

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМООКИСЛЮВАЛЬНОЇ ДЕСТРУКЦІЇ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПРОТОНПРОВІДНИХ МЕМБРАН НА ОСНОВІ ПОЛІДИМЕТИЛСИЛОКСАНУ

*Отримано композиційні мембрани на основі полідиметилсилоксану та гідрофільного наповнювача – фосфату цирконію. Проведено рентгеноструктурний та термогравіметричний аналізи отриманих зразків і досліджено їхні механічні властивості. Результати досліджень показали перспективність використання отриманих плівок як протонопровідних мембран.*

**Ключові слова:** протонопровідні мембрани, полідиметилсилоксан, фосфат цирконію.

### Вступ

Проблемі розвитку паливних елементів (ПЕ), де використовуються полімерні електролітні мембрани, присвячено останнім часом багато наукових праць. Інтенсивно досліджуються водневі ПЕ як для транспорту, так і інших автономних джерел енергії [1]. Але виробництво та зберігання водню є значною проблемою, що дотепер повністю не розв'язана. Перспективним паливним елементом є метанол, який, на відміну від водню, не вимагає створення абсолютно нової інфраструктури та балонів високого тиску, кріосистем для зберігання тощо [2]. Втім, сучасні комерційні мембрани для метанольних паливних елементів (МПЕ) мають низку проблем, передусім – це втрата води з підвищенням температури та дифузія палива крізь мембрану для певних типів елементів. Потрапляння метанолу від аноду до катода й утворення компромісного катодного потенціалу, обумовленого побічною реакцією окислення метанолу на катоді, значно зменшує можливу питому потужність. Підвищення температури полегшує транспортування компонентів реакції крізь дифузійні шари у паливному елементі та підвищує ефективність каталізатора, але при цьому мембрана втрачає воду, що призводить до руйнування протон-провідних каналів.

Так, основним недоліком найбільш вивчених та комерційно успішних мембран Nafion є їхня висока метанольна проникність [3]. Інтенсивним напрямом розвитку ПЕ є створення гібридних органо-неограничних полімерних мембран [4–5]. Модифікування полімерних мембран неорганічними компонентами спрямовано на підвищення водоутримувальної властивості мембран та попередження їхньої дегідратації за

рахунок гідрофільності неорганічної складової. Фосфат цирконію – широко використовуваний протонопровідний матеріал [6–8]. Важливими факторами для протон-провідних мембран є його гідрофільність, що уможливує утримання мембраною більшої кількості води та низька розчинність у воді, що не дає фосфату цирконію вимиватись із мембрани. Введення фосфату цирконію покращує характеристики як мембран із протонопровідних полімерів (Нафіон [7], сульфонований полісульфон [8] тощо), так і неорганічних мембран (мембрани з оксиду цирконію, частину якого було перетворено на фосфат [6]).

Полідиметилсилоксан (ПДМС) широко відомий температурною стійкістю, інертністю та гнучкістю. ПДМС легко (за кімнатної температури, без шкідливих та агресивних реагентів, без високих вимог до атмосфери, в якій проводиться реакція) зшивається у тверду плівку, тому широко використовується для літографічного виробництва, що дає змогу отримувати деталі потрібної форми [9]. Вироби з полідиметилсилоксану здатні витримувати температури до 300 °С. Для протонопровідної мембрани корисними будуть його термостійкість, хімічна інертність, гнучкість та непроникність для метанолу.

Нами досліджено механічну та термічну стійкість мембран із ПДМС з додаванням фосфату цирконію, щоб з'ясувати перспективи у використанні в паливних елементах за підвищених температур.

### Матеріали і методи

Мембрани сформовано з низькомолекулярного полідиметилсилоксану СКТН-Г, для зшивання якого використовували розчин дибутилділауринату олова у тетраетоксисилані (комерційний

катализатор зшивання К-1). Для зниження в'язкості формувальної суміші СКТН-Г використовували у вигляді розчину в толуолі.

Мембрани формували так: 5 г полімеру розчиняли в 15 г толуолу, після розчинення додавали фосфат цирконію  $Zr(HPO_4)_2$  в кількості 1; 2 або 5 г та інтенсивно перемішували. Під час перемішування додавали зшивальний агент К-1 та витягували плівку калібрувальним ножом на фторопластовій пластині. Через дві години зшиту плівку знімали з пластини. Для порівняння використовували мембрану без додавання фосфату цирконію.

Ступінь зшивання мембран регулювали зміною кількості зшивального агента від 0,2 до 1 г на 1 г полімеру.

Механічні властивості мембран оцінювали за значенням модуля пружності. Для визначення модуля пружності мембран використовували методику, описану в ГОСТ 25.601-80. Мембрани вирізали у вигляді смужки  $25 \times 5$  мм, до яких докладали зусилля, що поступово зростало. Реєстрували максимальне розтягнення смужки та зусилля, яке викликало розрив. Товщину смужки вимірювали у трьох місцях мікрометром. Аналогічно вимірювали зразки мембран, що витримували за температури  $90^\circ\text{C}$  протягом 60 хв, для того, щоб забезпечити повне зшивання мембрани, якщо цього не сталось за кімнатної температури.

Для оцінки термоокиснювальної деструкції мембран використовували термогравіметричний аналіз (ТГА). Динамічний ТГА-аналіз зразків масою 50 мг проводили на дериватографі Derivatograph Q-1500D (Угорщина) при швидкості нагрівання  $10^\circ\text{C}/\text{хв}$  у середовищі повітря в темпе-

ратурному діапазоні від  $20\text{--}900^\circ\text{C}$  в атмосфері повітря при одночасному виділенні газоподібних продуктів деструкції. Температурні інтервали стадій розкладу оцінювали на основі диференційних кривих втрати маси (DTG).

Рентгеноструктурний аналіз композитних мембран було проведено на приладі Philips XPert Pro XRD (PANalytical, USA) з Cu Ka джерелом при 40 kV та 30 mA. Зразки скановано зі швидкістю 1 градус на хвилину з кроком у  $0,008$  градусів.

## Результати та їх обговорення

### Рентгеноструктурний аналіз

Дифрактограми отриманих мембран демонструють дифузійне розсіювання рентгенівських променів, що є характерним для напівкристалічних полімерів (рис. 1).

Дифузійні піки свідчать про упорядкування в аморфній структурі на коротких відстанях; елементарні одиниці розподілені випадково на дальніх відстанях, але впорядковані в найближчому оточенні. Для ПДМС аморфне гало з центром поблизу  $11,4^\circ$  нашаровується на кристалічний пік  $110 + 001$  [10]. Крім того, пік, що відповідає базальній відстані фосфату цирконію, також перебуває в цій ділянці. Це ускладнює ідентифікацію дії розсіювання різними структурами або компонентами композиційної мембрани. Однак на дифрактограмах мембран різного складу зміни в положенні піків не виявлені (рис. 1). Їхня інтенсивність у різних мембран також не відрізняється. Таким чином, різний вміст фосфату цирконію в полімері не впливає на кристалізацію ПДМС. На дифрактограмах мембран, що містять фосфат цирконію, відсутні піки

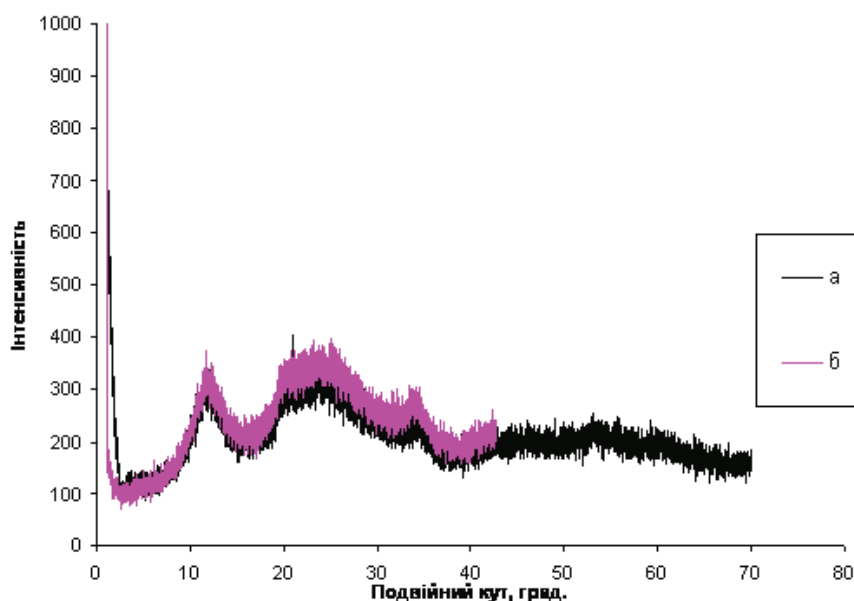


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми полідиметилсилоксанових композитів: а) СКТН-Г – 5 г, К-1–2 г,  $Zr(HPO_4)_2$  – 2 г, б) СКТН-Г – 5 г, К-1–2 г,  $Zr(HPO_4)_2$ –5 г

при кутах менших 10°. Це свідчить про те, що базальна відстань фосфату цирконію не збільшується у неорганічних частинок, розподілених у полімерній матриці. А отже, молекули ПДМС не проникають між структурними шарами наповнювача, і фосфат цирконію розподілений в тілі мембрани у вигляді мікрочастинок.

*Термогравіметричний аналіз*

Для визначення термостійкості та схильності до втрати води у процесі нагрівання було проведено термогравіметричний аналіз отриманих мембран. Як видно з ТГА кривих, зображених на рис. 2, мембрани на основі полідиметилсилоксану мають чотири основні стадії втрати маси. Перший температурний інтервал від 30 до 100 °С та максимальною швидкістю відповідає випаровуванню адсорбованої води. Як видно з кривих TG, втрата маси на цій стадії у всіх мембран незначна, що свідчить про незначну кількість адсорбованої води та пояснюється гідрофобністю поверхні мембран (рис. 2).

Важливим параметром для протонопровідної мембрани є термостійкість насамперед не у зоні термічної деструкції полімеру (інтервал температур 300–500 °С), а за більш низьких температур (100–200 °С) – там, де можна побачити втрату мембраною слабо- та сильнозв'язаної води. Саме зв'язана у мембрані вода відіграє значну роль у транспортуванні протонів крізь мембрану, формуючи мережу каналів.

У табл. 1 наведено дані термогравіметричного аналізу мембран, що відрізняються вмістом гідрофільного компонента – фосфату цирконію та ступенем зшивання полімерного каркасу, заданого кількістю зшивального агента К-1. Зі збільшенням концентрації фосфату цирконію з 1 до 5 г спостерігали очікуване збільшення втрати маси на стадіях 30–100° та 100–200 °С. На цих стадіях мембрани втрачають зв'язану із фосфатом цирконію воду, що більше фосфату цирконію містила мембрана, то гідратованішою вона була.

На рівень гідратації часточок фосфату цирконію також впливає структура зшитого полімерного каркасу. Так, при збільшенні кількості зшивального агента від 2 до 5 г мембрана щільнішає і тому втрачає менший відсоток маси у діапазоні від 200 до 300 °С.

Зрештою, за температур вище 300 °С спостерігали інтенсивну втрату маси всіма мембранами. Причиною цього є руйнування полідиметилсилоксанового каркасу.

Отже, бачимо, що введення до полідиметилсилоксанової мембрани гідрофільної сполуки – фосфату цирконію посилює гідратацію мембрани, що важливо для забезпечення транспортування протонів крізь мембрану. Також отримані

мембрани є термостійкими у діапазоні до 270 °С, тому можуть використовуватись у середньотемпературних паливних елементах.

*Таблиця 1. Характеристики термоокислювальної деструкції мембран на основі полідиметилсилоксану*

Склад мембрани	Температурний інтервал стадії, Тпоч.-Ткін, °С	Температура максимальної швидкості розкладу, °С	Втрата маси на стадії, %
СКТН-Г – 5 г К-1 – 2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 0 г	30–100 100–200 200–300 290–515	– 185 270 400	0,4 8,0 10,0 33,4
СКТН-Г – 5 г К-1 -2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 2 г	30–100 100–200 200–300 290–515	– 185 270 400	1 8,4 9,6 31,2
СКТН-Г – 5 г К-1 -2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 5 г	30–100 100–200 200–300 290–515	– 185 270 400	1 11,8 11,56 22,4
СКТН-Г – 5 г К-1 -5 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 2 г	30–100 100–200 200–300 290–515	– 185 270 400	3 5,6 6,2 20

*Механічні властивості*

Очевидно, фізико-механічні властивості мембран визначатимуться складом отриманих композиційних плівок. Так, еластичність мембран залежатиме від ступеня зшивання, що контролюється кількістю зшивального агента у формувальній суміші. Міцність плівок буде залежати від кількості гідрофільної складової в мембрані. Результати випробувань наведено в табл. 2.

Як показують результати досліджень, мембрани на основі полідиметилсилоксану без додавання модифікуючої добавки мають модуль пружності 0,44 МПа та відносне подовження від 70 до 110 %. При введенні в склад мембрани фосфату цирконію у кількості 2 г на 5 г полімеру середній модуль пружності зростає до 0,768 МПа, а відносне подовження становить 80–130 %, що свідчить про те, що отримані композиційні матеріали характеризуються більшою міцністю та еластичністю порівняно з немодифікованими плівками. При збільшенні концентрації фосфату цирконію в суміші до 5 г на 5 г полімеру міцність мембран, а також їхня еластичність суттєво знижуються. Збільшення концентрації зшивального агента, а відповідно, і ступеня зшивання мембран не призводить до покращення їхніх фізико-механічних властивостей. Отже, найбільш міцними виявилися мембрани, що містять 2 г сшивального агента та 2 г фосфату цирконію на 5 г полімеру у формувальній суміші.

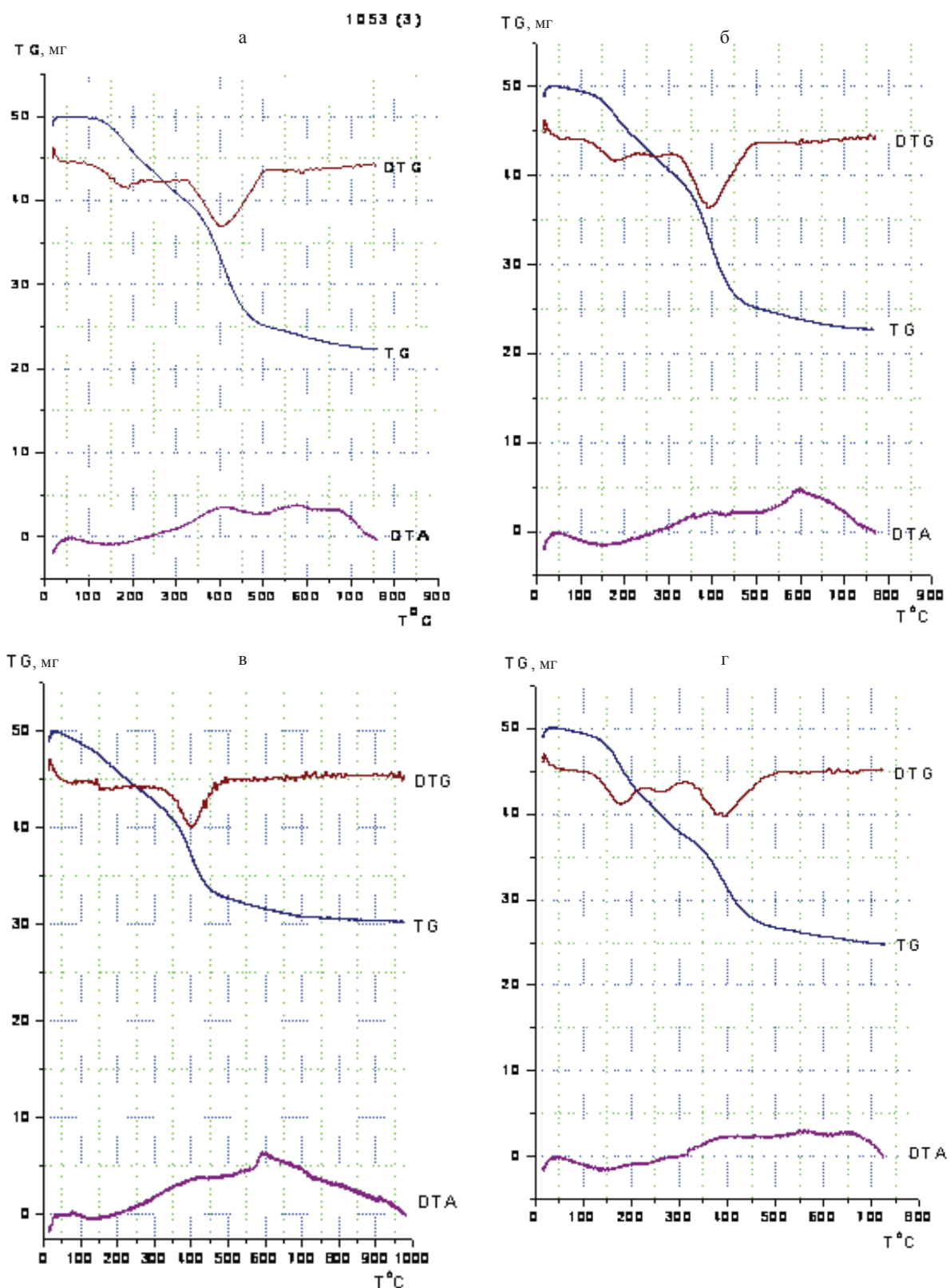


Рис 2. ТГА криві для мембран складу: а) СКТН-Г – 5 г, К-1 – 2 г,  $Zr(HPO_4)_2$  – 0 г, б) СКТН-Г – 5 г, К-1 – 2 г,  $Zr(HPO_4)_2$  – 2 г, в) СКТН-Г – 5 г, К-1 – 2 г,  $Zr(HPO_4)_2$  – 5 г, г) СКТН-Г – 5 г, К-1 – 5 г,  $Zr(HPO_4)_2$  – 2 г

### Висновки

Отримано мембрани з полідиметилсилоксану, що завдяки додаванню гідрофільного наповнювача – фосфату цирконію здатні утримувати воду у температурному діапазоні 100–200 °С. На

цій стадії мембрани без наповнювача втрачають 8 % маси, мембрани з високим вмістом наповнювача – 11,8 %. Введення цього наповнювача також підвищує модуль пружності від 0,44 до 0,786 МПа та відносне подовження від 70–110



Таблиця 2. Результати вимірювань модуля пружності мембран на основі полідиметилсилоксану

Склад мембрани	Товщина, мм	F (зусилля при розриві), Н	δ (відносне подовження)	E (модуль пружності), МПа	Середній E (модуль пружності), МПа
СКТН-Г – 5 г К-1 – 2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 0 г	0,287	0,49	0,772	0,2636	0,4421
	0,287	0,882	1,168	0,7178	
	0,287	0,686	1,024	0,4895	
	0,275	0,196	0,46	0,1656	
	0,275	0,392	0,852	0,2431	
СКТН-Г – 5 г К-1 – 2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 2 г	0,175	0,392	1,208	0,5411	0,7680
	0,175	0,294	0,792	0,2661	
	0,175	0,588	1,8	1,2096	
	0,207	0,588	1,216	0,6925	
	0,207	0,686	1,364	0,9062	
СКТН-Г – 5 г К-1 – 2 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 5 г	0,377	0,392	0,36	0,0749	0,0759
	0,377	0,392	0,32	0,0666	
	0,377	0,392	0,36	0,0749	
	0,377	0,392	0,4	0,0832	
	0,377	0,343	0,44	0,0801	
СКТН-Г – 5 г К-1 – 5 г Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – 2 г	0,236	0,784	0,512	0,3401	0,4419
	0,236	0,686	0,5	0,2906	
	0,236	1,078	0,572	0,5225	
	0,236	0,98	0,608	0,5049	
	0,236	0,98	0,664	0,5514	

до 80–130 %. Вважаємо такі мембрани перспективною основою для протонопровідних мембран з огляду на широку доступність матеріалів, достатню для виготовлення паливних елементів механічну міцність та здатність утримувати воду

за високих температур. Для забезпечення високої протонної провідності необхідне введення до складу мембрани йоннообмінної добавки, яка забезпечила б формування каналів із кислотними групами.

- Ren X. Recent advances in direct methanol fuel cells at Los Alamos National Laboratory / X. Ren, P. Zelenay, Sh. Thomas, J. Davey, S. Gottesfeld // Journal of Power Sources – 2000. – Vol. 86. – P. 111–116.
- Гогель В. Проблемы развития метанольных топливных элементов / В. Гогель, Т. Фрей, Е. Керрес // Электрохимическая энергетика. – 2002. – Т. 2, № 1. – С. 18–26.
- Heinzel A. A review of the state-of-the-art of the methanol crossover in direct methanol fuel cells / A. Heinzel, V. M. Barragan // Journal of Power Sources. – 1999. – Vol. 84. – P. 70–74.
- Иванчев С. С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчев, С. В. Мякин // Успехи химии. – 2010. – Т. 79, № 2. – С. 118–134.
- Kim J.-D. Proton conducting polydimethylsiloxane/zirconium oxide hybrid membranes added with phosphotungstic acid / J.-D. Kim, I. Honma // Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48. – P. 3633–3638.
- Vaivars G. Zirconium phosphate based inorganic direct methanol fuel cell / G. Vaivars, N. W. Maxatako, T. Mokrani et al // Materials science (Medziagotyra). – 2004. – Vol. 10. – P. 20–26.
- Yang C. Composite Nafion / Zirconium Phosphate Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Operation at High Temperature Electrochem / C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Arico // Solid-State Lett. – 2001. – Vol. 4. – A31–A34.
- Hill M. Zirconium hydrogen phosphate/ disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells / M. Hill, Y. Kim, B. Einsla, J. McGrath // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 283. – P. 102–108.
- Brijmohan S. B. Proton exchange membranes based on sulfonated crosslinked polystyrene micro particles dispersed in poly(dimethyl siloxane) / S. B. Brijmohan, M. T. Shaw // Polymer. – 2006. – Vol. 47. – P. 2856–2864.
- Andrianov K. A. Some physical properties of polyorganosiloxanes. I. Linear polyorganosiloxanes / K. A. Andrianov, G. L. Slonimski, A. A. Zhdanov, V. Yu. Levin, Yu. K. Godovski, A. Moskalenko // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. – 1972. – Vol. 10 (1). – P. 1–22.

I. Stadniy, V. Konovalova, P. Bondarenko, A. Burban

## THERMOOXIDATIVE DESTRUCTION AND MECHANOCAL PROPERTIES OG COMPOSITE PROTON-CONDUCTIVE MEMBRANES BASED ON POLYDIMETHYLSILIXANE

*A series of composite membranes based on polydimethylsiloxane and hydrophilic filler – zirconium hydrogen phosphate were synthesized. These membranes underwent X-ray structural analysis, thermogravimetric tests and were studied as far as mechanical properties are concerned. The membranes turned out to be a promising base for proton conductive films to be used in fuel cells.*

**Keywords:** proton conductive membranes, polydimethylsiloxane, zirconium phosphate.