

РОЗРОБКА МЕТОДУ ФОРМУВАННЯ ТРІАЗОЛВМІСНИХ ПРОТОНОПРОВІДНИХ МЕМБРАН

Розроблено метод формування протонопровідних наноконпозиційних мембран на основі поліетерсульфону, що містять наночастинки TiO_2 та тріазол. Підібрано оптимальні умови введення наповнювачів у формувальний розчин полімеру та склад осаджувального розчину. Результати термального аналізу підтверджують, що робочий температурний режим для отриманих мембран становить від 110 до 120°C. Отримані мембрани характеризуються високою механічною міцністю за товщини 200 мкм, незначним ступенем водопоглинання – 20% та низьким коефіцієнтом проникності за метанолом – $8 \cdot 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$. Показано, що протонна провідність наноконполімерів зростає при поєднанні двох модифікаторів за рахунок утворення нових водневих зв'язків між $TiOH$ і депротонуваним тріазолом.

Вступ

Сьогодні полімерні електролітні паливні елементи, головним елементом яких є протонопровідна мембрана, розглядаються як один із найбільш перспективних джерел електроенергії, для яких характерний високоефективний та надзвичайно екологічно чистий механізм перетворення енергії хімічних взаємодій у електричну енергію [1–3]. Паливний елемент з протонопровідною електролітною мембраною має ефективний робочий діапазон у межах температур 20–100°C внаслідок наявності води як переносника протонів у полімерній сітці мембрани [2]. Так, вже кілька десятиріч перфлуоровані мембрани, що містять кислотні сульфодомени, мають велику популярність. Найбільшого розповсюдження набули еталонні зразки Nafion завдяки своїй відносно високій протонній провідності (в межах 10^{-2}См/см), високій механічній стійкості та можливості тривалої експлуатації. Водночас, протягом останніх років проводяться дослідження, спрямовані на розроблення мембран, що функціонуватимуть у безводному середовищі. В такому разі можна уникнути надмірного набрякання напівпроникної плівки та підвищити температуру експлуатації полімерних матеріалів до 200°C, тобто до робочої температури безводного паливного елемента. Перспективними сполуками в цьому плані можуть бути гетероцикли: піразол, імідазол, тріазол та ін., відомі до цього часу як переносники протонів у біологічних мембранах [4–6].

Відомі праці присвячені використанню гетерополікислот (НРА) та полі(бензімідазол)ів (РВІ), модифікованих кислотами. Проте з'ясувалося, що такі мембрани також потребують зволоження для ефективного функціонування. Є ві-

домості про проведені дослідження з модифікування полімерної основи 1Н-1,2,3-тріазолом і сульфокислотою та показано, що величина протонної провідності сягає значення 10^{-2}См/см при 110°C [7].

Метою нашої роботи було розроблення методу формування тріазол-вмісних композиційних протонопровідних мембран та дослідження їх основних характеристик.

Експериментальна частина

Матеріали

Як матеріал для формування мембран використовували полі(етерсульфон) (ПЕС) марки А-100NT, що був люб'язно наданий компанією Solvay Advanced Polymers. Як наповнювачі використовували порошок оксиду Титану (IV) з розміром часточок 25 нм (ALDRICH) та 1Н-1,2,4-тріазол (SIGMA).

Формування мембран

Формування мембран проводили методом інверсії фаз із 20 % розчину ПЕС у диметилформаміді. Формувальний розчин з наповнювачами отримували за такою схемою: тріазол розчиняли в ДМФА, після чого вводили наночастинки оксиду Титану (IV). Отриману суспензію змішували з 40 % розчином полімеру 1:1. Концентрацію тріазолу змінювали від 0 до 15 %. Масовий вміст TiO_2 у формувальному розчині становив 0; 2 та 4 %. Контролем слугувала мембрана сформована з 20 % ПЕС без наповнювачів. Отримані розчини після інтенсивного перемішування відстоювали протягом 2 год. Формувальний розчин за допомогою щільної фільтри рівномірним ша-

ром наносили на скло (товщина шару 200 мкм). Як осаджувач використовували дистильовану воду, ізопропанол та їх суміші.

Термальний аналіз

За допомогою термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференціуючої скануючої калориметрії (ДСК) здійснювали термальний аналіз сформованих мембран. Динамічний ТГА аналіз зразків масою 50 мг виконували на дериватографі Derivatograph Q-1500D (Угорщина) при швидкості нагрівання $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ у температурному діапазоні $20\text{--}900^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря при одночасному виділенні газоподібних продуктів деградації. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали на основі диференціальних кривих втрати маси (ДТГ).

ДСК аналіз зразків масою $0.3\text{--}0.6$ г проводили за допомогою диференціального калориметра на діаметричній оболонці ДСК-Д у середовищі азоту в температурному діапазоні $143\text{--}523\text{K}$ з відносною похибкою $2\text{--}3\%$ при швидкості нагрівання близько $2^{\circ}\text{C}/\text{хв}$.

Ступінь водопоглинання

Ступінь водопоглинання мембрани визначали за зміною її маси до і після повного висушування. Сформовану плівку витримували у сушильній шафі при $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$ до постійної маси та зважували ($W_{\text{суха}}$). Суху мембрану занурювали у дистильовану воду на добу при кімнатній температурі, вільну воду на поверхні плівки знімали за допомогою фільтрувального паперу та зважували мембрану ($W_{\text{мокра}}$). Ступінь водопоглинання (СВ) обчислювали за формулою:

$$\text{СВ} = \frac{W_{\text{мокра}} - W_{\text{суха}}}{W_{\text{суха}}} * 100$$

Коефіцієнт проникності метанолу

Коефіцієнт проникності метанолу крізь мембрану вимірювали в дифузійній комірниці з перемішуванням, яка складається з двох камер, об'ємом 160 см^3 , вертикально розділених мембраною, ефективна площа останньої становить 5 см^2 . Одне з відділень комірки (V_1) наповнювали $10\text{wt}\%$ розчином метанолу у воді, друге (V_2) – дистильованою водою. Концентрацію метанолу у рецепторній частині вимірювали за допомогою методу газової хроматографії. Коефіцієнт проникності визначали із рівняння масового потоку при діалізі, а саме:

$$J = \frac{P \cdot \Delta C}{l},$$

де P – коефіцієнт проникності речовини, ΔC – різниця концентрацій по обидва боки мембрани, l – товщина мембрани.

ІЧ-спектроскопія

ІЧ-спектри відбиття в ділянці частот $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR із використанням приставки дифузного відбиття «SMART Collector». Попередня обробка зразків полягає у їх подрібненні та змішуванні з прожареним KBr (ч.д.а.) у співвідношенні $1:20$. Для запису використовували 50 сканувань з роздільною здатністю 8 см^{-1} . Для обробки спектрів використовували програмне забезпечення фірми-постачальника «OMNIC».

Протонна провідність

Протонну провідність вимірювали методом імпедансометрії за допомогою моста змінного струму (L.C.R. цифровий Е7-8) в симетричній комірниці з нікелевими електродами в діапазоні частот $1\text{Гц}\text{--}100\text{кГц}$ при 20°C . Йонну провідність розраховували за такою формулою:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S},$$

де l – товщина мембрани, см; S – площа електродів, см^2 ; R – опір мембрани, Ом.

Результати та їх обговорення

Полісульфон та його похідні – добре відомі плівкоутворювальні полімери, що формують хімічно стійкі мембрани в широкому діапазоні рН, мало набрякають у воді та мають температуру плавлення вище 200°C . Але сульфонування полісульфонів, що зазвичай використовується для підвищення гідрофільності та провідності полімеру, призводить до погіршення їх механічних властивостей та значного збільшення росту ступеня набрякання у воді [8]. Органічно-неорганічні наногібридні композити дедалі частіше використовуються в області полімерних електродів. Головна мета розробки такого класу композитів – покращення механічних властивостей мембран без деградації важливих характеристик полімеру та підвищення їх провідності. Також нанопоповнювачі на основі оксидів металів все частіше використовуються для підвищення протонної провідності. На підставі вдалих результатів досліджень Nafion-вмісних мембран [9] для даної роботи було обрано діоксид титану TiO_2 як нанорозмірний наповнювач. Формування мембран сухим та сухо-мокрим способом є найбільш поширеним методом отримання плівок, але при цьому часто утворюється пориста структура полімерної матриці. Одним із завдань нашого дослідження було розробка методів отримання непористих мембран, що матимуть також низький коефіцієнт проникності метанолу. Дослідження показали, що введення в

полімерну матрицю наповнювача призводить до формування розвиненої пористої структури як при сухому, так і при сухо-мокрому способі формування з використанням води як осаджувача. Тому розробка методу формування непористих мембран, наповнених TiO_2 , полягала у підборі відповідного розчину, що має більшу спорідненість з осаджувальною системою. Такою сполукою, використання якої не призводить до утворення пористої структури, є ізопропанол. Експериментально було встановлено, що оптимальним є склад осаджувальної ванни – ізопропанол : вода 1:1.

Термальний аналіз

На рис. 1 представлені графіки ДСК досліджуваних зразків мембран з чистого полімеру та суміші полімеру з модифікаторами.

Температура склування немодифікованої ПЕС мембрани становить 351 К (рис. 1, *a*). При введенні в полімерну матрицю неорганічних наночастинок діоксиду титану температура склування дещо зсувається у бік вищих температур і становить 376 К (рис. 1, *б*). Поява піку на графіку (рис. 1, *в*) для тріазолвмісної мембрани при $T = 387$ К пов'язана із температурою плавлення тріазолу, яка знаходиться в діапазоні температур 392–394 К і перебиває точку склування полімеру.

На рис. 2 представлені криві ТГА мембран на основі поліетерсульфону без введення модифікаторів (*a*) та з введенням модифікаторів: оксиду Титану (IV) (*б*), тріазолу (*в*) та їх суміші (*г*). Усі диференціальні криві втрати маси мають широкий пік в ділянці від 500 до 700 °С, пов'язаний із деструкцією полімерного ланцюга. Втрати маси на цій стадії (табл. 2) становить до 40 % в немодифікованій мембрани. Введення в полімерну

матрицю тріазолу не впливає на втрату маси на цій стадії, оскільки до цього часу відбувається повна його деструкція, а введення оксиду титану викликає зменшення втрати маси до 30 %.

Як видно з рис. 2, всі криві мають незначний пік в ділянці 50 °С, при якому відбувається випаровування залишків органічного розчинника з мембран. Та найбільшої уваги заслуговує діапазон температур від 100 до 200 °С. Форма кривих ДТГ в цій ділянці залежить від складу зразка. У цьому інтервалі температур спостерігаються різні за формою піки стадії втрати маси з максимальною швидкістю розкладу від 170 до 185 °С. Втрати маси на цій стадії для чистого полімеру пов'язана з випаровуванням зв'язаної води і дорівнює 9,5 %. Такою ж величиною характеризуються і мембрани, в матриці яких містяться наночастинок TiO_2 . А, отже, введення в систему неорганічного наповнювача не впливає на кількість зв'язаної води в полімері. При додаванні в систему тріазолу мембрани характеризуються більшою втратою маси, що сягає 19 %. Зрозуміло, що полімерна матриця не здатна затримати у своїй сітці гетероциклічну сполуку малих розмірів, що й призводить до деструкції мембранної структури при досягненні температури плавлення тріазолу. Якщо розбити температурний інтервал від 100 до 200 °С на три стадії, то подібне припущення цілком підтверджується: до 120 °С (температура плавлення тріазолу) втрата маси не суттєва і дорівнює 0,5 %, проте в інтервалі температур 120–180 °С мембрана втрачає найбільше маси (табл. 1).

Отже, робочий інтервал температур для тріазоловмісних мембран становить від 110 до 120 °С, а значить, такі мембрани можуть функціонувати у безводному середовищі.

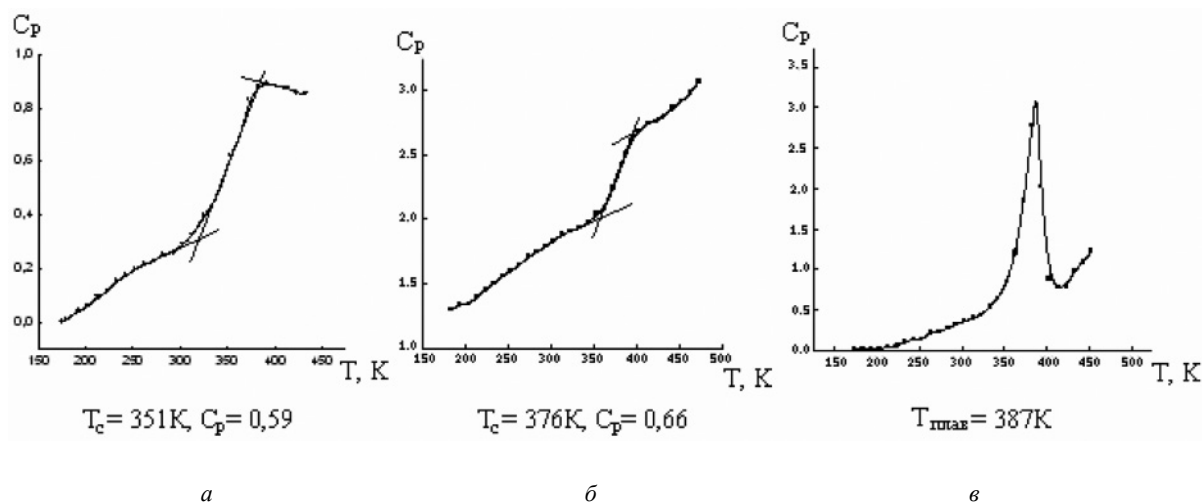


Рис. 1. ДСК криві поліетерсульфонових мембран: *a* – без модифікатора; *б* – наповнених TiO_2 ; *в* – наповнених TiO_2 та тріазолом

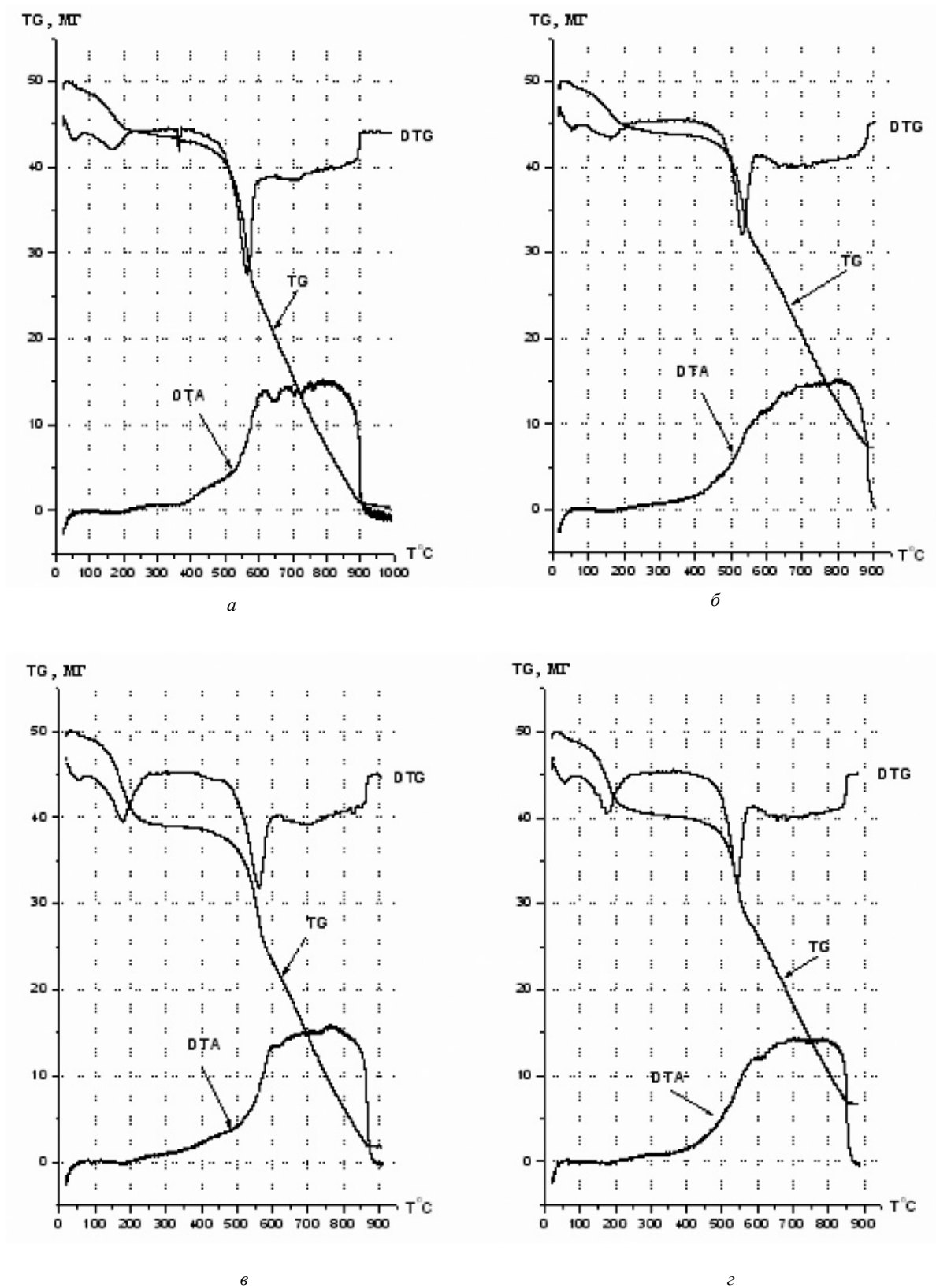


Рис. 2. Графіки термогравіметричного аналізу ПЕС мембран:
a – без модифікаторів, *б* – із введенням 4 % TiO_2 , *в* – із введенням 15 % триазолу,
г – із введенням 4 % TiO_2 та 15 % триазолу.

Таблиця 1. Характеристики термоокислювальної деструкції мембран

Мембрана	Приблизний температурний інтервал стадії, $T_{\text{поч.}} - T_{\text{кін.}}, ^\circ\text{C}$	Температура максимальної швидкості розкладу, $^\circ\text{C}$	Втрата маси на стадії, %
ПЕС	30–80	55	2
	80–225	170	9,5
	500–600	565	39,5
ПЕС + 4% TiO_2	30–80	50	2
	80–220	150	9,1
	460–590	530	31,2
ПЕС + 15% триазол	25–100	50	2
	105–250	180	19,4
	105–120		0,96
	120–185		10,45
	185–250		8,9
ПЕС + 4% TiO_2 + 15% триазол	460–605	560	39,5
	30–90	60	2,36
	105–250	185	15,9
	105–120		0,5
	120–185		9
	185–250		6,4
	480–590	540	30,1

Ступінь водопоглинання

Ступінь водопоглинання суттєво впливає на протонну провідність мембран. Із зростанням водопоглинання протонна провідність підвищується, оскільки рухливість іонів в іонній фазі зростає із збільшення кількості води. З іншого боку, надмірне набрякання мембрани погіршує її механічні властивості. Літературні дані свідчать про збільшення ступеня водопоглинання при введенні груп з рухливими протонами у своєму складі (наприклад, сульфатних, фосфорних) до полімерної основи [3–6]. Однак, як видно з рис. 3, збільшення вмісту триазолу спричинює зворотній вплив: ступінь водопоглинання зменшується від 120 % до 80 % і 20 % мембран з 10; 15 і 20 % вмістом триазолу відповідно. Винятком є мембрана з 5 %-ним вмістом триазолу, в якій ступінь водопоглинання становить 98 %. Можна припустити, що при невеликих кількостях гетероциклічної сполуки вода проникає в пори мембрани, спричинюючи її набрякання, а при збільшенні вмісту триазолу проникність полімерної матриці щодо води зменшується.

Коефіцієнт проникності метанолу

Важливою характеристикою протонопровідних мембран є коефіцієнт проникності метанолу. Чим він нижчий, тим краще мембрана затримує паливо з боку аноду, не допускаючи його проникнення до катоду. Так, коефіцієнт проникності метанолу в мембрани з найбільшим вмістом модифікаторів (6 % TiO_2 і 20 % триазолу) становить $8 \cdot 10^{-7} \text{см}^2/\text{с}$, що на порядок нижче порівняно з еталонними зразками Nafion 117 [2].

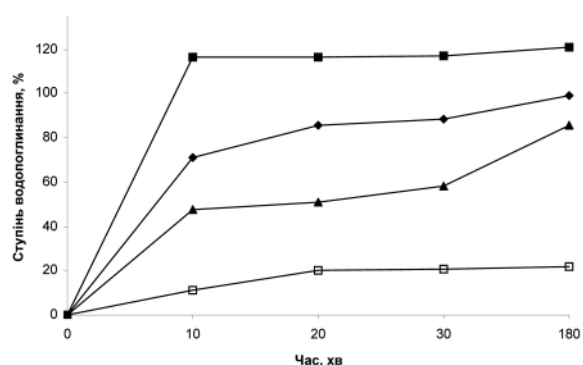


Рис. 3. Залежність ступеня водопоглинання ПЕС мембран, що містять 4 %-ну нанокмозиту TiO_2 , від часу при варіюванні вмісту триазолу: (1) – 5 % триазолу, (2) – 10 % триазолу, (3) – 15 % триазолу, (4) – 20 % триазолу.

Протонна провідність

У табл. 3 наведено результати вимірювання протонної провідності сухих зразків мембран при температурі 20°C . Дані свідчать, що на протонну провідність мембран найбільше впливає введення в полімерну матрицю наночастинок оксиду титану. Так, при збільшенні вмісту TiO_2 від 2 до 6 % (мас) протонна провідність мембран зростає майже лінійно. Подальше збільшення концентрації наночастинок у полімерній матриці не призводить до зростання провідності. Введення в мембрану лише триазолу не змінює її протонну провідність. Але мембрани, що містять обидва модифікатора, мають найвищу протонну провідність. Провідність мембран, що містять 4 % оксиду титану з триазолом та без нього становить $6,5 \times 10^{-8}$ та $1,0 \times 10^{-8} \text{См}/\text{см}$, відповідно. А мембрана, що містить 2 % TiO_2 та триазол, характеризується значно вищою провід-

ністю, ніж мембрана, що містить вдвічі більше 4 % наночастинок і не містить тріазолу. Такий синергетичний ефект може бути пояснений утворенням нових водневих зв'язків між оксидом Титану (IV) і тріазолом.

Таблиця 2. Протонна провідність поліетерсульфонових мембран при температурі 20 °С.

Склад мембрани	Опір, Ом	Протонна провідність, См/см
Без модифікаторів	$2,047 \times 10^6$	$7,8 \times 10^{-9}$
0 % TiO_2 + 15 % тріазол	$2,033 \times 10^6$	$6,4 \times 10^{-9}$
4 % TiO_2 + 0 % тріазол	$1,000 \times 10^6$	$1,0 \times 10^{-8}$
2 % TiO_2 + 15 % тріазол	$1,442 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-8}$
4 % TiO_2 + 15 % тріазол	$3,291 \times 10^6$	$6,5 \times 10^{-8}$
6 % TiO_2 + 15 % тріазол	$1,990 \times 10^6$	$9,1 \times 10^{-8}$
8 % TiO_2 + 15 % тріазол	$2,290 \times 10^6$	$8,1 \times 10^{-8}$

ІЧ-спектроскопія

На рис. 4 представлено ІЧ-спектри наночастинок TiO_2 , тріазолу та їх суміші. З літератури відомо [10], що поверхні всіх оксидів гідратовано внаслідок умов добування речовин, в даному випадку – наночастинок, або через взаємодію з атмосферою вологою. Тому яскраво виражений широкий пік для TiO_2 в діапазоні $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ і свідчить про вільні гідроксильні групи. У випадку зразків сумішей наноматеріалу і гетероциклів такий пік зсувається в бік менших частот коливання, що й свідчить про утворення водневих зв'язків між оксидом титану (IV) і тріазолом. Також, згідно з [10], розщеплення піку, характерне для сумішей двох сполук, підтверджує утворення міцних зв'язків гідроксильної групи у сполуці Ti-OH . А депротонований атом нітрогену в тріазолі набуває вищого негативного заряду.

Висновки

Досліджено метод формування протонопровідних наноконпозиційних мембран на основі поліетерсульфону, що містять наночастинок TiO_2 та тріазол. Підібрані співвідношення та оптимальні умови введення наповнювачів у формувальний розчин полімеру, а також склад осаджувального розчину. Результати термального аналізу підтверджують, що робочий температурний

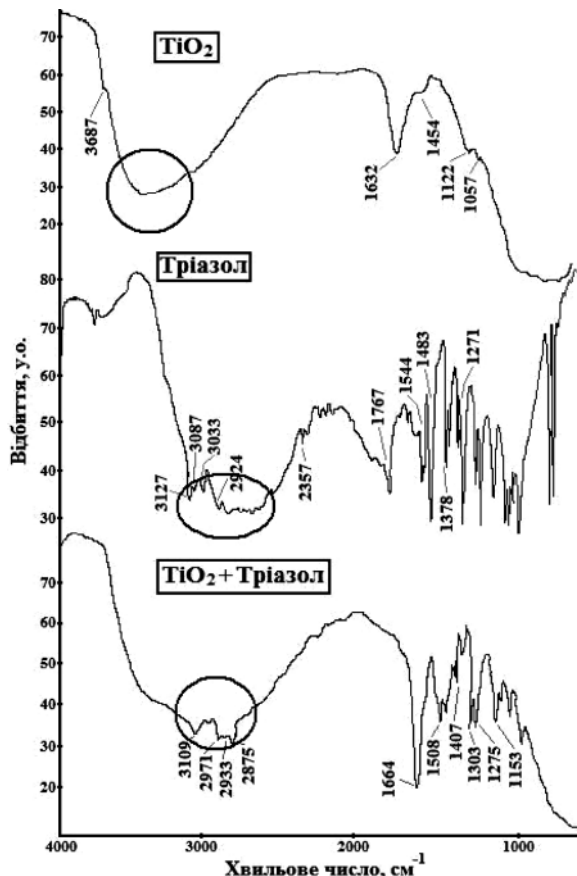


Рис. 4. ІЧ-спектри наночастинок TiO_2 , тріазолу та їх суміші

ний режим для отриманих мембран становить від 110 до 120 °С, а, значить, мембрани можуть функціонувати в безводному середовищі. Отримані мембрани характеризуються високою механічною міцністю при товщині 200 мкм, незначним ступенем водопоглинання – 20 % та низьким коефіцієнтом проникності за метанолом – $8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$. Показано, що наночастинок оксиду титану та тріазол при одночасному введенні їх в полімерну матрицю утворюють додаткові водневі зв'язки, що в свою чергу сприяє збільшенню протонної провідності мембран. Результати вимірювань протонної провідності при кімнатній температурі дають підставу вважати їх перспективними зразками для середньотемпературних паливних елементів.

- Li X. Direct synthesis of sulfonated poly(ether ether ketone)s (SPEEKs) proton exchange membranes for fuel cell application / X. Li, Ch.Zhao, L. Hui, Z. Wang // Polymer. – 2005. – № 46. – P. 5820–5827.
- Choi P., Jalani N., Datta R. Thermodynamics and proton transport in Nafion. III. Proton transport in Nafion/sulfated ZrO_2 nanocomposite membranes / P. Choi, N.Jalani, R. Datta // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – N. 152 (8). – P. 1–7.
- Dunwoody D. Proton exchange membranes: the view forward and back / D. Dunwoody, J. Leddy // P. Jannasch // The Electrochemical Society Interface. – 2005. – P. 37–39.
- Bozkurt A. Anhydrous proton conductive polystyrene sulfonic acid membranes / A. Bozkurt // Turk. J. Chem. – 2005. – № 29. – P. 117–123.
- Jannasch P. Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes / P. Jannasch // Current Opinion in Colloid and Interface Science. – 2003. – № 8. – P. 96–102.
- Sevil F., Bozkurt A. Proton conduction in PVPA – benzimidazole hybrid electrolytes / F. Sevil, A. Bozkurt // Turk. J. Chem. – 2005. – N. 29. – P. 377–383.
- Zhou Z. Promotion of proton conduction in polymer electrolyte membranes by 1H-1,2,3-triazole / Z. Zhou, S. Li, Y. Zhang,

- M. Liu // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – № 127. – P. 10824–10825.
8. Robertson G. P. Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication / G. P. Robertson, S. D. Mikhailenko, K. Wang, P. Xing // J. Membr. Sci. – 2003. – № 219. – P. 113–123.
 9. Sacc'a A. Nafion–TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) / A. Sacc'a, E. Carbone, A. Passalacqua et al. // J. Power Sources. – 2005. – № 152. – P. 16–26.
 10. Литт Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Л. Литт – М.: Мир, 1969. – С. 514.

O. Danyliv, V. Konovalova, A. Burban

DEVELOPMENT OF METHOD OF PROTON CONDUCTIVE TRIAZOL-CONTAINING MEMBRANES FORMATION

A method of formation of proton conductive nanocomposite poly(ethersulfone) membranes with base and impregnation of TiO₂ nanoparticles and triazol was developed. The work describes optimal conditions of modifiers introduction to the forming solution and the composition of precipitating solution. Results of thermal analysis give a temperature mode of the membranes in a range 110–120 °C. The membranes have high mechanical strength with 200µm width, low water uptake to 20 % and low methanol crossover 8·10⁻⁷cm²/s. It was investigated that proton conductivity of nanocomposites increases while two modifiers are associated due to formation of new hydrogen bonds between TiOH and deprotonated triazol.

УДК 542.816:66.081

Мурланова Т. В., Вакулук П. В., Нижник В. В.

ФОТОХІМІЧНЕ ПОВЕРХНЕВЕ МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИХ МЕМБРАН

Розроблена методика модифікування поверхні трекових поліетилентерефталатних мембран шляхом УФ-ініційованої прищепленої полімеризації метакрилової кислоти. Досліджено транспортні та функціональні характеристики мембран залежно від параметрів модифікування (ступеня та тривалості прищеплення, концентрації мономера та ініціатора). Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено хімічне прищеплення поліметакрилової кислоти до поверхні мембран. Вимірювання крайових кутів змочування мембран водою свідчить про істотну гідрофілізацію їх поверхні.

Вступ

Отримані різними методами пористі полімерні мембрани мають складну морфологію пор з широким розподілом їх за розмірами, що значно ускладнює інтерпретацію будь-яких отриманих результатів. Тому для дослідження процесів модифікування найзручнішими модельними мембранами є трекові мембрани, які характеризуються сукупністю паралельних циліндричних пор однакового розміру [1, 2].

Основною проблемою при реалізації будь-якого мембранного методу є вибір мембран, які максимально відповідають завданням та умовам процесу розділення. Кожна група технологічних

завдань потребує для свого розв'язання спеціально «сконструйованої» мембрани, саме тому увагу дослідників усе частіше привертає можливість модифікування поверхні пористих полімерних мембран різними методами [3].

Одним з найбільш перспективних та універсальних методів модифікування мембран є прищеплена полімеризація [4, 5]. Основними перевагами методу фотоініційованої полімеризації є: легкість утворення макрорадикалів, велика кількість активних центрів між поверхнею і мономером, простота, енергетична вигідність і рентабельність процедури [6].

Нами модифікування поверхні поліетилентерефталатних мембран було проведено шляхом