

A. Gorobets, P. Vakuliuk, I. Furtat, A. Burban,
M. Vortman, V. Lemeshko, N. Klimenko, V. V. Shevchenko

BACTERICIDAL FLUOR-CONTAINING MEMBRANES WHICH ARE FORMED IN PRESENCE OF GUANIDINE LOW MOLECULAR POLYMER

The bactericidal fluor-containing membranes were formed by phase inversion method from poly(tetrafluoroethylene-co-vinylidene) solutions containing guanidine low molecular polymer (GLMP). Bactericidal properties relative to gram-positive (Staphylococcus aureus) and gram-negative (Escherichia coli) bacteria of the formed membranes were investigated. It is determined that GLMP-content substantially affects on the transport and selective characteristics of the formed membranes.

УДК 544.076.34

*Бортишевський В. А., Каменських Д. С., Євдокименко В. О.,
Мельникова С. Л., Болдирева Н. О.*

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОТОННОЇ ПРОВІДНОСТІ МЕМБРАН ЗА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Розроблено електрохімічний пристрій для вимірювання протонної провідності мембран за високих температур. Як високотемпературну мембрану запропоновано використовувати матеріал на основі продукту дегідрополіконденсації ацетилену. Показано, що в діапазоні 40–460 °С значення питомої протонної провідності досліджуваної мембрани у зневодненому водневому середовищі ($2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ С/см) характеризують її інжектовану протонну провідність.

Створення протонопровідних мембран стало великим досягненням на шляху вдосконалення широкого кола електрохімічних систем – електродів, електрохімічних сенсорів і чутливих датчиків, концентраторів, а також паливних елементів – екологічно чистих джерел енергії [1–3]. Нами було виявлено перспективність використання протонопровідних мембран як каталізаторів реакцій кислотно-основного типу в присутності протонного потоку [4–6]. Зокрема, наявність потоку протонів дозволяє підвищити продуктивність реакції гідратації олефінів до низькомолекулярних спиртів у 5 разів [4, 5], а дегідратації спиртів до простих ефірів – у 2–3 рази [6]. У зазначених процесах функцію протонопровідних каталізаторів виконують сульфовані (перфторосульфовані) іонітові мембрани [2, 3]. Тривала експлуатація сульфокатіонітів, у тому числі найбільш широковідомих мембран типу Nafion, за температур, понад 100–110 °С можлива лише при підвищеному тискові. Однак, подальше вдосконалення конструкції паливних

елементів і розвиток протонного каталізу потребує використання матеріалів, що мають протонну провідність при температурах 150–500 °С. З підвищенням температури зростає активність електродів, які традиційно виготовляють із металів платинової групи, що сприяє окисненню доступного рідкого палива (спиртів, вуглеводнів) як джерел енергії в паливних елементах. Крім того, за температур понад 240 °С виникає можливість заміни дорогих і дефіцитних платинових електродів на доступніші матеріали, наприклад, нікель чи вуглець, створюються умови для вивчення впливу протонного потоку на протікання назву високотемпературних каталітичних процесів – гідрування, гідрокрекінгу. Перешкодою до проведення таких розробок є відсутність доступних середньо і високотемпературних протонопровідних мембран [7]. Разом із тим, розробка нових матеріалів, протонна провідність яких зберігається в жорстких умовах експлуатації, неможлива без наявності надійних способів їх тестування за високих температур.

У пропонованій статті описано спосіб одержання протонопровідної мембрани на основі продукту окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену – класичного електропровідного полімеру [8, 9], а також конструкцію пристрою для вимірювання протонної провідності мембран у діапазоні температур 20–500 °С, де функцію активних електродів виконує нанесений на пористу поверхню металічний нікель.

Досліджуваний матеріал одержували згідно з методикою [8] шляхом окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену в інертному середовищі в присутності солей двовалентної міді із наступним окисненням утворених нестійких ацетиленових сполук одновалентної міді в стійкі сполуки двовалентної міді 10%-ним розчином хлориду заліза. Аніони (Cl^-) і катіони (Cu^{2+} , Cu^{1+} , Fe^{+3} , Fe^{+2}) видаляли шляхом багатоденного почергового промивання осаду гарячими водними розчинами соляної кислоти й гідроксиду амонію. Синтезований матеріал являє собою чорний порошок, нерозчинний у органічних розчинниках, стабільний в інертному та відновлювальному середовищах до 500–600 °С. Для проведення дослідження протонної провідності синтезованим полімером заповнювали внутрішню пористу структуру керамічного носія складу $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 7$ (мас.)/3(мас.), виготовленого у вигляді циліндра завдовжки 210 мм, зовнішнім діаметром 12 мм і товщиною стінки 1,0 мм (виробництво Вільногірського гірничо-збагачувального комбінату, Україна), шляхом вакуумної фільтрації суспензії полімеру в органічному розчиннику. На зовнішню поверхню керамічного циліндра, попередньо просоченого досліджуваним полімером, як всередині, так і ззовні, наносили алюмонікельмолібденовий каталізатор, аналогічний за складом промислового $\text{NiO}/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$ (мас.)/2(мас.)/7(мас.) [10, 11]. Каталізатор відновлювали воднем при температурі 450–500 °С протягом 4 год. Утворений при відновленні каталізатора дрібнодисперсний металічний нікель виконував функції анода (всередині циліндра) і катода (ззовні циліндра) вимірювальної комірки, а також каталізатора атомізації, іонізації водню і зворотних їм реакцій.

Експериментально фіксували зміну силу струму в системі за постійної різниці потенціалів на електродах. Напруга, накладена на електроди вимірювальної комірки (рис. 1) від джерела живлення Б5–50, була постійною і становила 10 В. Сила струму в зовнішньому ланцюзі вимірювали універсальним вольтметром марки В7Э–42. Температура вимірювальної комірки варіювалась в діапазоні 30–460 °С. Вимірювання провідності мембрани виконували в атмосфері водню і, для порівняння, в атмосфері гелію.

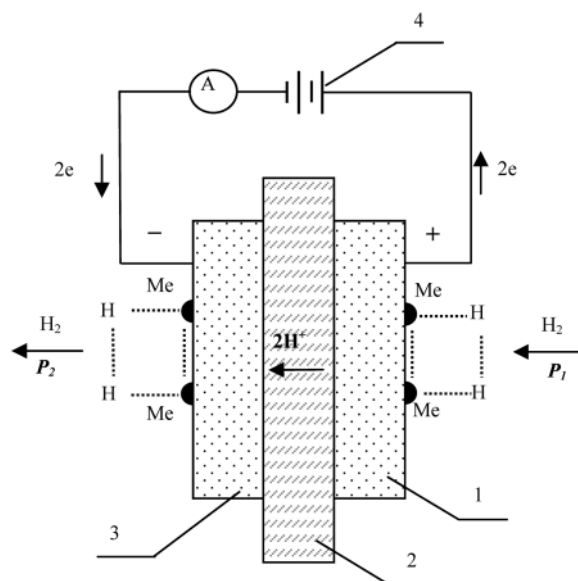


Рис. 1. Схема пристрою для вимірювання протонної провідності матеріалів у діапазоні температур 20–500 °С: 1 – анод; 2 – протонопровідна мембрана; 3 – катод; 4 – джерело живлення постійного струму і напруги

Питому електричну провідність досліджуваної мембрани (α , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$) розраховували за відомою формулою:

$$\alpha = \frac{I_{\text{к}} \cdot l_{\text{м}}}{U_0 \cdot S_{\text{м}}}, \quad (1)$$

де $l_{\text{м}}$ – товщина шару досліджуваного твердого електроліту (мембрани), см; $S_{\text{м}}$ – робоча площа досліджуваного твердого електроліту (мембрани), см^2 ; $I_{\text{к}}$ – сила струму крізь мембрану, А; U_0 – напруга, накладена на електроди вимірювальної комірки, В.

При дослідженні прийнято припущення, що вся внутрішня пориста структура керамічної основи заповнена протонопровідним матеріалом, товщина шару якого $l_{\text{м}}$ дорівнює товщині стінки керамічної основи. За умови, що пори керамічної основи заповнені досліджуваним полімером, останній розглядали як циліндр об'ємом $V_{\text{м}}$, за вишки $l_{\text{м}}$, основа якого $S_{\text{м}}$ являє собою робочу площу досліджуваного протонопровідного матеріалу, яка розраховується за формулою:

$$S_{\text{м}} = \frac{V_{\text{м}}}{l_{\text{м}}}, \quad (2)$$

де $V_{\text{м}}$ – об'єм полімеру в порах носія – визначається за рівнянням:

$$V_{\text{м}} = \frac{m_{\text{м}}}{\rho_{\text{м}}}, \quad (3)$$

де $m_{\text{м}}$ – маса полімеру, нанесеного в пори керамічного носія, г; $\rho_{\text{м}}$ – густина полімеру, $\text{г}/\text{см}^3$.

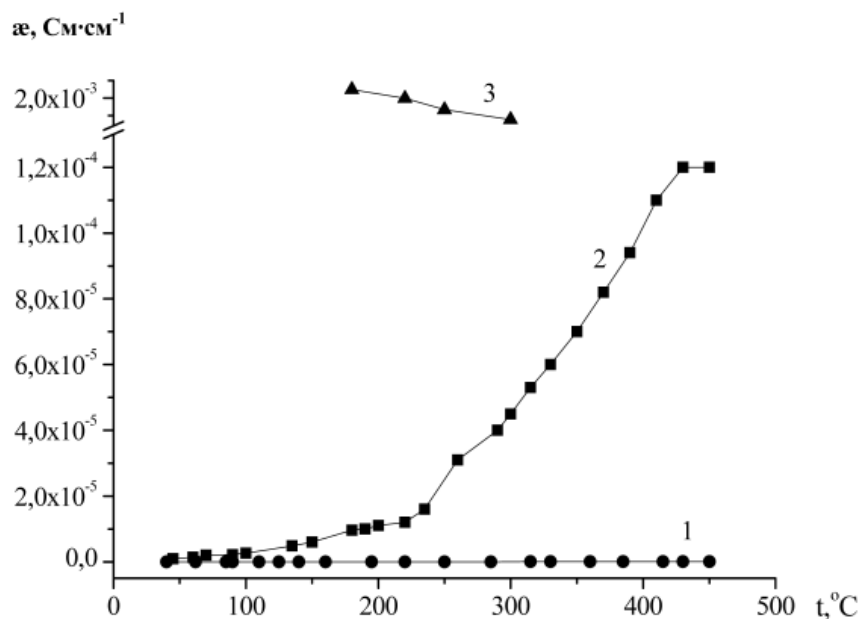


Рис. 2. Температурна залежність протонної провідності поліацетилену за різних умов: 1 – безводна атмосфера гелію (0,1 МПа); 2 – безводна атмосфера водню (0,1 МПа); 3 – атмосфера водню за відносної вологості 100 % (8,0 МПа)

На поверхні нікелевого катализатора в анодній зоні відбувається атомізація й іонізація водню. Генерація протонів на поверхні металу супроводжується відривом електронів від атомів водню і перетіканням їх у зовнішній електричний ланцюг:



Протони, які утворилися, крізь твердий електроліт (протонопровідну мембрану) транспортуються із анодної зони в катодну, де відбуваються зворотні процеси: відновлювання протонів до атомів, що супроводжується приєднанням електронів із зовнішнього ланцюга, об'єднання атомів у молекули і десорбція останніх з поверхні катализатора-катода:



У випадку, якщо мембрана має лише протонну провідність, сила струму в зовнішньому ланцюгу відповідає інтенсивності протікання протонного потоку крізь досліджувану мембрану.

Результати вимірювань питомої провідності мембрани (κ) у безводній атмосфері водню і гелію залежно від температури експерименту представлені на рис. 2. Згідно з одержаними даними, значення κ мембрани при температурах 30–80 °C практично не залежить від середовища вимірювання (гелій, водень) і становить 10^{-10} – 10^{-9} См/см, що відповідає провідності діелектриків [12]. Підвищення температури практично не змінює величину питомої провідності мембрани в інертному середовищі (рис. 2, крива 1), що

свідчить про відсутність власної провідності досліджуваного матеріалу.

В атмосфері водню провідність мембрани різко зростає з підвищенням температури вимірювальної комірки від 40 до 460 °C (рис. 2, крива 2), поронна провідність змінювалась від 10^{-9} до 10^{-4} См/см. Цікаво, що це зростання відбувається стрибкоподібно – різке підвищення κ залежно від температури спостерігається при 80, 140, 240, 300, 370 °C. Одержані результати пояснюються тим, що досліджуваний полімер у середовищі водню має інжектвану протонну провідність, величина якої при сталому тискові водню (0,1 МПа) залежить від швидкості іонізації молекулярного водню на поверхні нікелевого електрода (4), нанесеного на зовнішні поверхні мембрани. Активність нікелевого електрода як катализатора генерації протонів з підвищенням температури зростає стрибкоподібно [13], чим і можна пояснити перегини, що спостерігаються на кривій 2 (рис. 2).

Зволоження мембрани, яке досягається збільшенням тиску в системі до 8,0 МПа, дозволяє підвищити протонну провідність мембрани в атмосфері водню на 2–3 порядки і за температур 180–300 °C провідність становить $2,2 \cdot 10^{-3}$ – $1,4 \cdot 10^{-3}$ См·см⁻¹ (рис. 2, крива 3). Цей результат, на нашу думку, пов'язаний з різною природою провідності досліджуваної композитної мембрани в сухій і зволоженій атмосфері водню. Якщо у сухій водневій атмосфері відповідальною за транспорт генерованих протонів можна вважати систему спряжених і кумульованих кратних зв'язків у структурі полімеру, то у зволоженому

середовищі має місце зменшення електричного опору мембрани за рахунок наявності на її поверхні безперервного гідратного покриву, що полегшує транспорт гідратованих протонів. При сталому тискові (8,0 МПа) з підвищенням температури густина гідратного покриву знижується, у зв'язку з чим дещо зменшується і провідність мембрани. Суттєва (від 2 до 8 порядків) різниця між експериментальними значеннями питомої електричної провідності досліджуваної мембрани в зволоженій атмосфері водню, безводній атмосфері водню і безводній атмосфері гелію дозволяє констатувати, що знайдені значення провідності мембрани у водневому середовищі визначаються її протонною складовою.

Таким чином, у даному дослідженні розроблено конструкцію електрохімічного пристрою з двома нанесеними нікелевими електродами, розділеними протонопровідним електролітом. Створена конструкція дозволяє вимірювати протонну провідність мембран за високих температур. Як високотемпературний протонопровідний матеріал запропоновано використовувати мембрану на основі продукту окиснювальної дегідрополіконденсації ацетилену. Одержані значення питомої провідності досліджуваної мембрани в діапазоні температур 80–450 °С у водневому середовищі ($2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ См/см), характеризують її інжектовану протонну провідність.

1. Багоцкий С. В., Осетрова Н. В., Скундин А. М. // Электрохимия. – 2006. – Т. 39, № 9. – С. 1027–1045.
2. Shang X. Y., Shu D., Wang S. J., Xiao M., Meng Y. Z. // Journal of Membrane Science. – 2007. – Vol. 291, № 1–2. – P. 140–147.
3. Ramya K., Dhathathreyan K.S. // Journal of Membrane Science. – 2008. – Vol. 311, № 1–2. – P. 121–127.
4. Євдокименко В. О., Бортишевський В. А., Мельникова С. Л. // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 1. – С. 44–47.
5. Пат. 74732 Україна, МПК С 07 С 29/00 С 07 С 37/00 С 07 В 41/00. Спосіб одержання синтетичних спиртів: Пат. 74732 Україна, МПК С 07 С 29/00 С 07 С 37/00 С 07 В 41/00. Бортишевський В. А., Мельникова С. Л., Кухар В. П., Бойко В. В., Моторний В. Г., Євдокименко В. О., Ткаченко Т. В.; Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. – № 20040705346; Заявл.05.07.2004; Опубл. 16.01.2006. – 6с.
6. Пат. 75252 Україна, МПК С 07 С 41/09 С 07 С 45/00 С 25 В 3/00. Спосіб одержання етерів: Пат. 75252 Україна, МПК С 07 С 41/09 С 07 С 45/00 С 25 В 3/00. В. А. Бортишевський, С. Л. Мельникова, В. П. Кухар, В. В. Бойко, В. Г. Моторний, В. О. Євдокименко, Т. В. Ткаченко; Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України. – № 20040705342; Заявл.05.07.2004; Опубл. 15.03.2006. – 6 с.
7. Smotkin E. S. Hydrogen permeable membrane for use in fuel cells and partial reformat fuel cell system having reforming catalysts in the anode fuel cell compartment. Pat. US 2002/0031695A1. Publ. 2002, Mar. 14.
8. Коршак В. В., Сладков А. М., Кудрявцев Ю. П. // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т. 2, № 12. – С.1824–1827.
9. Гарнье Ф. // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, № 3. – С. 513–527.
10. Агиевский Д. А., Кваншонкин В. И., Задко И. И., Попов Е. А. // Кинетика и катализ. – 1984. – Т. 25, № 1. – С. 178–183.
11. Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Алиев Р. Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев – М. : «Химия», 1987.
12. Физическая энциклопедия. – М. : «Советская энциклопедия», 1988. – Т. 1.
13. Орлова Г. Н., Мищенко Ю. А., Гельбштейн А. И. // Кинетика и катализ. – 1980. – 21, № 6. – С. 1510–1514.

V. A. Bortyshevskyy, D. S. Kamenskyh, V. O. Yevdokymenko, S. L. Melnykova, N. O. Boldyreva

THE METHOD OF THE INVESTIGATION OF THE MEMBRANES' PROTON CONDUCTIVITY UNDER HIGH TEMPERATURE

Construction of the electrochemical equipment for measurement of membranes' proton conductivity under high temperature has been developed. Membrane based on the product of acetylene dehydropolycondensation has been proposed as high temperature proton conducting electrolyte. Specific proton conductivity of investigating membrane as $2,0 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-4}$ Sm/sm under temperature interval 40–460 °C in waterless hydrogen environment has been registered its injected proton conductivity.