

На правах рукописи

БУРМИСТРОВ Святослав Евгеньевич

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И
ПРОВОДИМОСТЬ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния
02.00.06 – высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва - 2008

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова

Научные руководители: доктор физико-математических наук
профессор
ГАВРИЛОВА Надежда Дмитриевна
кандидат физико-математических наук
МАЛЫШКИНА Инна Александровна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук
профессор
Верховская Кира Александровна

доктор физико-математических наук
Никитин Лев Николаевич

Ведущая организация: Институт проблем химической физики
РАН, г. Черноголовка

Защита состоится 14 мая 2008 года в 15 час. 30 мин. на заседании Диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: г. Москва, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан ____ апреля 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 501.002.01
в Московском государственном университете
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В настоящее время значительный практический и научный интерес вызывают твердые полимерные электролиты (ТПЭ). Во-первых, многообразие биологических полимерных материй существенно шире, чем синтетических полимеров. Таким образом, представляется интересным изучение свойств относительно простых и заранее известных структур полимерных электролитов для дальнейшего моделирования сложных биологических систем. Во-вторых, ТПЭ в настоящее время широко распространены и изучены многими методами за счет применения в топливных элементах (ТЭ) - гальванических элементах, преобразующих химическую энергию преимущественно газообразных и жидких топлив в электрическую [1]. Современные ТПЭ обладают высокой протонной проводимостью, характеризуются хорошими термическими, химическими и механическими свойствами.

Наиболее широко применяются ТПЭ на основе сульфированного политетрафторэтилена (Nafion[®]). Подобные полиэлектролитные мембраны разработаны в середине двадцатого века и удовлетворяют всем требованиям для промышленного применения.

В качестве альтернативы Nafion[®] для применения в среднетемпературных ТЭ используются мембраны на основе полибензимидазола (ПБИ). Для достижения протонной проводимости, необходимой для работы ТЭ, ПБИ допируют оксокислотами (серной или фосфорной кислотой). Эти соединения отличаются высокой термостабильностью и проводимостью при комнатной температуре даже при малом содержании воды.

Несмотря на обилие экспериментальных данных, проводящие свойства упомянутых ТПЭ исследованы лишь при высоких температурах. Для эффективного использования таких мембран и понимания происходящих в

них процессов требуется фундаментальное изучение диэлектрической активности и процессов проводимости в широком интервале частот и температур. В связи с этим применение методов широкополосной диэлектрической и импедансной спектроскопии для изучения низкотемпературных релаксационных процессов в протонпроводящих мембранах является актуальным.

Цель работы заключалась в экспериментальном исследовании физической природы механизмов релаксации, определяющих особенности низкотемпературного диэлектрического отклика ряда твердых полимерных электролитов, а также в применении метода эквивалентных цепей для анализа импедансных спектров.

Практическая ценность работы

Экспериментальные результаты с использованием методов диэлектрической спектроскопии и анализа импедансных спектров, полученные в данной работе, имеют значение для выявления взаимосвязи важных характеристик ионного транспорта, химической структуры и морфологии ТПЭ. В работе исследованы два принципиально разных типа ТПЭ, изучение которых показало, что структура и механизм проводимости ТПЭ определяется не только компонентами вещества, но и существенно зависит от их взаимодействия.

Научная новизна

В работе проведены измерения комплексной диэлектрической проницаемости ряда ТПЭ в широком частотном ($10^{-1} \div 10^7$ Гц) диапазоне и в интервале температур ($-100 \div 20^\circ\text{C}$), охватывающем область изменения фазового состояния воды.

Проведено сравнение диэлектрических свойств ТПЭ на основе Nafion[®] и ПБИ при помощи различных формализмов: диэлектрической проницаемости, импеданса, диэлектрического модуля, а также с помощью метода эквивалентных цепей. Особенности диэлектрических свойств двух типов ТПЭ поставлены в соответствие их структурные отличия.

На защиту выносятся следующие положения:

1. В набухших мембранах Nafion[®] при $-60 \div 0^{\circ}\text{C}$ обнаружены два релаксационных процесса: низкочастотный процесс связан с межкластерными прыжками протонов на длинные расстояния, механизм проводимости – дрейф протонов, энергия активации составляет 0,61 эВ; высокочастотный процесс связан с внутрикластерными движениями протонов, энергия активации - 0,37 эВ. Обнаружен резкий скачок диэлектрических свойств между -15 и -10°C , что предположительно отражает плавление воды в полимерной сетке.

2. Для мембран на основе ПБИ (PEMEAS, ПБИ-О-ФТ) с различным содержанием воды при $-100 \div 20^{\circ}\text{C}$ обнаружены аномалии диэлектрических свойств, природа которых связывается с присутствием воды в полимере. В режиме нагрева получены температуры стеклования системы полимер/раствор ФК, ниже которых вода ведет себя как связанная, проявляя Аррениусовые зависимости времен релаксации с энергиями активации 0,25 эВ для PEMEAS и 0,2 эВ для ПБИ-О-ФТ.

3. Импедансным спектрам исследованных твердых полимерных электролитов приведены в соответствие эквивалентные схемы, моделирующие процессы, происходящие в мембранах. Различие эквивалентных схем для Nafion[®] и мембран на основе ПБИ подтверждает наличие микрофазного расслоения в Nafion[®] и отсутствие такового в мембранах на основе ПБИ.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием современных, апробированных и стандартизованных методов измерения, качественным совпадением результатов работы с результатами, полученными в других работах другими экспериментальными методами.

Личный вклад диссертанта

Диссертантом самостоятельно получены и обработаны все экспериментальные результаты. Постановка задачи, анализ и обобщение

полученных результатов, формулировка выводов осуществлены под руководством и при непосредственном участии научных руководителей - д.ф.-м.н. Гавриловой Н.Д. и к.ф.-м.н. Малышкиной И.А.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитированной литературы (95 наименований). Работа изложена на 103 страницах и включает 51 рисунок и 3 таблицы.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 3 печатные работы и сделано 4 доклада на международных конференциях. Список основных работ приведен в заключительной части автореферата.

Апробация работы

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 10-й Международной конференции «Диэлектрики-2004» (г. Санкт-Петербург, 2004), конференции студентов и аспирантов по химии и физике полимеров и тонких органических пленок (Солнечногорск, 2004), Европейском Полимерном Конгрессе (Москва, 2005), семинаре НАТО “Meeting the challenges of the 21st century – novel applications of broadband dielectric spectroscopy” (Суздаль, 2007).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

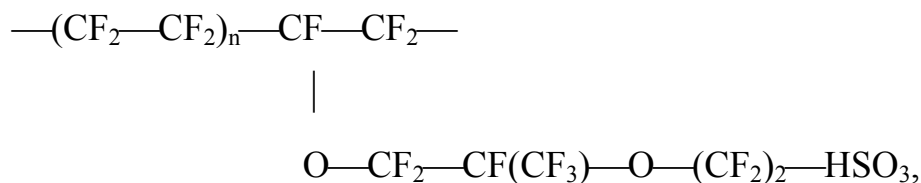
Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертации, формулируется цель работы, обсуждается новизна и практическая ценность полученных результатов, излагаются основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой обзор литературы по теме диссертации. В параграфе 1.1 обобщены и систематизированы литературные данные о методе диэлектрической спектроскопии и его применении для описания проводящих сред, представлены основные модели, позволяющие

описать поведение диэлектрических параметров таких систем. Показано, что в диэлектрический отклик вносят вклад: (1) вращательная диффузия молекулярных диполей (дипольная релаксация); (2) распространение подвижных носителей заряда (электронная, ионная проводимости); и (3) процессы разделения заряда на поверхностях, происходящие либо на микроуровне (поляризация Максвелла-Вагнера-Силларса), либо на макроуровне (электродная поляризация). Основное внимание уделено процессам прыжковой проводимости, для которых подробно описаны существующие модели.

В параграфах 1.2 и 1.3 анализируются основные сведения о структуре и физических свойствах исследуемых объектов – мембран Nafion[®] и ПБИ.

Nafion[®] - перфторированный полимер, содержащий малое количество сульфонатных функциональных групп. Химическая структура данного полимера имеет следующий вид:



В результате электростатических взаимодействий ионные группы стремятся агрегировать, формируя плотно упакованные области – “кластеры” [2]. В набухших мембранах вода локализована в “кластерах”, включенных в полимерную матрицу, а ионные группы в основном расположены на границе полимер-вода. При увлажнении диаметр кластера увеличивается и формируются меньше кластеров большего размера.

ПБИ – относительно жесткоцепной полимер, обладающий как донорными, так и акцепторными центрами способными формировать водородные связи. Его химическая формула представлена на рис. 1(а). Это аморфный полимер с температурой стеклования 420°C.

Из-за щелочной природы бензимидазольных групп, ПБИ легко поглощает кислоты. Для достижения протонной проводимости ПБИ требуется допировать оксокислотами, например, серной или фосфорной

кислотой (ФК) (рис. 1(б)). ИК-исследования [3] показали, что ФК взаимодействует с группами $-C=N-$ посредством водородных связей, а не через формирование соли. В любом случае, добавочная ФК слабо связана со структурой ПБИ, однако, при этом малоподвижна.

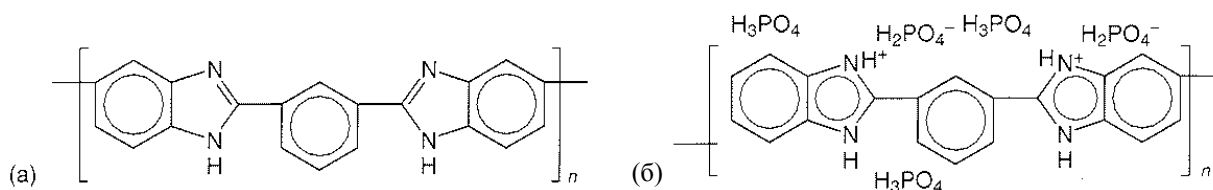


Рис. 1 Структуры: (а) полибензимидазола (ПБИ), (б) ПБИ, допированного 5 молекулами ФК на звено.

Вторая глава содержит описание экспериментальной установки и методик анализа диэлектрических и импедансных спектров, а также методики приготовления образцов.

Измерения проводились на установке “Concept 40” компании NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co, которая состоит из частотного анализатора импеданса, измерительной ячейки, системы термостатирования, системы автоматического сбора данных и сосуда дьюара с системой испарения и подачи газообразного азота. Схема установки и ее подробное описание содержится в диссертационной работе.

Основной массив экспериментальных данных по дисперсии диэлектрической проницаемости и проводимости получен в интервале частот f приложенного электрического поля $10^{-1} \div 10^7$ Гц при температурах $-100 \div 20^\circ\text{C}$.

В параграфе, посвященном методам обработки экспериментальных данных, основное внимание уделено проблемам анализа диэлектрических спектров систем с проводящими включениями. Рассмотрены такие вопросы, как определение траектории движения ионов, расчет энергии активации прыжковой проводимости, анализ данных в рамках метода диэлектрического

модуля M^* . Диэлектрический модуль – комплексная величина, являющаяся обратной к величине диэлектрической проницаемости

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = M' + iM'' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}. \quad (1)$$

Интересным свойством мнимой части модуля, M'' , является тот факт, что он «преобразует» низкочастотное увеличение ε'' из-за вклада ионной проводимости в «пик проводимости» [4]. При этом частота этого пика ω_M связана с величиной проводимости: $\omega_M = \sigma_0 / \varepsilon_\infty \varepsilon_0$.

Отдельное внимание уделено методу эквивалентных цепей. Для частот ниже 10^8 Гц для описания электрических свойств образца удобно использовать эквивалентные электрические цепи, состоящие из резисторов, конденсаторов и, если требуется, катушек индуктивности. Такое представление широко используется, особенно для изучения ионных материалов [5]. Например, диэлектрический спектр материала, обладающего как релаксационными, так и проводящими свойствами, имеет вид, показанный на рис. 2.

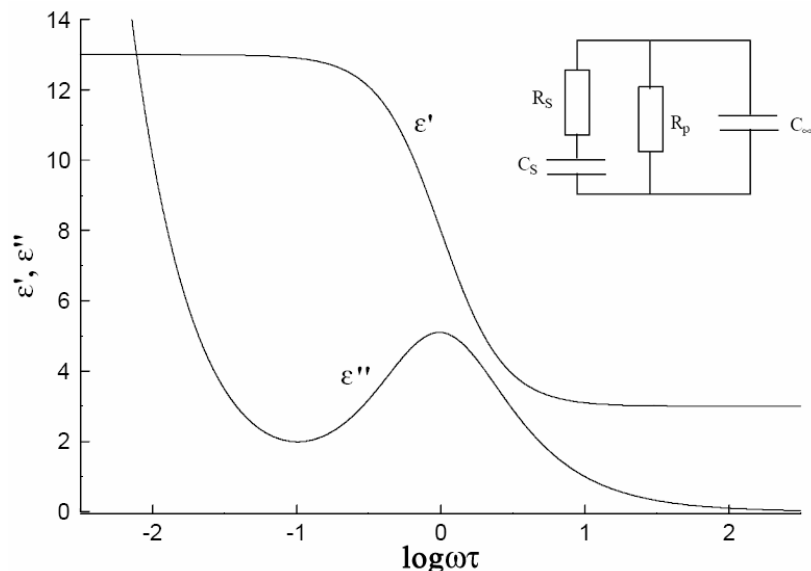


Рис. 2 Характерный вид спектров комплексной диэлектрической проницаемости и моделирующая их эквивалентная цепь (на вставке) для образца, обладающего релаксационными и проводящими свойствами [6].

Данный спектр моделируется эквивалентной цепью, показанной на вставке. Для релаксационной части спектра (пик на кривой ϵ'' , ступень на кривой ϵ') эквивалентной цепью будет последовательное соединение резистора и конденсатора $[R_S, C_S]$ параллельно с C_∞ , и полученное время релаксации $\tau_{RC} = R_S C_S$. Восходящая часть частотной зависимости ϵ'' на низких частотах описывается параллельно включенным сопротивлением R_p . Оригинальные результаты представлены в третьей и четвертой главах.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты исследования диэлектрических свойств и проводимости набухших мембран Nafion® (равновесная степень набухания составила 1,19, т.е. 12 молекул воды на одну сульфатную группу).

На рисунке 3 показаны спектры действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости Nafion® для ряда температур. На низких частотах (НЧ), в областях линейного возрастания обеих частей диэлектрической проницаемости, доминируют эффекты, связанные с перемещениями протонов на большие расстояния (омическая проводимость).

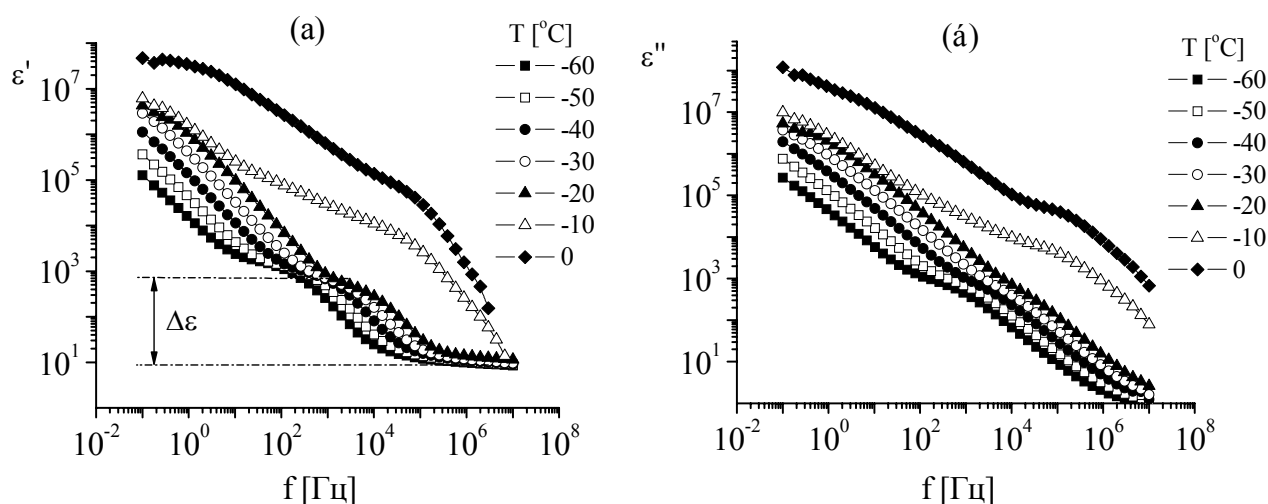


Рис. 3 Частотные зависимости действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости для набухших мембран Nafion® при различных температурах, указанных на графиках.

На высоких частотах (ВЧ) наблюдается релаксационный процесс, для которого степень $\Delta\epsilon$ составляет порядка 10^3 . Следовательно, этот процесс не связан с дипольной релаксацией, а отражает транспорт протонов внутри кластеров. Данная ВЧ релаксация проявляется на спектрах тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в виде ВЧ пика (рис. 4). При низких частотах наблюдается дополнительный пик $\text{tg}\delta$, приходящийся на область роста диэлектрической проницаемости. Его можно соотнести с межкластерными прыжками протонов на длинные расстояния. Температурное поведение пиков $\text{tg}\delta$ описывается Аррениусовыми зависимостями $f=f_0\exp(-W/kT)$ (рис. 5), где W – энергия активации. Расчеты дают $W=0,37$ эВ для ВЧ пика и $0,61$ эВ для НЧ пика. Энергия активации, полученная в работе [7] для релаксации, соответствующей НЧ межфазной поляризации, изменялась от $0,77$ до $0,74$ эВ при увеличении содержания воды с $1,8$ до $2,2$ молекул H_2O на сульфатную группу SO_3K .

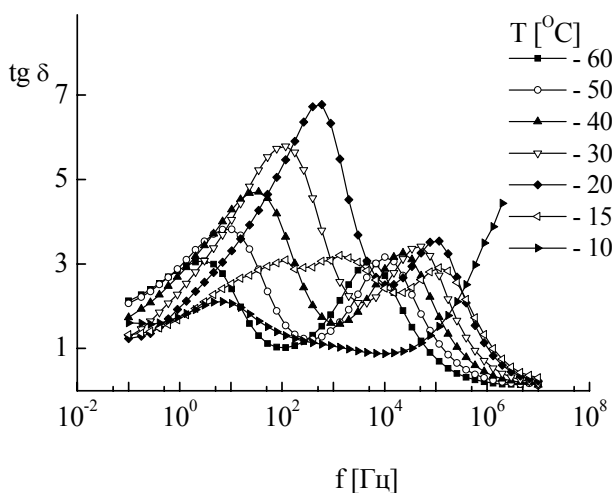


Рис. 4 Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для набухших мембран Nafion® при различных температурах, указанных на графиках.

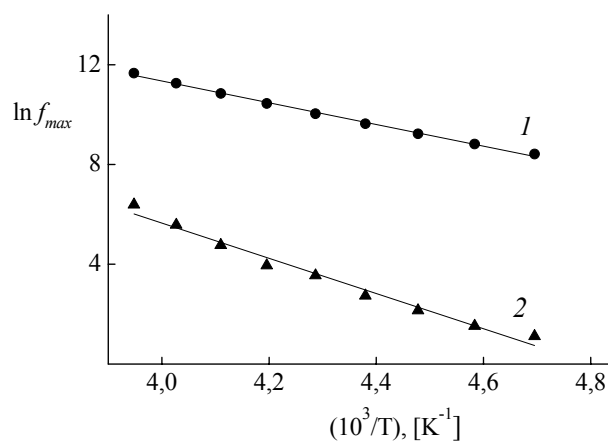


Рис. 5 Температурные зависимости положения низкочастотного (1) и высокочастотного (2) максимумов на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ в Аррениусовых координатах.

Изменение характера спектров $\varepsilon'(f)$, $\varepsilon''(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ при нагревании начиная с -10°C связывается с плавлением свободной воды, находящейся в кластерах мембраны.

Анализ диэлектрических спектров Nafion[®] также был проведен с использованием диэлектрического модуля M^* . Были получены частоты релаксационных пиков M'' , определено их температурное поведение, рассчитаны энергии активации, величины которых хорошо согласуются с данными, полученными диэлектрическим методом.

Одновременно с диэлектрическими спектрами изучали спектры импеданса. Импеданс Z – комплексная величина, ее спектр определяется зависимостями мнимой и действительной частей от частоты $Z(\omega)=Z'(\omega)+iZ''(\omega)$. Для анализа механизмов проводимости используются годографы импеданса (комплексные диаграммы $Z''(Z')$). Такие зависимости показаны на рис. 6 для -25 (а) и 0°C (б). Кривая при -25°C представляет собой три области: две полуокружности и прямую линию, а при 0°C – только одну прямую. Полученные для разных температур зависимости между Z'' , Z' и частотой f аппроксимировали эквивалентной схемой, показанной на рис. 7. Здесь R_0 , R_1 и R_2 - сопротивления, C_1 и C_2 - конденсаторы, CPE_1 и CPE_2 - элементы постоянной фазы. Введение элементов CPE при описании экспериментальных данных представляет собой чисто формальную процедуру, т.к. физический смысл этого элемента, за исключением частных случаев, пока не ясен. Его введение служит скорее для упрощения расчетов. Импеданс CPE определяется выражением $Z_{\text{CPE}}(\omega)=1/t(i\omega)^p$. Из величин сопротивлений $R_{1,2}$ были рассчитаны величины проводимости $\sigma_{1,2}$, температурные зависимости которых в Аррениусовых координатах $\lg\sigma(10^3/T)$ имели прямолинейный характер.

Рассчитанные энергии активации составили 0,34 эВ для σ_1 и 0,67 эВ для σ_2 , что в пределах ошибки совпадает с данными, полученными методом диэлектрической релаксации. Следовательно, внутрикластерному движению

ионов можно поставить в соответствие сопротивление R_1 , а движение ионов между кластерами на дальние расстояния можно соотнести с элементом R_2 .

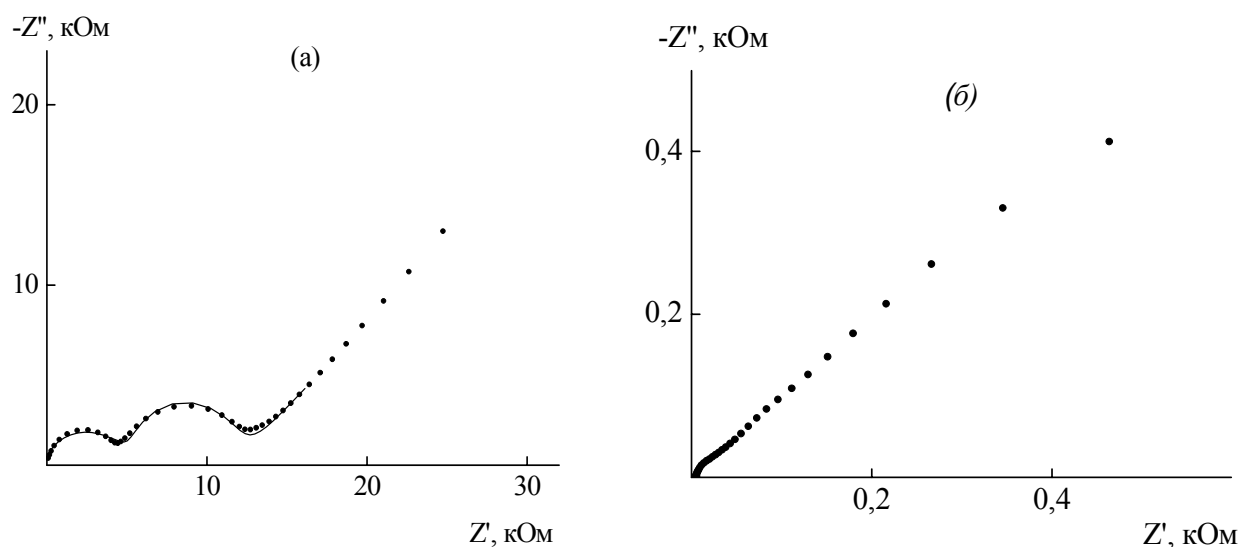


Рис. 6 Зависимость мнимой Z'' от действительной части импеданса Z' для набухшей пленки Nafion® при -25 (а) и 0°C (б). Сплошной линией на рис. (а) показан расчетный спектр для эквивалентной схемы, показанной на рис. 7.

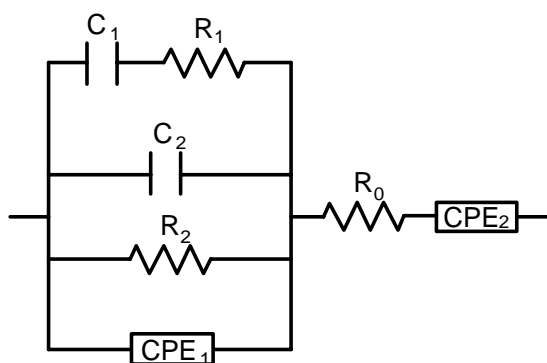


Рис. 7 Эквивалентная схема, используемая для интерпретации спектра набухшей мембраны Nafion® на рис. 6. Параметры элементов схемы для рис. 6(а): $C_1 = 1,46 \cdot 10^{-9}$ Ф; $R_1 = 1,11 \cdot 10^{-4}$ Ом; $C_2 = 3,78 \cdot 10^{-11}$ Ф; $R_2 = 1,28 \cdot 10^4$ Ом; $R_0 = 27$ Ом; CPE_1 : $t = 5,07 \cdot 10^{-7}$, $P = 0,52$; CPE_2 : $t = 1,88 \cdot 10^{-5}$, $P = 0,52$.

В четвертой главе описаны экспериментальные результаты исследования мембран на основе ПБИ от двух типов (PEMEAS, ПБИ-О-ФТ), причем для мембран PEMEAS были исследованы два образца с различным содержанием воды (см. табл. 1)

Как и для образцов мембран Nafion®, для всех изученных образцов ПБИ характерно значительное увеличение как действительной $\epsilon'(f)$, так и мнимой $\epsilon''(f)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости к низким

Таблица 1. Массовая доля воды, содержащаяся в исследованных образцах мембран на основе ПБИ.

Мембрана	Содержание воды, вес. %
ПБИ-О-ФТ	9,4
PEMEAS	26,4
PEMEAS.VAC	0 ^{*)}

^{*)} Мембрана была высушена в вакууме при 70°C в течение 16 часов и содержала следы связанной воды.

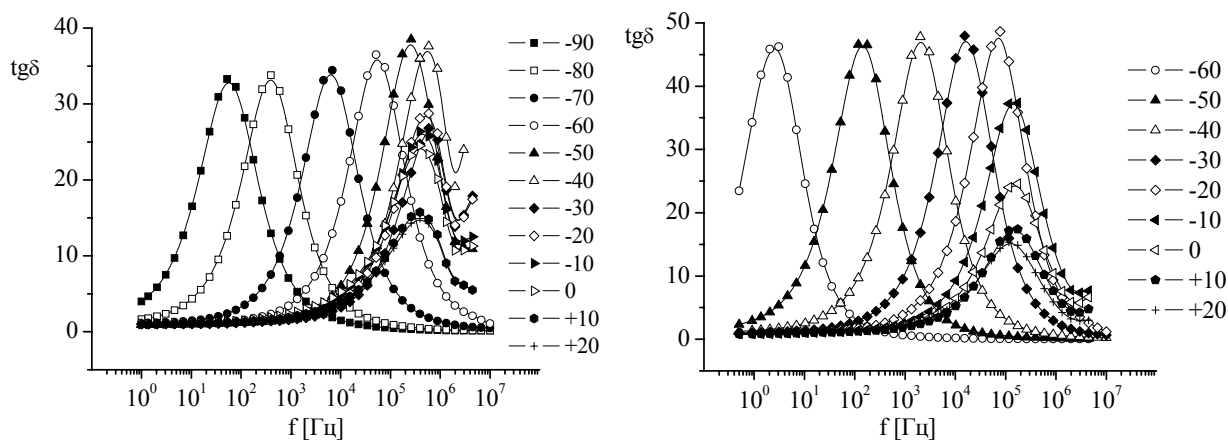


Рис. 8 Спектры тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(f)$ для PEMEAS (а) и PEMEAS.VAC (б) при различных температурах, указанных на графиках.

частотам во всем исследованном диапазоне температур, что свидетельствует о высокой подвижности носителей заряда. На рис. 8 показаны частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta(f)$ для PEMEAS (а) и PEMEAS.VAC (б). Для обоих образцов пики $tg\delta(f)$ имеют релаксационную природу. Однако, при определенной температуре сдвиг пиков прекращается, а их величина при дальнейшем нагревании уменьшается. Аналогичное поведение $tg\delta(f)$ отмечено и для ПБИ-О-ФТ.

Также стоит отметить, что в отличие от мембран Nafion[®], имеющих фазовое расслоение и два пика на спектрах $tg\delta(f)$, отвечающих за разные типы

релаксации, здесь мы видим только один релаксационный пик, отвечающий за диполеподобные переходы протонов между молекулами раствора ФК. При этом НЧ пик, ответственный за межфазную поляризацию отсутствует, следовательно, на основании спектров $\text{tg}\delta(f)$ и структурной формулы можно сделать вывод об отсутствии фазового расслоения в мембранах на основе ПБИ (РЕМЕАС и ПБИ-О-ФТ).

На рис. 9 показаны спектры действительной части проводимости $\sigma(f)$ для мембран РЕМЕАС. На кривых наблюдается отрезки постоянного значения проводимости (экстраполируя эти прямые в область низких частот, получаем значение проводимости по постоянному току σ_{dc}). Прямолинейные сегменты на низких частотах связаны с электродной поляризацией, а на высоких частотах – с проводимостью, отвечающей явлению дипольной поляризации. Зависимости $\sigma(f)$ для РЕМЕАС.VАС и ПБИ-О-ФТ имеют аналогичный характер, а содержание воды качественно не влияет на характер проводимости. Значения σ_{dc} при 20°C составили $6,3 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ для РЕМЕАС, $1,6 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ для РЕМЕАС.VАС и $8,9 \cdot 10^{-3} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ для ПБИ-О-ФТ.

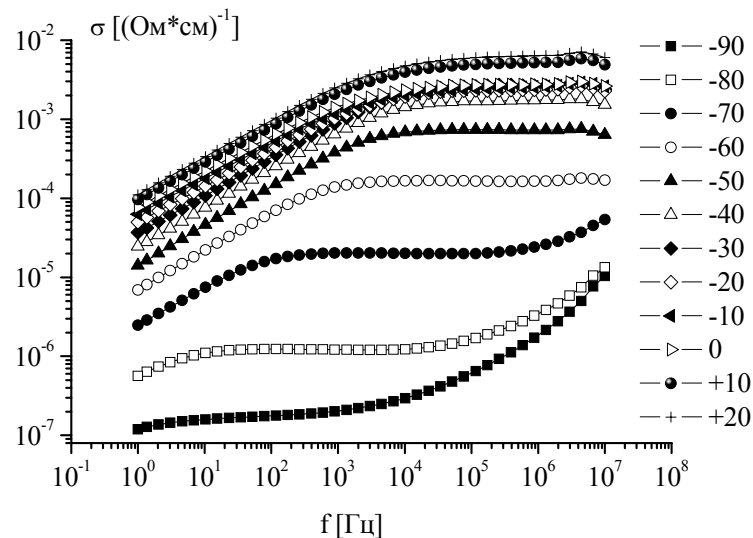


Рис. 9 Частотные зависимости проводимости $\sigma(f)$ для образца РЕМЕАС при различных температурах, указанных на графиках.

На рис. 10 показаны температурные зависимости частоты максимумов $\text{tg}\delta(f)$ и $\log\sigma_{\text{dc}}$ в Аррениусовых координатах для двух образцов PEMEAS. Отчетливо видно, что данные при $-90 \div -60^\circ\text{C}$ хорошо описываются уравнением Аррениуса, а при $-60 \div -20^\circ\text{C}$ – уравнением Вогеля-Таммана-Фулчера (ВТФ):

$$f_{\text{max}} = f_0 \exp(-A/(T-T_0)) \quad (2)$$

где A и f_0 – константы, T_0 – "идеальная" температура стеклования (температура Вогеля).

Уравнение ВТФ описывает случаи кооперативной подвижности, характерной для процесса стеклования: Аналогичное поведение наблюдается для ПБИ-О-ФТ. Такой переход от Аррениусовой зависимости к ВТФ при нагревании часто наблюдается для ряда систем (растворов полимеров, хлеба, глины), в которых вода заключена в ограниченный объем [8]. При этом такое поведение связывают с появлением размерных эффектов [9]. Установлено, что когда жидкость заключена внутри небольшого объема (в порах стекла, в порах полимерного геля), ее структурные и динамические свойства сильно меняются. Динамика стеклующейся жидкости регулируется коллективными движениями молекул на определенной кооперативной длине (ξ), которая повышается с понижением температуры. Таким образом, при охлаждении величина ξ растет, но при некоторой температуре достигает размера поры и не может его превысить. Эта температура является точкой перехода от ВТФ зависимости к Аррениусовой ($T_{\text{ВТФ-Аррениус}}$), в которой кооперативный процесс релаксации сменяется локальным.

Температуры перехода зависимости от ВТФ к Аррениусовой $T_{\text{ВТФ-Аррениус}}$ составили: -80°C для мембран PEMEAS; -67°C для PEMEAS.VAC; и -50°C для ПБИ-О-ФТ. Параметры уравнений ВТФ и Аррениуса, описывающих зависимости $f_{\text{max, tg}\delta}(T)$ и $\sigma_{\text{dc}}(T)$ для исследованных образцов мембран на основе ПБИ, отражены в табл. 2.

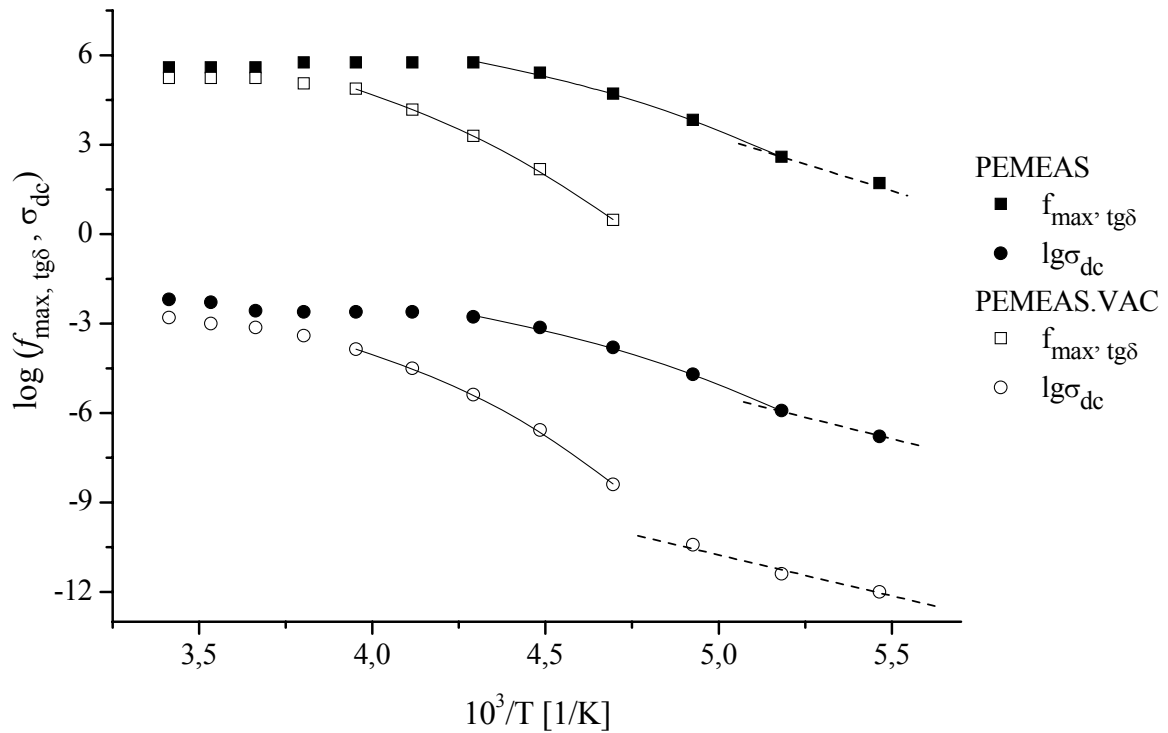


Рис. 10 Аррениусовские зависимости для пиков $\text{tg}\delta(f)$ и величин проводимости в области плато σ_{dc} для PEMEAS и PEMEAS.VAC. Сплошными линиями показаны расчетные зависимости согласно ур. ВТФ (2), пунктирными – согласно ур. Аррениуса.

Таблица 2 Параметры уравнений ВТФ и Аррениуса, описывающих зависимости $f_{\max, \text{tg}\delta}(T)$ и $\sigma_{\text{dc}}(T)$ для исследованных образцов мембран на основе ПБИ.

Образец	по данным $f_{\max, \text{tg}\delta}$				по данным $\sigma_{\text{dc}}(T)$			
	$\lg f_0$	A	$T_0 [^\circ\text{C}]$	W [эВ]	$\lg\sigma_0$	A	$T_0 [^\circ\text{C}]$	W [эВ]
PEMEAS	9,2	638	-122	0,25	0,5	612	-121	0,25
PEMEAS.VAC	10,1	1070	-109	-	1,5	1117	-111	0,25
ПБИ-О-ФТ	8,25	502	-95	0,2	-0.17	490	-94	0,2

На рис. 11 показаны кривые тепловыделения при охлаждении и последующем нагреве для PEMEAS и PEMEAS.VAC. Скорость изменения температуры – 10 град/мин. На кривых охлаждения не наблюдается никаких

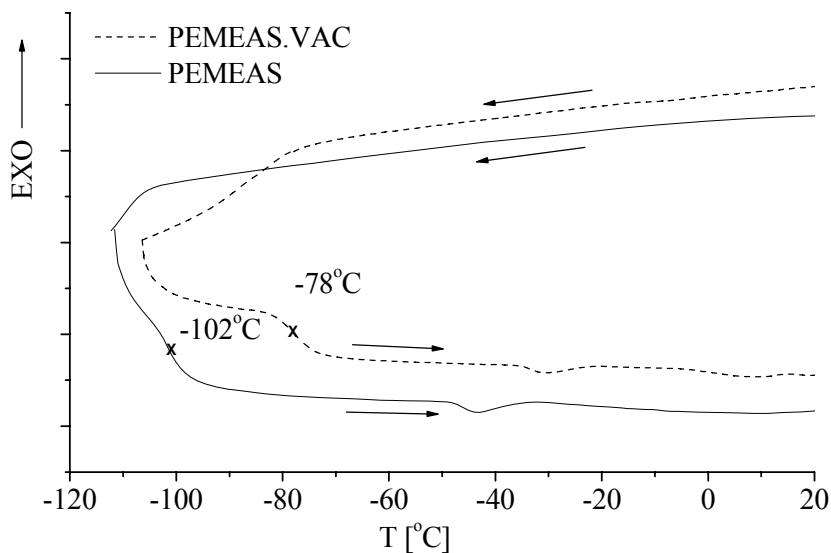


Рис. 11 Кривые тепловыделения при охлаждении и последующем нагреве для образцов PEMEAS и PEMEAS.VAC. Стрелками показано направление изменения температуры.

экзотермических пиков, следовательно, кристаллизации воды не происходит. В низкотемпературной области для обоих образцов наблюдаются ступени, характерные для процесса стеклования. Температуры стеклования T_g , полученные для процесса нагрева, составили -102°C для PEMEAS и -78°C для PEMEAS.VAC. Поскольку ПБИ является в этом диапазоне температур аморфным полимером, то данный процесс относится к системе полимер/раствор ФК. Полученные значения T_g на 20 градусов ниже, чем величины $T_{\text{ВТФ-Арениус}}$, определенные методом диэлектрической спектроскопии, что связано с разницей в режимах нагрева.

Слабые эндотермические пики на кривых тепловыделения (рис. 11) в районе -40°C , по-видимому, связаны с плавлением раствора ФК на поверхности мембраны: такие же аномалии наблюдались при нагреве пустых

тиглей после удаления из них мембраны. В этом же диапазоне температур наблюдается anomальное поведение пиков $\text{tg}\delta(f)$.

Одновременно с диэлектрическими спектрами ПБИ изучали спектры импеданса. Годографы $Z''(Z')$ для двух образцов PEMEAS при двух различных температурах показаны на рис. 12. В отличие от мембран Nafion[®],

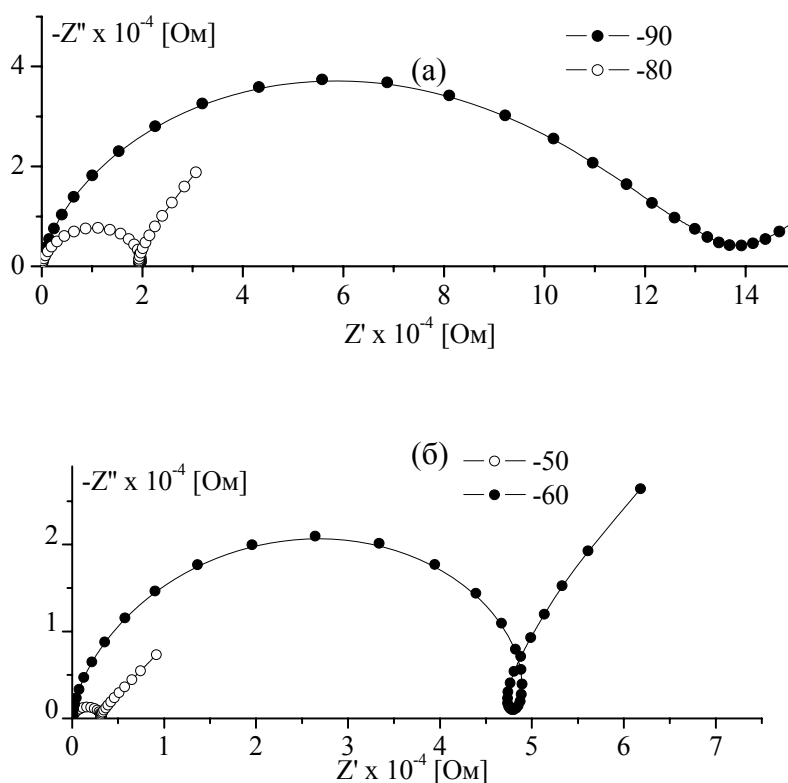


Рис. 12 Диаграммы комплексного импеданса для PEMEAS (а) и PEMEAS.VAC (б) при температурах, указанных на графике.

при этих температурах графики представляют собой одну полуокружность и прямолинейный сегмент. При дальнейшем нагревании полуокружности вырождаются и остаются только прямые линии. Полученные для разных температур зависимости между Z'' , Z' и частотой f аппроксимировали эквивалентной схемой, показанной на рис. 13.

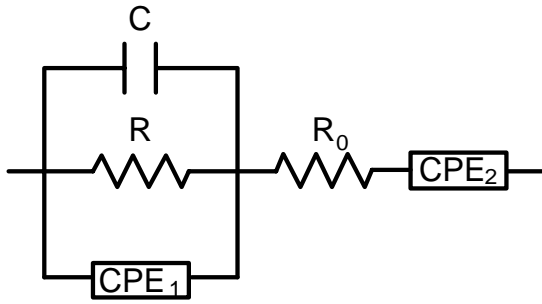


Рис. 13 Эквивалентная схема, используемая для интерпретации спектра мембран РЕМЕАС с рис. 12. Параметры элементов схемы для рис. 12(а), $T = -90^\circ\text{C}$: $R_0 = 16,7$ Ом, $R = 1,4 \cdot 10^5$ Ом, $C = 5,1 \cdot 10^{-11}$ Ф, CPE_1 : $t = 4,5 \cdot 10^{-6}$, $P = 0,6$; CPE_2 : $t = 1,5 \cdot 10^{-8}$, $P = 0,56$.

Температурная зависимость проводимости σ , рассчитанной из сопротивления R , для всех исследованных образцов ПБИ по своему характеру полностью повторяет зависимости на рис. 10. Рассчитанные параметры для уравнения ВТФ составили $\lg \sigma_0 = 0,38$, $A = 620$, $T_0 = -122^\circ\text{C}$ для РЕМЕАС и $\lg \sigma_0 = 0,83$, $A = 870$, $T_0 = -111^\circ\text{C}$ для РЕМЕАС.VАС, $\lg \sigma_0 = -0,17$, $A = 490$, $T_0 = -94^\circ\text{C}$ для ПБИ-О-ФТ. Энергии активации низкотемпературной части кривой составили 0,27 эВ для РЕМЕАС, 0,24 эВ для РЕМЕАС.VАС и 0,2 для ПБИ-О-ФТ. Полученные значения хорошо согласуются с данными, приведенными в табл. 2. Это означает, что перенос заряда и его релаксация осуществляется с помощью единого механизма.

Основные результаты и выводы

1. Методами диэлектрической и импедансной спектроскопии проведено экспериментальное исследование низкотемпературных диэлектрических и проводящих свойств мембран Nafion® и пленок на основе ПБИ разных производителей в интервале частот $10^{-1} \div 10^7$ Гц при $-100^\circ\text{C} \div 20^\circ\text{C}$.

2. Экспериментально установлено, что протонная проводимость в набухших пленках Nafion® при температурах ниже 0°C проходит по двум прыжковым механизмам – межкластерному и внутрикластерному.

3. Установлено, что вид релаксации мембран ПБИ ниже 0°C определяется процессами стеклования связанной с полимером системы вода/фосфорная кислота.

4. Методом эквивалентных цепей было описано микрофазное расслоение в Nafion® при низких температурах. Различным фазам поставлены в соответствие различные элементы эквивалентной цепи. Величины энергий активации, полученные из диэлектрических спектров, полностью совпадают с энергетическими параметрами, рассчитанными из эквивалентных схем.

5. Методом диэлектрической спектроскопии показано, что в ПБИ не происходит микрофазного расслоения.

Цитируемая литература

1. Kerres J.A. “Development of ionomer membranes for fuel cells” //J. Membr. Sci., 2001. V.185. №1. P.3-27;
2. Moore R.B., Martin C.R. “Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers”// Macromolecules, 1989. V.22. № 9. P.3594-3599;
3. Kawahara M., Morita J., Rikukawa M., Sanui K., Ogata N. “Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte: poly(benzimidazole) complexes with strong acid molecules”// Electrochim. Acta, 2000. V.45. №8-9. P.1395-1398;
4. Wubbenhorst M., van Turnhout J. “Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modeling”// Journal of Non-Crystalline Solids, 2002. V.305. №1-3. P.40–49;
5. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // Advanced Mater., 1990. V.2. №3. P.133-138;
6. Williams G., Thomas D.K. Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical relaxation of materials / Novocontrol Application Note Dielectrics 3. Schaumburg G. (Ed.) – Germany: Novocontrol GmbH, 1998. 29 p.;
7. Tsonos C., Apekis L., Pissis P. “Water sorption and dielectric relaxation spectroscopy studies in hydrated Nafion[®] (-SO₃K) membranes”// J. Mater. Sci., 2000. V.35. №23. P.5957-5965;
8. Faraone A., Liu L., Mou C.Y., Yen C.W., Chen S.H. “Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water”//J. Chem. Phys., 2004. V.121. №22. P.10843-10846;
9. Cervený S., Colmenero J., Alegria A. “Dynamics of confined water in different environments”// Eur. Phys. J. Special Topics, 2007. V.141. P.49-52.

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Насимова И.Р., Бурмистров С.Е. «Диэлектрическая спектроскопия композитов полимер-краситель»// 10-я Международная конференция «Диэлектрики-2004», г. Санкт-Петербург, 23-26 мая 2004 г. Тезисы докладов, с.113;
2. Бурмистров С.Е. «Диэлектрическая спектроскопия протонпроводящих материалов» // VIII Конференция студентов и аспирантов учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок, г. Солнечногорск, сентябрь 2004 г. Сборник тезисов, с. 11;
3. Burmistrov S., Malyshkina I., Gavrilova N. “Dielectric spectroscopy of sulfonated polytetrafluoroethylene in swollen state”// European Polymer Congress, Moscow, 27 June – 1 July 2005. Ref. 2492;
4. Малышкина И.А., Бурмистров С.Е., Гаврилова Н.Д. “Диэлектрическая спектроскопия сульфированного политетрафторэтилена в набухшем состоянии”// Высокомолек. соед., сер. Б. 2005 г. Т.47. № 8. С. 1563-1568;
5. Малышкина И.А., Бурмистров С.Е. “Диэлектрические спектры и эффекты проводимости в сульфированном политетрафторэтилене (Nafion) в ненабухшем состоянии”// Вестник МГУ. Сер. 3. Физика и Астрономия, 2006 г. № 2. С. 54-57;
6. Бурмистров С.Е., Малышкина И.А. «Импедансная спектроскопия сульфированного политетрафторэтилена в набухшем состоянии» // Высокомолек. соед., сер. А. 2007г. Т.49. №8. С.1596-1600;
7. Burmistrov S.E., Malyshkina I.A. “Impedance spectroscopy of H₃PO₄-blended polybenzimidazole”// Workshop “Meeting the challenges of the 21st century – novel applications of broadband dielectric spectroscopy”, Suzdal, Russia, 22-26 July 2007. Abstracts CD, P09.

Заказ №
Тираж 100 экз.
Типография «название типографии»
ИНН
Индекс, адрес
Телефон
www.printtop.ru