлюлозы и протонных ионных жидкостей для использования в топливных элементах, функционирующих при температурах выше 100 °С при отсутствии влаги.

Electrophysical properties of composite membrane based on bacterial cellulose and protic ionic liquid

S.M. Makhno¹, T.V. Cherniavska¹, E.V. Sheludko², O.E. Kukharenko³, L.V. Petrus¹, O.P. Tarasyuk², N.O. Kozyrovska³, S.P. Rogalsky²

¹Chuiiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine, 17, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, Tel.: (044) 422-96-10;

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine, 1, Murmanska Str., Kyiv 02660, Ukraine, Tel.: (044) 559-46-22;

³Institute of Molecular Biology and Genetics, NAS of Ukraine, 150, Acad. Zabolotnoho str., Kyiv 03680, Ukraine, Tel.: (044) 526-55-96

A novel polymer-electrolyte membrane based on bacterial cellulose saturated with protic ionic liquid triethylammonium trifluoromethylsulfonate was obtained. The thermogravimetric analysis revealed that bacterial cellulose/triethylammonium trifluoromethylsulfonate composite is thermally stable up to 260 °C. The specific conductivity of the membrane determined by electrochemical impedance method was $(2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ within the temperature range 25–170 °C. The obtained results indicate that the composite membranes based on bacterial cellulose and protic ionic liquids are promising for the use in fuel cells operating at temperatures that exceed 100 °C in water-free conditions.