

УДК 661.1; 544.6

**ПОЛІМЕРНІ ТА ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ
З ПРОТОНПРОВІДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ
НА ОСНОВІ АКРИЛОВИХ МОНОМЕРІВ І АЛКОКСИСИЛАНІВ**

І. Євчук¹, О. Демчина¹, В. Кочубей², Ю. Семенюк³, О. Перевізник³

¹*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України
вул. Наукова, 3а, 79053 Львів, Україна;
e-mail: jevchuk@mail.ru;*

²*Національний університет “Львівська політехніка”,
вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна;*

³*Львівський національний університет ім. Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна*

Синтезовано полімерну та органо-неорганічні мембрани методом фотоініційованої полімеризації мономерів акрилонітрилу, акриламиду, сульфопропілакрилату і цієї композиції за наявності золь-гель систем (ЗГС) на основі тетраетоксисилану і 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану. Визначено протонпровідні характеристики та термічну стабільність одержаних матеріалів.

Ключові слова: органо-неорганічний композит, золь-гель метод, поліелектроліт, іонпровідна мембрана, імпедансна спектроскопія, метанольний паливний елемент, циклічна вольтамперограма.

Поліелектролітні паливні елементи сьогодні розглядають як перспективне високоефективне та екологічно чисте джерело електроенергії. Поряд з водневими паливними елементами щораз ширшого застосування набувають прямі метанольні паливні елементи, які як паливо використовують метанол [1–4]. Перевагами таких пристроїв є те, що енергетична ємність метанолу вища порівняно з воднем. Крім того, зберігати метанол значно простіше, ніж водень, оскільки нема потреби підтримувати високий тиск (метанол за атмосферного тиску є рідиною).

Основний елемент паливного пристрою – протонпровідна мембрана, яка повинна забезпечувати транспортування протонів від анода до катода. Найбільш поширеними є перфторовані мембрани типу Nafion, які мають високу протонну провідність, механічну стійкість та можливість тривалої експлуатації [5]. Однак у разі використання таких мембран у прямих метанольних паливних елементах виникає низка проблем. Перш за все, це проблема так званого метанольного кросовера (дифузії метанолу через мембрану, що веде до втрати близько 40 % палива, а також зумовлює зниження ефективності паливного елемента). Крім того, мембрани Nafion є досить дорогими і можуть ефективно працювати в температурному інтервалі тільки до 100 °С. Сьогодні потрібно підвищувати робочу температуру паливних елементів хоча б до 140 °С, оскільки в цьому температурному

інтервалі менш важливе отруєння платинового каталізатора CO, а також значно підвищена ефективність пристрою.

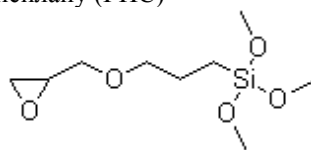
Тому поряд з різними способами модифікації мембран типу Nafion триває пошук альтернативних матеріалів, які б задовольняли вимоги до протонопровідних мембран метанольних паливних елементів. Зокрема, синтезовано сульфовані полістирол [6], полі(ефір-ефір-кетони) [7], полі(ефір-ефір-кетон-кетони) [8]. Останнім часом популярними стали розробки, у яких використовують вуглецеві нанотрубки, одно- і мультистінні вуглецеві нанотрубки, рідкокристалічні полімери [9–11]. Перспективними матеріалами для паливних елементів вважають також гетероциклічні сполуки піразол, імідазол, тріазол та ін. [12].

Цікаві дослідження провели автори [13]: мембрану для прямого метанольного паливного елемента приготували змішуванням полі(вініліденфториду) із сульфованим полі(ефір-ефір-кетон). Проникність метанолу через таку мембрану є значно нижчою, ніж у випадку мембрани Nafion, водночас протонна провідність є приблизно на тому ж рівні. Термічна стабільність одержаних мембран становить понад 250 °C.

У [14, 15] одержано гібридні мембрани завдяки синтезу кремнеземних колоїдних частинок *in situ* у мембрані Nafion. Формування спільної полімер-кремнеземної сітки у таких композитах підвищує їхню механічну міцність і термостійкість.

Нашим завданням був синтез полімерних та органо-неорганічних мембран для паливних елементів на основі акрилових мономерів та алкоксисиланів. Протонопровідні властивості мембран визначали методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10–10⁶ Гц. Досліджувані зразки затискали між двома Pt електродами площею 1 см². Циклічні вольтамперограми одержували на потенціостаті VIPOTENTIOSTAT AFCBP 1 в інтервалі потенціалів від –0,2 до + 1,0 В зі швидкістю розгортання потенціалу 50 мВ/с. Термостійкість зразків досліджували термогравіметричним та диференційним термічним аналізом на дериватографі Q-1500 D (Paulik-Paulik-Erdey) у динамічному режимі (швидкість нагрівання зразка – 5 °C/хв) в температурному інтервалі 20–750 °C.

Полімерну мембрану синтезовано на основі мономерів акриламід (AA), акрилонітрилу (АН) і калієвої солі 3-сульфопропілакрилату (СПА). Органо-неорганічну мембрану (ОНМ) одержано на основі композиції такого ж складу з додаванням золь-гель системи тетраетоксисилану (ТЕОС) і 3-гліцидоксипропілтриметоксисилану (ГПС)



Ми вибрали цей прекурсор, оскільки в низці праць [4, 5] доведено, що наявність гліцидилової групи у структурі кремнеземних частинок сприяє додатковому структуруванню системи.

Синтез полімерних мембран (ПМ) відбувався радикальною фотоініційованою полімеризацією суміші мономерів. Реакцію проводили у тонких плівках у тефлонизованих формах за УФ-опромінення інтенсивністю 14 Вт/м². Фотоініціатором слугував 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (IRGACURE 651). Вміст

сульфовмісного комономеру змінювався в межах 5–20 мас. % від загального складу суміші комономерів. Для формування сітчастої структури кополімеру використовували зшивач *N,N'*-метиленбісакриламід. Одержані зразки (диски площею 1 см²) чотири рази відмивали від непрореагованих мономерів у значній кількості дистильованої води.

Органо-неорганічні мембрани (ОНМ) синтезували із застосуванням золь-гель методу. Фотоініційована полімеризація відбувалась за наявності золь-гель системи (ЗГС) ТЕОС : С₂Н₅ОН : Н₂О та ГПС : С₂Н₅ОН : Н₂О у відповідних співвідношеннях. Вміст ЗГС у композиціях становив 5–20 мас. %. Процес фотоініційованої кополімеризації проводили аналогічно.

Золь-гель процес охоплює гідроліз алкоксисилану та подальшу поліконденсацію гідролізованих частинок, що веде до утворення золю. Паралельно відбувається процес полімеризації. У підсумку створюється органо-неорганічна наноструктура композита *in situ* в процесі синтезу.

За значеннями дійсної та уявної складової імпедансу побудовано діаграми Найквіста (рис. 1).

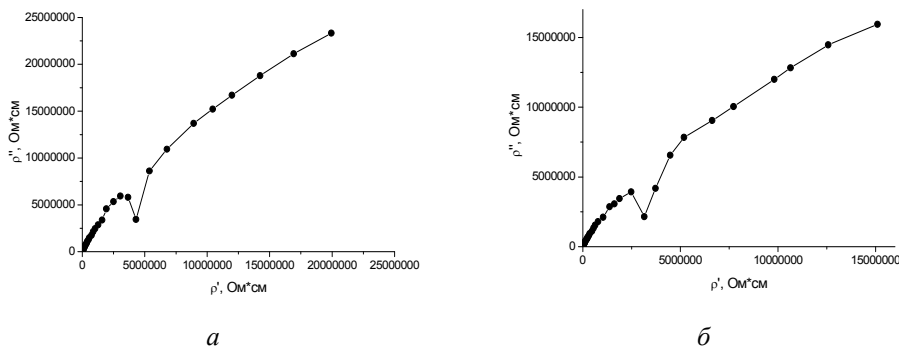


Рис. 1. Діаграми Найквіста для зразків ПМ (а) і ОНМ (20 % ЗГС) (б)

Визначена за діаграмами Найквіста протонна провідність синтезованих полімерних і органо-неорганічних мембран становить $\sim 10^{-4}$ См/см.

Щоб з'ясувати можливість використання синтезованих матеріалів як мембран паливних метанольних елементів, їх протестували в електрохімічній чарунці з Pt-електродами. Циклічні вольтамперограми зображені на рис. 2.

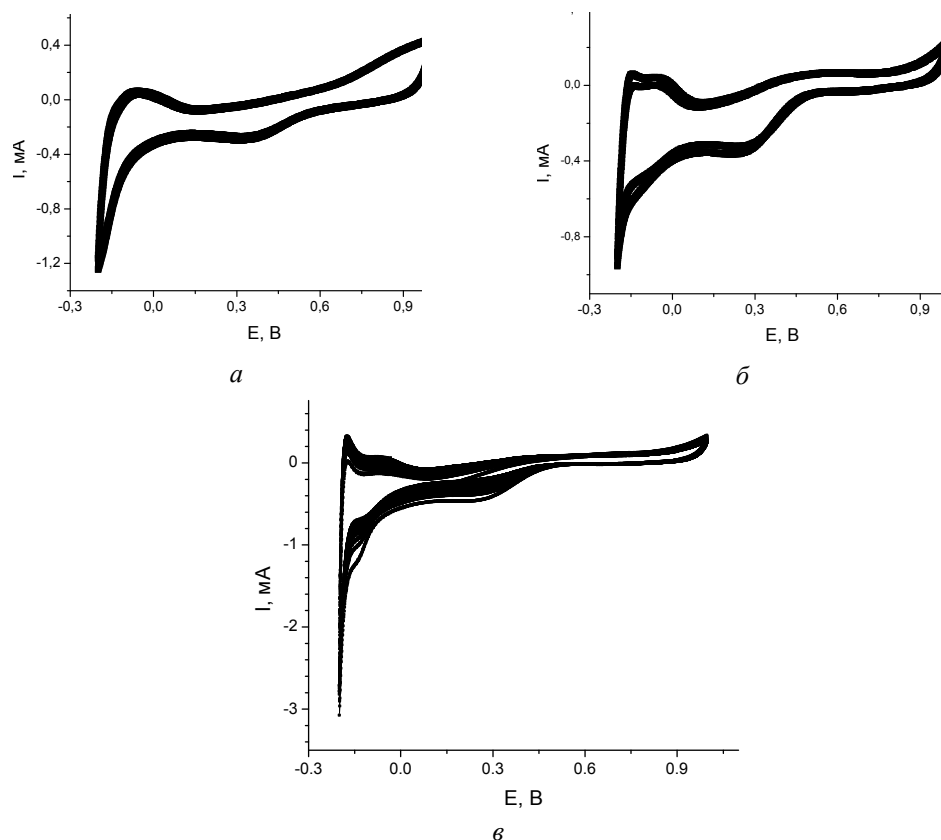


Рис. 2. Цикловольтамограми чарунки з мембраною з ОНМ, синтезованого з додаванням ЗГС га основи ТЕОС (а); ГПС (б) та без мембрани (в)

Отримані в модельній чарунці циклічні вольтамперограми окислення метанолу в кислому середовищі за наявності протонопровідної мембрани (див. рис. 2, а, б) та без неї (див. рис. 2, в), засвідчують, що спостережуваний електрокаталітичний анодний струм з густиною $0,11 \text{ mA/cm}^2$ за піка необоротного окиснення метанолу (близько $+0,3 \text{ V}$) свідчить про електрокаталітичне окиснення метанолу. Зазначимо, що електрокаталітична густина струму окиснення метанолу незначно змінюється без протонопровідної мембрани. Причиною цього є висока протонна провідність мембрани, що розрахована за методикою [18] і становить $\sim 10^{-4} \text{ См/см}$. Контрольні досліди з чарункою без протонпровідної мембрани доводять відсутність поляризаційного потенціалу самої мембрани.

На дериватограмі досліджуваного зразка ОНМ на основі золь-гель системи ГПС (рис. 3) простежується втрата маси зразка (17,3 %) в температурному інтервалі $20\text{--}125 \text{ }^\circ\text{C}$, що супроводжується ендоефектом на кривій ДТА; це, очевидно, пов'язано із втратою фізично зв'язаної води та розчинника. Хімічно зв'язана вода випаровується у температурному інтервалі – до $214 \text{ }^\circ\text{C}$, у цьому разі втрата маси становить 8,2 %. В інтервалі температур $214\text{--}335 \text{ }^\circ\text{C}$ втрата маси зразка (18,1 %)

може бути пов'язана із руйнуванням сульфогруп. Тут також спостерігаємо ендоефект на кривій DTA. В діапазоні температур 335–450 °C руйнуються з'єднувальні містки, за ще вищих температур відбувається термоокисна деструкція матеріалу.

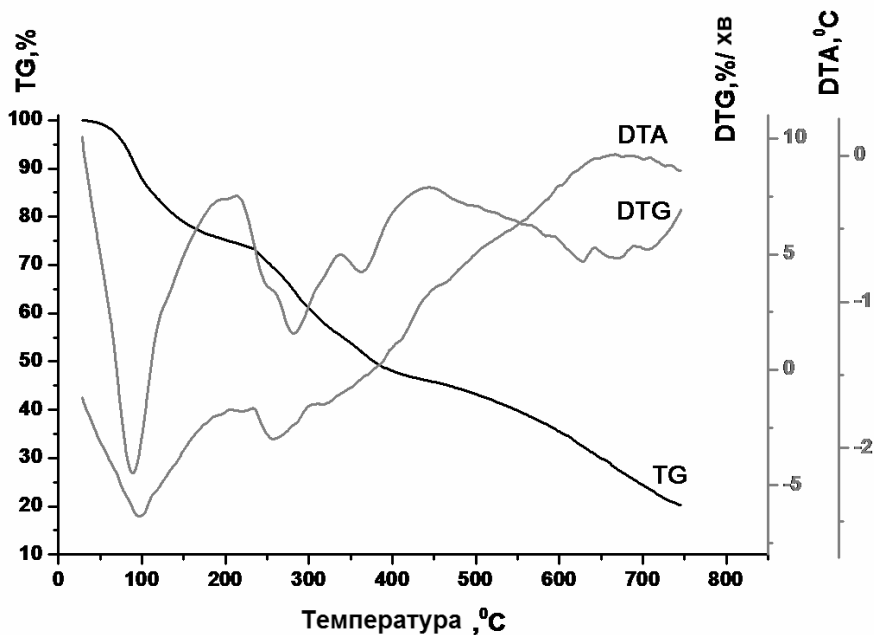


Рис. 3. Дериватограма зразка 20 % ЗГС : 80 % ПК

Отже, синтезована мембрана може працювати без деструктивних змін за температур до ~ 200 °C.

Синтезовані матеріали можна рекомендувати для подальших досліджень з метою розроблення протонпровідних мембран для метанольних паливних елементів.

1. *Sundmacher K., Rihko-Struckmann L.K., Galvita V.* Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends // *Catal. Today*. 2005. Vol. 104. N 2. P. 185–100.
2. *Sampath S., Choudhury N.A., Shukla A.K.* Hydrogel membrane electrolyte for electrochemical capacitors // *J. Chem. Sci.* 2009. Vol. 121. P. 727–734.
3. *Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.* Fuel cells-fundamentals and applications // *Fuel Cells*. 2001. Vol. 1. N 1. P. 5–39.
4. *Kunimatsu M., Shudo T, Nakajima Y.* Study of performance improvement in a direct methanol fuel cell // *JSAE Rev.* 2002. Vol. 23. N 1. P. 21–26.
5. *Іванчев С.С., М'якін С.В.* Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // *Успехи химии*. 2010. Т. 79. N 2. С. 117–134.

6. *Carretta N., Tricoli V., Picchioni F.* Ionomeric membranes based on partially sulfonated poly(styrene): synthesis, proton conduction and methanol permeation // *J. Membr. Sci.* 2000. Vol. 166. P. 189–197.
7. *Xing P., Robertson G.P., Guiver M.D.* et al. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether ether ketone) for proton exchange membranes // *J. Membr. Sci.* 2004. Vol. 229. P. 95–106.
8. *Kreue K.D.* On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // *J. Membr. Sci.* 2001. Vol. 185. N 1. P. 29–39.
9. *Raffaella R.P., Landi B.J., Harris J.D.* et al. Carbon nanotubes for power applications // *Mater. Sci. Eng.* 2005. Vol. B 116. N 3. P. 233–243.
10. *Rajalakshmi N., Ryu H., Shaijumon M.M.* Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material // *J. Power Sources.* 2005, Vol. 140. N 2. P. 250–257.
11. *Wolf H., Willert-Porada M.* Electrically conductive LCP-carbon composite with low carbon content for bipolar plate application in polymer electrolyte membrane fuel cell // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 153. N 1. P. 41–46.
12. *Данилів О.І., Коновалова В.В., Бурбан А.Ф.* Розробка методу формування тріазолвмісних протонпровідних мембран // Наукові записки НУ “Києво-Могилянська академія”. 2009. Т. 92. С. 12–18.
13. *Woothikanokkhan J., Seponkai N.* Methanol permeability and properties of DMFC membranes based on sulphonated PEEK/PVDF blends // *J. Appl. Polymer Sci.* 2006. Vol. 102. P. 5941–5947.
14. *Zoppi R.A., Yoshida I.V.P., Nunes S.P.* Hybrids of perfluorosulfonic acid ionomer and silicon oxide by sol-gel reaction from solution: Morphology and thermal analysis // *Polymer.* 1997. Vol. 39. N 6–7. P. 1309–1315.
15. *Mauritz K.A.* Organic-inorganic hybrid materials: Perfluorinated ionomers as sol-gel polymerization templates for inorganic alkoxides // *Mater. Sci. Eng.* 1998. Vol. C 6. N 2–3. P. 121–133.
16. *Жильцова С.В., Михальчук В.М., Пурікова О.Г.* та ін. Властивості епоксидно-силоксанових композитів, одержаних при різних способах формування золю полісилоксанових частинок // *Вопр. химии и хим. технол.* 2010. Т. 1 С. 46–51.
17. *Zhylytova S., Mykhalchuk V., Platonova O.* Epoxy-silica nanocomposites based on ethoxysilanes and diglycidyl ether of dicyclohexylpropane // *Chemistry & Chemical Technology.* 2011. Vol. 5. N 1. P. 49–54.
18. *Добровольський Ю.А., Писарева А.В., Ленова Л.С.* та ін. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // *Альтернативная энергетика и экология.* 2004. Т. 12. N 20. С. 36–41.

**POLYMERIC AND ORGANIC-INORGANIC MEMBRANES
WITH PROTON-CONDUCTIVE PROPERTIES
ON THE BASE OF ACRYLIC MONOMERS AND ALKOXYSILANES**

I. Yevchuk¹, O. Demchyna¹, V. Kochubey², Yu. Semeniuk³, O. Pereviznyk³

¹*Department of Physical Chemistry of Combustible Minerals L.M. Lytvynenko Institute of
Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine,
Naukova Str., 3a, 79053 Lviv, Ukraine,
e-mail: jevchuk@mail.ru*

²*Lviv Polytechnic National University,
S. Bandery Str., 12, 79013 Lviv, Ukraine;*

³*Ivan Franko Lviv National University,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*

Fuel cells are environment-friendly and attractive energy sources for future generation. Among the various types of fuel cells, polymer electrolyte fuel cells (PEFC) are especially promising. Therefore development of new types of proton-conducting membranes, which are key elements of PEFC, is of great importance.

Polymeric and organic-inorganic membranes have been synthesized via photoinitiated polymerization of monomers: acrylonitrile, acrylamide and 3-sulfopropyl acrylate potassium salt and the same composition in the presence of sol-gel system on the base of tetraethoxysilane (TEOS) and 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS). Proton conductivity of obtained materials, determined by impedance spectroscopy, was found to be $\sim 10^{-4}$ S/cm. Cyclic voltammogram of methanol oxidation in acid medium, obtained in model methanol cell with synthesized membrane, show that the observed electrocatalytic anodic current of 0.11 mA/cm² density at the peak of irreversible oxidation of methanol about +0.3 V indicates electrocatalytic oxidation of methanol.

Thermal stability of organic-inorganic composites was determined by complex thermogravimetric and differential thermal analysis within temperature range of 20–750 °C. Organic-inorganic membranes can operate without destruction up to ~ 200 °C.

Synthesized materials can be recommended for further investigation to develop proton-conductive membranes for methanol fuel cells.

Key words: organic-inorganic composite, sol-gel method, polyelectrolyte, ion-conductive membrane, impedance spectroscopy, methanol fuel cell, cyclic voltammogram

**ПОЛИМЕРНЫЕ И ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ
С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ
НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И АЛКОКСИСИЛАНОВ**

И. Евчук¹, О. Демчина¹, В. Кочубей², Ю. Семенюк³, О. Перевизнык³

*¹Отделение физико-химии горючих ископаемых Института физико-органической химии и углехимии им. Л.Н. Литвиненко НАН Украины,
ул. Научная, 3а, 79053 Львов, Украина,
e-mail: jevchuk@mail.ru;*

*²Национальный университет “Львовская политехника”,
ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина;*

*³Львовский национальный университет им. Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*

Синтезировано полимерную и органо-неорганическую мембраны методом фотоиницированной полимеризации мономеров акрилонитрила, акриламида, сульфопропилакрилата и этой композиции в присутствии золь-гель систем на основе тетраэтоксисилана и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана. Определено протонпроводящие характеристики и термическую стабильность полученных материалов.

Ключевые слова: органо-неорганический композит, золь-гель метод, полиэлектролит, ионпроводящая мембрана, импедансная спектроскопия, метанольный топливный элемент, циклическая вольтамперограмма.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2013

Прийнята до друку 06.01.2014