

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, А. В. Стрюцкий,  
М. А. Гуменная, Э. А. Лысенков, Н. С. Клименко

## Органо-неорганические мембраны со свойствами безводных протонпроводящих электролитов, полученные золь-гель методом

*Сумісною конденсацією двох типів алкоксисилільних прекурсорів отримано протонпро-  
відні органо-неорганічні мембрани з сульфокислотними групами, ковалентно приєдна-  
ними до матриці. Показано можливість регулювання властивостей мембран шляхом  
зміни співвідношення прекурсорів. Значення протонної провідності синтезованих ма-  
теріалів дорівнює  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  См/см при 60–100 °С в атмосфері сухого азоту, при цьо-  
му протонне перенесення реалізується за рахунок сегментальної рухливості олігооксі-  
етиленових ланцюгів (механізм Гротгуса). Завдяки зволоженню мембран збільшується  
протонна провідність на 2–3 порядки.*

Топливные элементы (ТЭ) представляют интерес как альтернативные источники энергии в связи с их высоким коэффициентом полезного действия и экологической безопасностью [1–3]. Среди них значительное внимание уделяется полимерно-электролитным мембранным ТЭ, которые находят применение в устройствах различного назначения [1, 3, 4]. Основной частью указанных ТЭ является мембранно-электродный блок с протонпроводящей мембраной (ППМ) [2]. В качестве таковой наибольшее распространение получили алифатические перфторированные ППМ (“Nafion”, “Flemion”, “Aciplex”, “Dow”), содержащие в своем составе сульфокислотные группы как протонодоноры [1, 2]. Обязательное условие их функционирования — наличие воды в протонпроводящих каналах, образуемых сульфосодержащими перфторэфирными привитыми цепями [1, 2, 4, 5]. В этой связи температурный предел эксплуатации таких мембран не превышает 100 °С. В то же время дальнейшее повышение эффективности работы ТЭ связано с возможностью их функционирования в так называемом диапазоне промежуточных температур от 100 до 200 °С [2, 3]. Таким образом объяснима актуальность создания ППМ, способных к эксплуатации в приведенном температурном интервале в условиях низкой относительной влажности или ее отсутствия.

Один из путей решения данной проблемы — создание наноструктурированных органо-неорганических ППМ золь-гель методом [4, 5]. В рамках этого метода нами развивается направление синтеза ППМ, отличительной особенностью которых является ковалентное связывание протонодонорной группы с органической составляющей матрицы (реализация одноионного механизма проводимости) и придание органической составляющей функций пленкообразования в соединении со способностью к протонной проводимости в безводной или низковлажной среде. Некоторые результаты исследования представлены в настоящем сообщении.

**Экспериментальная часть.** 3-(Изоцианатопропил)триэтоксисилан (“Aldrich”), 3-(аминопропил)триэтоксисилан (“Aldrich”), 4-аминобензолсульфокислота (ч. д. а.) были использованы без дополнительной очистки; диметилформамид переганяли перед применением. Толуилендиизоцианат (смесь 2,4- и 2,6-изомеров в соотношении 20 : 80, Bayer AG) очища-

ли вакуумной перегонкой перед применением. Олигооксиэтиленгликоль  $M_n = 1000$  г/моль (“Aldrich”) обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С.

Ионогенный алкоксисилильный прекурсор (I) получали взаимодействием 3-(изоцианато-пропил)триэтоксисилана с калиевой солью 4-аминобензолсульфокислоты в 20%-м растворе в диметилсульфоксиде в токе азота и использовали в виде раствора. Неионогенный алкоксисилильный прекурсор (II) синтезировали реакцией изоцианатного форполимера на основе олигооксиэтиленгликоля и толуилендиизоцианата (ОН : NCO = 1 : 2) с 3-(амино-пропил)триэтоксисиланом при соотношении NCO : NH<sub>2</sub> = 1 : 1 в 80%-м растворе в диметилформамиде в токе азота и использовали в виде раствора.

Органо-неорганические ППМ получали совместной конденсацией прекурсоров I и II в присутствии 0,1 н. водного раствора HCl в количестве, обеспечивающем стехиометрическое соотношение воды к этоксильным группам. Концентрацию реакционной смеси доводили до 30–35%, добавляя диметилформамид. После гомогенизации в течение 3–5 мин реакционную смесь выливали на тефлоновую подложку, выдерживали 24 ч при комнатной температуре и термообработывали по 1 ч при 60, 80, 100 °С и далее 2 ч при 120 °С. Полученную пленку переводили в кислотную форму путем выдерживания в 1 моль/л растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в продолжение суток с последующим отмыванием в дистиллированной воде до нейтральной среды.

ИК-спектры с преобразованием Фурье снимали на спектрофотометре “TENSOR 37” в спектральной области 600–4000 см<sup>-1</sup>. 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 20 до 150 °С. Статическую ионообменную емкость (СОЕ) полученных полимеров определяли методом обратного титрования [6], 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 от 20 до 100 °С с использованием диэлектрического спектрометра на основе моста переменного тока Р5083 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.

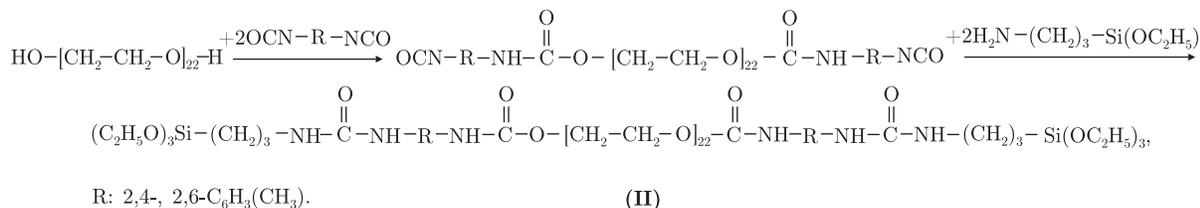
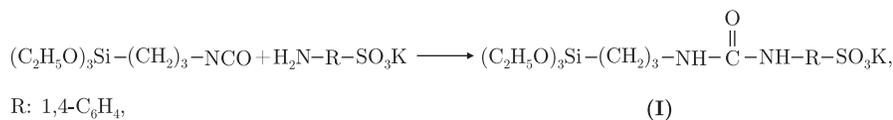
Проводимость синтезированных ППМ рассчитывали по формуле:

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

где  $\sigma_{dc}$  — проводимость постоянного тока, См/см;  $S$  — площадь образца, см<sup>2</sup>;  $d$  — толщина образца, см;  $R_{dc}$  — объемное сопротивление при постоянном токе, Ом.

**Результаты и их обсуждение.** Представленный нами подход получения ППМ золь-гель методом основан на совместном использовании двух типов карбофункциональных алкоксисилильных прекурсоров. Первый из них, как правило, мономер, содержит в своем составе протондонорную функциональную группу (сульфокислотную). Назначение второго прекурсора, олигомерного по своей природе, состоит в обеспечении пленкообразующих свойств формируемой ППМ, диссоциации сульфокислотной группы и протонной проводимости.

В ходе исследования в качестве прекурсора первого типа использован продукт взаимодействия 3-(изоцианатопропил)триэтоксисилана и 4-аминобензолсульфокислоты (в виде калиевой соли):



В качестве органической составляющей прекурсора (II) нами использована олигоэфируретанмочевина сегментного строения. Наличие в ее составе уретаномочевинных жестких сегментов, образованных диизоцианатом и 3-(аминопропил)триэтоксисиланом, способных к сильным межмолекулярным взаимодействиям, может быть причиной их самоассоциации с образованием упорядоченных структур при формировании ППМ (по аналогии с [7]) и является предметом дальнейшего исследования. Способность олигооксиэтиленового фрагмента к переносу протона по механизму Гротгуса (Grotthus) [8, 9] создает предпосылки осуществления данного процесса без участия воды.

Формирование ППМ проводили при соотношении прекурсоров (I) и (II) 20 : 80 (А-20) и 40 : 60 (А-40) соответственно, что позволяет при сохранении пленкообразующей способности регулировать содержание сульфокислотных групп и соотношение органической и неорганической составляющих.

Синтезированные ППМ в конденсированном состоянии являются прозрачными пленками, нерастворимыми в органических растворителях, разбавленных растворах кислот и щелочей. В их ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям  $C=O$  и  $NH$ -групп уретанового фрагмента с максимумами при 1720 и 3300  $cm^{-1}$  соответственно, а также полосы валентных колебаний  $Si-O-Si$  связей силесеквиоксанового каркаса в области 1000–1160  $cm^{-1}$  [10]. Полосы поглощения валентных колебаний  $SO_3H$ -групп находятся в интервале 1150–1210  $cm^{-1}$  и перекрываются с полосами поглощения  $Si-O-Si$  связей.

По данным ТГА, процесс термоокислительной деструкции для образцов А-20 и А-40 интенсивно начинается при 280 и 240  $^{\circ}C$  соответственно. Как вытекает из данных ДСК, эти системы являются аморфными, а величина температуры стеклования ( $T_g$ ) практически не зависит от соотношения органической и неорганической составляющих (табл. 1). Проявление только одной  $T_g$  указывает на равномерное распределение олигооксиэтиленового фрагмента в неорганической матрице без выделения в отдельную микрофазу.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных ППМ

Образец	$T_g$ , $^{\circ}C$	СОЕ, мг-экв/г	Влагопоглощение, %	$\sigma_{dc} \cdot 10^{-6}$ , См/см
А-20	68	0,39	96	3,53
А-40	69	0,57	112	10,50

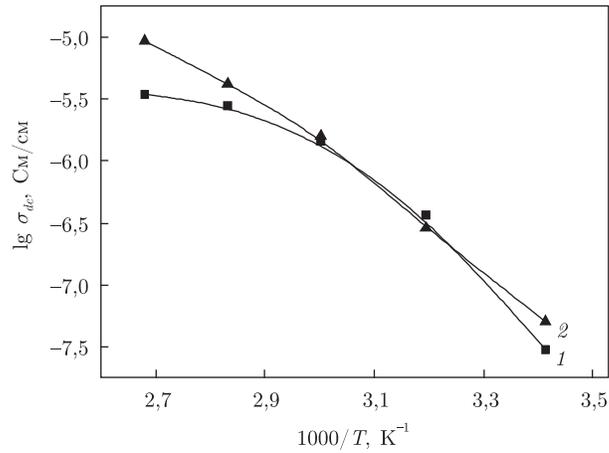


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости ППМ А-20 (1) и А-40 (2)

По величине СОЕ синтезированные соединения уступают органо-неорганическим мембранам на основе олигоокситетраметилэтиленгликоля (0,44–1,45 мэкв/г) [7], а также мембранам типа “Nafion” (0,8–0,9 мэкв/г) [2, 7]. Влагопоглощение синтезированных мембран увеличивается с увеличением содержания сульфокислотных групп (см. табл. 1) и существенно выше таковых ППМ, описанных в [7] (5–68%), а также мембран типа “Nafion” (20–40%) [7].

На рис. 1 приведены зависимости протонной проводимости ( $\sigma_{dc}$ ) полученных мембран от температуры (в табл. 1 приведены значения  $\sigma_{dc}$  при 100 °С). Повышение проводимости с возрастанием температуры указывает на ионный тип проводимости [11]. Как и следовало ожидать, проводимость повышается с увеличением значения СОЕ. Для описанных в статье [9] органо-неорганических мембран на основе олигооксиэтиленгликоля протонная проводимость в обезвоженном состоянии в зависимости от содержания олигооксиэтиленовой составляющей равна  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  См/см при 80–90 °С.

Температурные зависимости протонной проводимости для синтезированных мембран в “аррениусовских” координатах (см. рис. 1) имеют нелинейный вид и описываются уравнением Вогеля–Таммана–Фальчера (2), связывающего механизм протонного переноса с сегментальной подвижностью полимерных цепей [12]:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k(T - T_0)}\right), \quad (2)$$

где  $E_A$  — энергия псевдоактивации протонного переноса;  $T_0$  — температура Вогеля (температура такого состояния полимера, в котором доля свободного объема равна нулю);  $\sigma_0$  — проводимость при постоянном токе при условии  $T \rightarrow T_0$ ;  $k$  — постоянная Больцмана. Для синтезированных мембран параметры уравнения приведены в табл. 2.

Параметр  $E_A$  является формальной величиной, характеризующей энергетический барьер вращения сегментов полимерных цепей, от подвижности которых зависит величина

Таблица 2. Параметры уравнения Вогеля–Таммана–Фальчера

Образец	$E_A$ , мЭВ	$T_0$ , К	$\sigma_0 \cdot 10^{-5}$ , См/см
А-20	11	272	1,2
А-40	104	190	700

проводимости. Параметры  $T_0$  и  $\sigma_0$  также формальны и определяются путем аппроксимации уравнения Вогеля–Таммана–Фальчера, согласно экспериментальным результатам [13]. Из данных табл. 2 следует, что барьер вращения сегментов полиэфирных цепей для образца А-40 выше, чем для образца А-20. Очевидно, это обусловлено пространственным ограничением подвижности олигооксиэтиленовых цепей неорганической фазой, содержание которой в образце А-40 выше (для А-20 оно составляет 8%, для А-40 — 10%). Однако, ввиду большего количества протонодонорных групп (исходя из величины СОЕ) в образце А-40, его протонная проводимость выше по сравнению с образцом А-20 во всем температурном интервале измерений.

Учитывая более высокий уровень водопоглощения синтезированных мембран, также была исследована протонная проводимость мембраны А-40 в увлажненном состоянии. При равновесном влагосодержании (см. табл. 1) и температуре 20 °С ее протонная проводимость составляет  $4,8 \cdot 10^{-3}$  См/см. Отметим, что органо-неорганические ППМ, содержащие олигооксиэтиленовые фрагменты и фосфорвольфрамовую кислоту в качестве протонодонора в аналогичных условиях характеризуются протонной проводимостью  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  См/см [14, 15]. При увеличении температуры до 80 °С влагосодержание мембраны А-40 падает до 23%, однако проводимость остается на прежнем уровне —  $6,0 \cdot 10^{-3}$  См/см.

Таким образом, разработан способ получения сульфосодержащих ППМ путем золь-гель соконденсации двух типов алкоксисилильных прекурсоров, характеризующихся наличием в своем составе органических фрагментов различного функционального назначения. Свойства полученных мембран определяются соотношением исследуемых прекурсоров. Очевидно, строение полученных соединений представляет интерес и для использования их в качестве твердых электролитных мембран в литиевых источниках тока.

1. Добровольский Ю. А., Волков Е. В., Писарева А. В. и др. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2006. – **Л**, № 6. – С. 95–102.
2. Li Q., He R., Jensen J. O. et al. Approaches and recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells operating above 100 °С // Chem. Mater. – 2003. – **15**, No 26. – P. 4896–4915.
3. Witner M., Brod R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? // Chem. Rev. – 2004. – **104**, No 10. – P. 4245–4269.
4. Deluca N. W., Elabd Y. A. Polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cell: a review // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. – 2006. – **44**, No 16. – P. 2201–2225.
5. Klein L. C., Daico Y., Aparicio M. et al. Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process // Polymer. – 2005. – **46**, No 12. – P. 4504–4509.
6. Kim D. S., Park H. B., Rhim J. W. et al. Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes // Solid State Ionics. – 2005. – **176**, No 1./2. – P. 117–126.
7. Michau M., Barboiu M. Self-organized proton conductive layers in hybrid proton exchange membranes, exhibiting high ionic conductivity // J. Mater. Chem. – 2009. – **19**, No 34. – P. 6124–6131.
8. Ghosh B. D., Lott K. F., Ritchie J. E. Structural characterization of a sol-gel-prepared anhydrous proton-conducting electrolyte // Chem. Mater. – 2006. – **18**, No 2. – P. 504–509.
9. Ghosh B. D., Lott K. F., Ritchie J. E. Conductivity dependence of PEG content in an anhydrous proton conducting sol-gel electrolyte // Ibid. – 2005. – **17**, No 3. – P. 661–669.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1963. – 591 с.
11. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylates)/water hydrogels // J. Polymer Sci. Part B: Polym. Phys. – 1995. – **33**, No 12. – P. 1737–1750.
12. Gray F. M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. – New York: VCH, 1991. – 245 p.
13. Migahed M. D., Ahmed M. T., Kotp A. E. Computation of TSDC peak parameters in amorphous polymers using Vogel–Tammann–Fulcher relaxation model // J. Macromol. Sci. Part B. Phys. – 2005. – **44**, No 1. – P. 43–53.

14. Lin C. W., Thangamuthu R., Chang P. H. PWA – doped PEG/SiO<sub>2</sub> proton – conducting hybrid membranes for fuel cell applications // J. Membr. Sci. – 2005. – **254**, No 1/2. – P. 197–205.
15. Honma I., Nomura S., Nacajima H. Proton conducting organic/inorganic nanocomposites for polymer electrolyte membrane // Ibid. – 2001. – **185**, No 1. – P. 83–94.

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 19.11.2009*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, A. V. Strutsky, M. A. Gumenna, E. A. Lysenko, N. S. Klymenko**

### **Organic-inorganic membranes with properties of anhydrous proton-conducting electrolytes obtained by the sol-gel method**

*The organic-inorganic proton exchange membranes containing sulfonic groups covalently attached to the host are obtained via the joint condensation of two types of alkoxysilane precursors. The opportunity to adjust membranes properties by variation of the precursors ratio has been shown. The values of ionic conductivity of the obtained materials are  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  S/cm at 60–100 °C in dry nitrogen atmosphere. The proton transfer in these systems is caused by the segmental motion of oligooxyethylene chains (Grotthuss mechanism). The wetting of membranes causes increasing the protonic conduction by 2–3 orders of magnitude.*