

УДК 537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭФФЕКТЫ ПРОВОДИМОСТИ В СУЛЬФИРОВАННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ (NAFION) В НЕНАБУХШЕМ СОСТОЯНИИ

И. А. Малышкина, С. Е. Бурмистров

(кафедра физики полимеров и кристаллов)

E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

Методом диэлектрической спектроскопии исследованы протонпроводящие полимеры на основе сульфированного политетрафторэтилена (Nafion). Экспериментально получены диэлектрические спектры в диапазоне частот 20 Гц–20 кГц при температурах 20–180°C. Установлено, что данные хорошо объясняются моделью, согласно которой в ненабухших мембранах Nafion вода находится в виде проводящих включений или кластеров. Показано, что при повышении температуры протоны приобретают возможность транспорта на дальние расстояния и их траектории распрямляются, тогда как при низких температурах движения протонов ограничены размерами кластера.

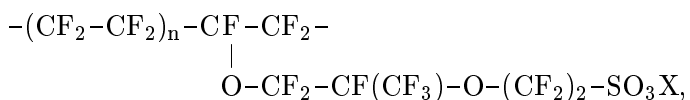
### Введение

Топливные элементы (ТЭ) в последнее время привлекают все большее внимание в качестве альтернативы аккумуляторам в мобильных устройствах и даже в автомобилях: в отличие от аккумуляторных батарей (которые являются вторичными источниками энергии) они не требуют перезарядки. ТЭ относятся к химическим источникам энергии, в которых энергия химических реакций непосредственно преобразуется в электрический ток. Интересным является тот факт, что по своему устройству и принципу действия топливные элементы аналогичны биологической клетке, которая, по сути, представляет собой миниатюрный водородно-кислородный топливный элемент.

Основной частью ТЭ является электролит — проводник ионов, например твердые полимерные электролиты (ТПЭ), используемые в ТЭ, в частности, в виде мембран [1]. ТПЭ — это полимеры, имеющие в своем составе функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает ионную проводимость. Основным требованием к мембране является высокая ионная проводимость, так как именно от этого показателя зависит эффективность работы устройства.

Наиболее широко применяются ТПЭ на основе сульфированного политетрафторэтилена (Nafion). Подобные полиэлектролитные мембраны обладают высокой протонной проводимостью, характеризуются хорошими термическими, химическими и механическими свойствами, которые необходимы для промышленного применения.

Общая формула полиэлектролитных мембран Nafion имеет следующий вид:



где X = F, H, Na или K.

Как видно из структурной формулы, их основу составляет тетрафторэтилен. Сегменты этого мономера в основной цепи способствуют кристаллизации, тогда как боковые цепи препятствуют этому. Данные метода малоуглового рентгеновского рассеяния показали, что в структуре образуются богатые ионами области, или «кластеры», включенные в кристаллическую перфторуглеродную матрицу [2, 3]. Предполагается, что кластеры в силу своей кулоновской природы действуют как «электростатические» сшивки [4], что приводит к хорошей термической и химической стабильности перфторсульфонатных полимеров. Кислотная и солевая формы являются гидрофильными, так что абсорбированная вода, проникающая в мембрану, собирается в гидрофильных ионных областях [1, 5]. Таким образом, предполагается, что мембрана имеет обратную мицеллообразную структуру (капли воды окружены полимерной матрицей с ионными группами на границе полимер-вода) [2].

Солевые формы мембран Nafion интенсивно изучаются различными методами. Например, в работе [6] механическим и диэлектрическим методами были рассмотрены набухшие перфторсульфонатные полимеры в калиевой форме. Были обнаружены релаксационные процессы  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , из которых только  $\beta$ -релаксация подвержена влиянию абсорбированной влаги. Исследования этих же мембран с помощью метода токов термодеполяризации [7] показали, что дипольная  $\beta$ -релаксация отвечает вращению комплексов  $(SO_3^-)$ -группа-вода на концах боковых цепей. Также была обнаружена межфазная поляризация в гидратированных ионных областях, которая связана с проводимостью по постоянному току.

В отличие от солевых форм Nafion, кислотные формы этих мембран еще недостаточно изучены,

особенно при высоких температурах, когда ожидается сильный рост электропроводности. Поэтому в настоящей работе с помощью метода диэлектрической спектроскопии были исследованы мембраны Nafion с концевыми группами  $\text{SO}_3\text{H}$ . Данный метод позволяет изучить поведение подвижных заряженных частиц, определить механизмы проводимости [8, 9] и исследовать влияние температуры, влажности и времени на активность носителей заряда. Также он позволяет изучить состояние воды в полимере и ее влияние на характер и величину проводимости [10].

**Эксперимент**

Объектами исследований в настоящей работе были мембраны Nafion 115 (на 1 моль  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп приходится 1150 г вещества). Образцы представляли собой прозрачную пленку толщиной 0.14 мм. Для измерений использовали мембраны, которые хранились при обычных условиях (без дополнительного увлажнения).

Исследования были проведены методом диэлектрической спектроскопии в интервале частот  $f = 20$  Гц–20 кГц при температурах 20–180 °С при помощи моста переменного тока Р 551, скомбинированного со звуковым генератором сигналов ГЗ-34. Система стабилизации температуры поддерживала необходимую температуру с высокой точностью (порядка 0.01 К), что достигалось наличием в установке мостовой схемы. Заданная температура поддерживалась в течение всего цикла измерения частотных зависимостей.

Все измерения осуществляли в герметично закрытой камере объемом 100 см<sup>3</sup>.

**Результаты и обсуждение**

На рис. 1 для ряда температур приведены спектры действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  мембран Nafion в ненабухшем состоянии. Высокий уровень значений  $\epsilon'$  наряду с их сильным возрастанием к низким частотам свидетельствует о наличии эффектов, связанных с проводимостью. Вероятнее всего, это межфазная поляризация (поляризация пространственного заряда), связанная с проводимостью через включения связанной воды, которую мембрана содержит при нормальных условиях. С увеличением температуры величина  $\epsilon'$  возрастает, что вызвано увеличением подвижности протонов и как следствие увеличением их количества на межфазных границах, что и вызывает рост поляризации.

На рис. 2 приведены спектры мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  для Nafion при различных температурах. Возрастание  $\epsilon''$  к низким частотам также является результатом влияния эффектов проводимости, вклад которых в диэлектрические потери описывается выражением [11]

$$\epsilon''_{\text{IF}} = A\omega^{-s}, \tag{1}$$

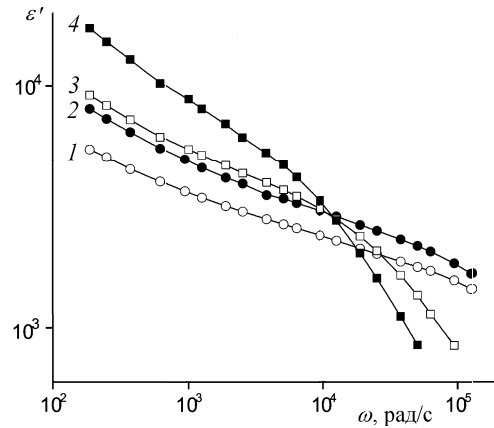


Рис. 1. Зависимости действительной части диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  от круговой частоты  $\omega$  для мембран Nafion в ненабухшем состоянии для температур 37 (1), 43 (2), 74 (3) и 81 °С (4)

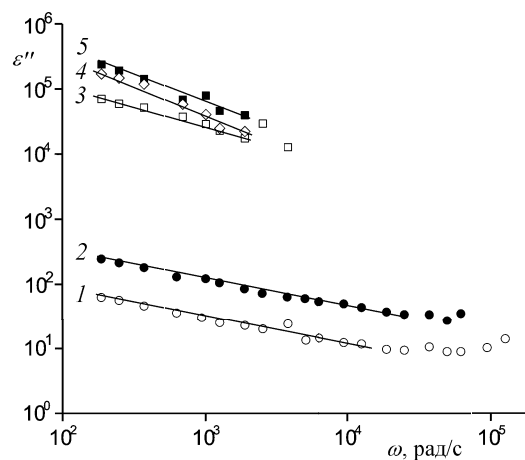


Рис. 2. Зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  от круговой частоты  $\omega$  для мембран Nafion в ненабухшем состоянии для температур 43 (1), 90 (2), 121 (3), 161 (4) и 179 °С (5)

где  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота,  $A$  и  $s$  — постоянные, причем  $0 \leq s \leq 1$ . Параметр  $s$  является мерой взаимопересечения проводящих путей. В случае наличия только проводимости по постоянному току  $s$  принимает значение 1 и соответствует дрейфу зарядов сквозь образец. Величина  $s = 0.5$  соответствует извилистым проводящим путям, когда доминирует диффузия носителей заряда.

Анализируя спектры на рис. 2 при помощи (1), находим, что величина  $s$  изменяется от температуры, что показано на рис. 3. Из рисунка видно, что до 60 °С происходит незначительное уменьшение значений данного параметра, а в дальнейшем — их значительное возрастание от 0.5 до 0.9. Следовательно, диффузионный характер движения протонов при температурах около 60 °С плавно сменяется на дрейф к 180 °С. Такое поведение можно объяснить тем, что при увеличении температуры увеличивается молекулярная подвижность воды и энергия носителей заряда, вследствие чего все больше носителей заряда имеет возможность перескочить между проводящими включениями, в результате чего протоны

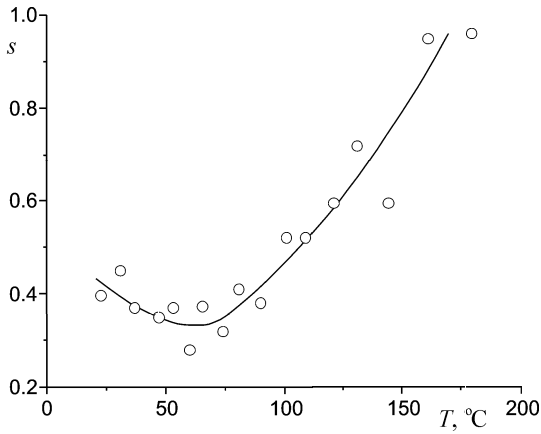


Рис. 3. Температурная зависимость параметра  $s$  из (1) для мембран NaFion в ненабухшем состоянии

«путешествуют» на дальние расстояния и их траектории распрямляются.

Дополнительную информацию о характере и свойствах переноса заряда в мембранах можно получить, используя частотные и температурные зависимости проводимости по переменному току  $\sigma$ . Ее величина связана с диэлектрическими потерями и рассчитывается по формуле

$$\sigma = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Рассмотрим модель вещества, подразумевающую наличие проводящих включений в непроводящем диэлектрике. В мембране NaFion такими проводящими включениями являются кластеры воды. Пусть  $D_p$  — средняя амплитуда смещения протонов внутри кластера,  $\rho_v$  — объемная концентрация кластеров,  $q_m$  — мобильный заряд кластера, т.е. суммарный заряд частиц одного кластера, которые могут перемещаться под действием электрического поля. Тогда частотную зависимость проводимости, определяемой как отношение плотности тока  $j$  к электрическому полю  $E$ , можно описать следующей формулой:

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{f \rho_v D_p q_m}{E} \sim \omega D_p. \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что если количество мобильного заряда  $q_m$  и концентрация кластеров  $\rho_v$  не зависят от частоты, то проводимость пропорциональна произведению  $\omega D_p$ .

На рис. 4, а приведены зависимости проводимости  $\sigma$  от круговой частоты для нескольких значений температуры. Прямолинейные сегменты указывают на существование степенной зависимости  $\sigma(\omega) \sim \omega^k$ . Учитывая формулу (3), получаем, что  $D_p \sim \omega^{k-1}$ .

Поскольку имеется соотношение между проводимостью и мнимой частью диэлектрической проницаемости (2), можно установить связь коэффициентов  $s$  и  $k$ :  $\sigma(\omega) \sim \omega^k \sim \varepsilon'' \omega \sim \omega^{s+1}$ , т.е.  $k = s + 1$ , что подтверждается экспериментом.

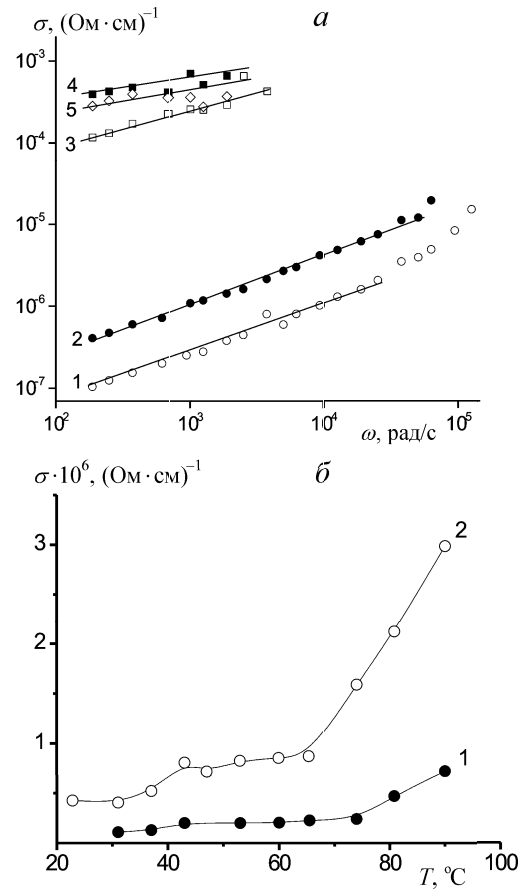


Рис. 4. (а) Зависимости проводимости  $\sigma$  от круговой частоты  $\omega$  для мембран NaFion в ненабухшем состоянии для температур 43 (1), 90 (2), 121 (3), 161 (4) и 179°C (5); (б) температурные зависимости проводимости  $\sigma$  для двух частот приложенного электрического поля:  $f = 10^2$  (1) и  $10^3$  Гц (2)

Итак, коэффициент  $k$  имеет такую же температурную зависимость, что и  $s$  (см. рис. 3). Рассмотрим две области температур — ниже и выше 60°C.

При 22°C  $\sigma \sim \omega^{0.6}$ ,  $D_p \sim \omega^{-0.4} \sim t^{0.4}$ , т.е. расстояние, на которое успевает сместиться заряд, не пропорционально времени приложения электрического поля. Следовательно, движение протона по образцу ограничено и не все протоны, подходящие к границе кластера, имеют возможность перейти ее и попасть в соседний кластер.

При 179°C  $\sigma \sim \omega^{0.1}$ , т.е.  $D_p \sim \omega^{-0.9} \sim t^{0.9}$ , т.е. расстояние, на которое успевает сместиться заряд, пропорционально времени приложения электрического поля. Очевидно, что если расстояние, пройденное частицей, пропорционально времени приложения силы, то эта частица имеет возможность беспрепятственно двигаться по образцу, откуда следует, что при  $T = 179^\circ\text{C}$  движение протонов не ограничивается проводящими включениями, даже если образец сухой.

На рис. 4, б показаны температурные зависимости проводимости  $\sigma$  в области 60°C для двух частот  $f = 10^2$  и  $10^3$  Гц. Из рисунка видно, что именно в районе этой температуры начинается сильный рост проводимости. Таким образом, при этой темпера-

туре наблюдается не только изменение характера транспорта протонов, но и величины проводимости, что может свидетельствовать о каком-то изменении структуры мембраны. Возможно, происходит изменение структуры связанной воды. Однако это предположение нуждается в проверке альтернативными методами.

### Заключение

В результате исследований протонпроводящих мембран на основе сульфированного политетрафторэтилена (Nafion) в ненабухшем состоянии методом диэлектрической спектроскопии в интервале частот 20 Гц–20 кГц и температур 20–180°C было установлено, что основной вклад в диэлектрический спектр вносят эффекты, связанные с проводимостью. Экспериментальные данные хорошо объясняются моделью, согласно которой в ненабухших мембранах Nafion вода находится в виде проводящих включений или кластеров. Было обнаружено, что диффузионный характер движения протонов при температурах около 60°C плавно сменяется на дрейф при более высоких температурах. Исследования спектров проводимости показали, что при температурах выше 60°C протоны приобретают возможность транспорта на дальние расстояния и их траектории распрямляются, тогда как при низких температурах движения протонов ограничены размерами кластера.

### Литература

1. Тимонов А.М. // Соросовский образовательный журнал. 2000. **6**, № 8. С. 69.
2. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. 1981. **19**, N 11. P. 1687.
3. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1989. **22**, N 9. P. 3594.
4. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. **23**, N 18. P. 4098.
5. Mauritz K.A., Gray C. // Macromolecules. 1983. **16**, N 8. P. 1279.
6. Yeo S.C., Eisenberg A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. **21**, N 4. P. 875.
7. Tsonos C., Aprekis L., Pissis P. // J. Mater. Sci. 1998. **33**, N 8. P. 2221.
8. Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Малышкина И.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед., сер. Б. 2003. **45**, № 12. С. 2113.
9. Малышкина И.А., Махаева Е.Е., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед., сер. А. 2000. **42**, № 3. С. 482.
10. Pissis P., Kyritsis A., Gallego Ferrer G. et al. // Subsurface Sensing Technologies and Applications. 2000. **1**, N 4. P. 417.
11. Mauritz K.A., Fu R.-M. // Macromolecules. 1988. **21**, N 5. P. 1324.

Поступила в редакцию  
26.01.05