

М.М. Жигайло¹, І.Ю. Євчук¹, О.І. Демчина¹, В.В. Кочубей², О.І. Макота²

Зшиті композитні протонопровідні мембрани

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Лутвиненка НАН України, вул. Наукова 3а, 79053 Львів, Україна, zhyhailo.mariia@gmail.com
² Національний університет «Львівська політехніка», Львів, Україна

Із використанням методу УФ-затвердіння шляхом вільно-радикальної фотоініційованої кополімеризації суміші мономерів було проведено синтез протонопровідних полімерних матеріалів на основі акрилових мономерів: 2-акриламід-2-метилпропансульфокислоти (AMPS), акрилової кислоти (AA) та акрилонітрилу (AN), які були зшиті різною кількістю зшивача *N,N'*-метилен(біс)акриламід (MBA), та гібридної неорганічно/полімерної мембрани такого ж складу з додаванням золь-гель системи (SGS) на основі 3-метакрилоксипропілтриметоксисилану (МАРТМС) та тетраетоксисилану (ТЕОС). Досліджено морфологічні, механічні та термічні властивості, протонну провідність та водопоглинання отриманих матеріалів. Встановлено, що протонна провідність і водопоглинання залежать від ступеня зшивання синтезованих матеріалів. Значення протонної провідності гібридної мембрани було достатньо високим, досягаючи $3,46 \times 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Ключові слова: 2-акриламід-2-метилпропансульфонова кислота, УФ-затвердіння, золь-гель система, протонопровідна мембрана, паливний елемент.

Подано до редакції 21.09.2021; прийнято до друку 11.12.2021.

Вступ

У даний час спостерігається тенденція пошуку нових методів виробництва енергії у зв'язку із зменшенням доступності традиційних невідновлюваних енергетичних ресурсів. Альтернативою можуть стати паливні елементи – електрохімічні енергетичні пристрої, що використовують енергію хімічних реакцій між паливом та окиснювачем [1-3]. Основними компонентами паливного елемента є анод, катод та електроліт.

Серед різних типів паливних елементів паливні елементи з полімерною електролітною мембраною (РЕМФС) мають багато переваг, а саме: відносно низька робоча температура, тривалий термін служби, низька вартість та можливість швидкого запуску. Основним компонентом РЕМФС є полімерна електролітна мембрана (ПЕМ), яка знаходиться між електродами.

Високопродуктивний матеріал для мембрани є викликом для дослідників, оскільки ефективна робота РЕМФС пов'язана з ефективністю ПЕМ. ПЕМ повинні відповідати вимогам високої протонної провідності, електричної ізоляції, непроникності для палива та окиснювача поряд з термічною та хімічною стабільністю.

Протонопровідні мембрани – це полімери, що містять фіксовані іонні групи, найчастіше сульфогрупи. При контакті з водою відбувається дисоціація іонних груп, в результаті чого протони у вигляді іонів гідронію H_3O^+ рухаються від анода до катода.

Останнім часом інтенсивно розробляються гібридні неорганічно / полімерні мембрани як альтернатива протонопровідним полімерним мембранам, оскільки вони забезпечують унікальне поєднання властивостей органічних та неорганічних компонентів, що відповідає необхідним цілям. Як правило, композитні мембрани мають менший кросвер метанолу, що робить їх придатними для

використання у прямих метанольних паливних елементах (DMFC). Найбільш популярними неорганічними / органічними протонопровідними мембранами є мембрани на основі Nafion, заповнені неорганічними наночастинками. Одночасно розробляються і досліджуються багато альтернативних типів протонопровідних матеріалів [4-7]. Більшість неорганічних / органічних гібридних матеріалів, про які повідомляється в літературі, одержують шляхом термічної полімеризації, або ж гібридні матеріали можуть бути отримані шляхом затвердіння під дією УФ-опромінення.

Основною метою даної роботи є розробка нових неорганічних / органічних гібридних мембран, отриманих УФ-затвердінням, на основі акрилових мономерів (2-акриламід-2-метилпропанової сульфокислоти (AMPS), акрилової кислоти (AA), акрилонітрилу (AN)) і наночастинок кремнезему, утворених у золь-гель процесі. У композиті мономери AMPS та AA діють як протонопровідні фрагменти, тоді як кремнезем, утворений із доданої золь-гель системи, забезпечує структурну стійкість та жорсткість, що, у свою чергу, має зменшити проникність метанолу. AMPS був вибраний нами, оскільки він відомий як гідрофільний мономер, що містить функційну групу сульфаної кислоти та неіоногенну амідну групу [8]. Гомополімер AMPS може утворювати лише гелі, тому для його перетворення у тверду фазу потрібна кополімеризація або інтенсивне зшивання. AMPS можна легко кополімеризувати з акрилонітрилом (AN), гідрофобним функційним мономером. Також ми використали акрилову кислоту завдяки здатності цього гідрофільного мономера добре поєднуватися з AMPS. Система була зшита N,N'-метилен(біс)акриламідом.

Утворення наночастинок кремнезему відбувалось в результаті золь-гель процесу. Це найбільш часто використовуваний метод одержання неорганічних / органічних гібридних матеріалів, який включає ряд реакцій гідролізу та конденсації алкоксисиланових прекурсорів.

Для полімеризації системи використовувалася фотополімеризація, оскільки це високошвидкісна, екологічно чиста техніка. Субстрат при цьому не потрібно нагрівати, як при традиційному термічному затвердінні, отже, економиться енергія [9].

I. Матеріали та методи

Реактиви: акрилонітрил (AN), 2-акриламід-2-метилпропансульфокислота (AMPS), акрилова кислота (AA), N,N'-метилен(біс)акриламід (MBA), 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан (MPTMS),

тетраетоксисилан (TEOS) та фотоініціатор 2,2-диметокси-1,2-дифенілетан-1-он (PhI) були придбані у компанії Sigma-Aldrich. Воду Milli-Q®, абсолютний етанол використовували як розчинники, а фосфорну кислоту (85 %) як каталізатор золь-гель реакції. Усі хімікати використовували без додаткової очистки.

Приготування полімеризаційних сумішей та золь-гель систем на основі TEOS та MPTMS проводилося згідно з процедурами, описаними у [10]. Склад вихідних композицій для полімеризації наведений у таблиці 1.

УФ-затвердіння проводилося за допомогою приладу BIO-LINK® (BLX-365, Witec AG, Швейцарія), яку оснащеного 5 УФ-лампами (8 Вт, вихід 0,8 Вт). Приготовлені розчини поміщали у скляні форми та піддавали УФ-випромінюванню (365 нм) протягом 85 хв. Отримані мембрани промивали водою для видалення непрореагованих сполук. Після цього зразки висушували в печі при температурі 50°C до постійної маси.

Дослідження морфології мембран проводили методом сканувальної електронної мікроскопії (SEM) із застосуванням приладу NEON 40 FIB-SEM (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Німеччина) за допомогою детектора вторинних електронів. Перед вимірюванням мембрани були розламані у рідкому азоті. Для зменшення заряду в електронному пучку та візуалізації поперечного перерізу усі мембрани були покриті шаром вуглецю товщиною ≈20 нм.

Водопоглинання мембран визначали гравіметрично. Підготовлені зразки сушили при 50°C до досягнення постійної маси. Потім їх зважували і поміщали у водний розчин на 24 год. Після вилучення з води зразки промакали фільтрувальним папером для видалення крапель води та зважували. Водопоглинання розраховували на основі 5 незалежних вимірювань за допомогою рівняння:

$$WU(\%) = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100\%$$

де m_{dry} and m_{wet} – маси сухого і вологого зразків відповідно.

Механічні властивості мембран були проаналізовані за допомогою методу стандартного випробування на розтяг із використанням Zwick Tensile Tester з оптичним вимірюванням деформації за допомогою екстензометра Messphysik. Модуль Юнга (Et), а також напруження (δ_B) і видовження при розриві (ϵ_B) визначали при швидкості руху хрестовини 1 мм хв⁻¹. Мембрани штампували у спеціальній формі у вигляді собачої кістки для механічних випробувань. Зразки мембран мали

Таблиця 1

Вихідні композиції для синтезу мембран.

Зразок	AN (ваг. %)	AMPS (ваг. %)	AA (ваг. %)	MBA (ваг. %)	PhI (ваг. %)	SGS (ваг. %)
PA-1	60	25	15	1	2	–
PA-2	60	25	15	2	2	–
PA-3	60	25	15	3	2	–
PA-3/SGS	60	25	15	3	2	20

довжину 0,12 мм і поперечний перетин $0,13 \pm 0,02$ мм \times $1,67 \pm 0,12$ мм. Перед випробуванням мембрани витримували при кімнатній температурі та відносній вологості повітря (RH) 50 % протягом 24 год.

Термогравіметричний аналіз проводили за допомогою Derivatograph Q-1500D (Paulik-Paulik-Erdey) в діапазоні температур 20-800°C зі швидкістю нагріву 5°C хв.⁻¹ в атмосфері повітря.

Протонну провідність мембран вимірювали в камері з регулюванням температури і вологості за допомогою чотириточкового зонда (FuMaTech GmbH, Німеччина). Провідність мембрани в площині було розраховано на основі геометрії комірки та опору мембрани:

$$\sigma = \frac{l}{w \times d \times R}$$

де l - відстань між електродами (1 см), w - ширина (1,5 см), d - товщина зразка, R - вимірний опір. Опір мембрани визначали на частоті, яка давала мінімальний уявний відгук (фазовий кут близький до нуля). Для вимірювання провідності використовувався потенціостат Gamry Reference 600, який працював у діапазоні частот від 1 Гц до 100 кГц. Відносну вологість (RH) у відсіку для зразків розраховували на основі тиску насиченої водяної пари у відділенні для води та у відсіку для зразків за встановленої температури та тиску навколишнього середовища (1013 гПа):

$$RH = \frac{SWVP_{T_s}}{SWVP_{T_w}} \times 100\%$$

де $SWVP_{T_s}$ - тиск насиченої водяної пари у відсіку для зразків при температурі зразка та $SWVP_{T_w}$ - тиск насиченої водяної пари у відсіку для води при температурі води. Усі зразки замочували у 0,1 М водному розчині HCl протягом 2 год при кімнатній температурі перед вимірюваннями.

II. Результати і обговорення

Серію полімерних мембран синтезували з різним вмістом зшивача (1-3 мас. %) (Табл. 1). Синтез полімерних мембран здійснювали шляхом фотоініційованої радикальної полімеризації акрилових мономерів AN, AMPS та AA під дією УФ-опромінення у присутності фотоініціатора. В результаті утворився статистичний кополімер полі(AN-ко-AMPS-ко-AA). Зшивач N,N'-метилен(біс)акриламід (MBA) забезпечує тривимірну структуру мембрани.

Ця реакція схематично показана на рис. 1.

У випадку гібридних неорган / полімерних мембран перед процесом полімеризації до суміші мономерів додавали розчин золь-гель прекурсорів – TEOS та МАРТМС. Одночасно з полімеризацією мономерів алкоксигрупи TEOS і МАРТМС зазнають реакцій гідролізу та конденсації, що дає зшити сітку кремнезему в мембрані. У той же час акриловий фрагмент органічного силану МАРТМС хімічно зв'язується із зростаючим полімерним

ланцюгом, забезпечуючи однорідне змішування двох сіток [11, 12]. Алкоксильні групи МАРТМС приєднуються до гідролізованого TEOS [13]. У результаті утворюється однорідний матеріал, що складається з переплетених взаємопроникних сіток, що містять хімічно зв'язані неорганічні та органічні фрагменти. Крім того, у гібридному матеріалі присутні водневі зв'язки та фізичні взаємодії, тому формуються добре дисперговані наноструктуровані фази [14-16]. Отже, використання золь-гель методу забезпечує включення неорганічної фази в органічну матрицю із сильною взаємодією (ковалентні зв'язки) з метою компатибілізації двох фаз.

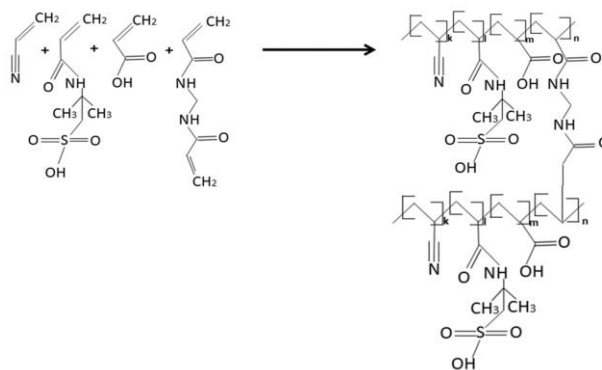


Рис. 1. Схема синтезу мембран.

Морфологія поверхні матеріалів значно впливає на теплові, механічні та протонопровідні властивості мембран. Усі синтезовані мембрани були тонкими (150 мкм), прозорими та демонстрували достатню гнучкість. SEM-зображення різних частин поперечного перетину мембрани полі(AN-ко-AMPS-ко-AA) (рис. 2а) -2г)) вказують на однорідну та компактну морфологію без будь-якого поділу фаз або наявності порожнин. Поперечний переріз гібридної мембрани (рис. 2д), 2е)) підтверджує рівномірний розподіл кремнезему в полімерній матриці. Спостерігається хороша сумісність неорганічних та органічних компонентів.

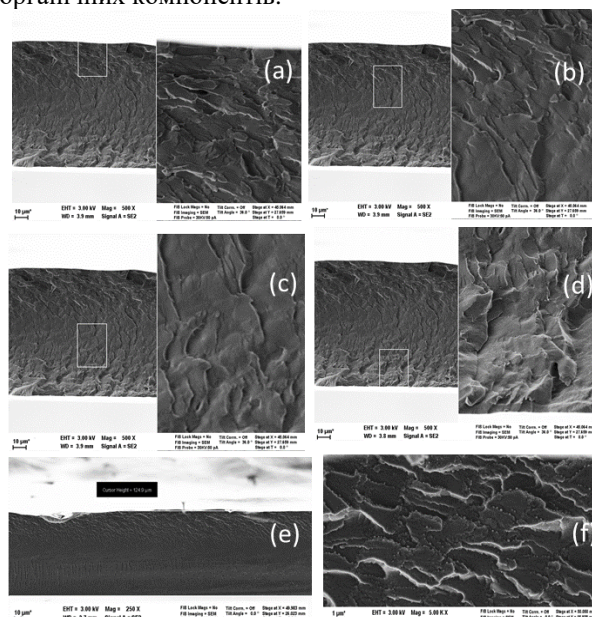


Рис. 2. SEM зображення мембран: PA-3 - а), б), в), г) і PA-3/SGS – д), е).

Водопоглинання є ще однією важливою характеристикою мембран, оскільки наявність молекул води в поліелектролітних мембранах суттєво впливає на гідратовані структури, що утворюються навколо негативно заряджених фіксованих іонів, і на транспорт протонів [17]. У цьому дослідженні водопоглинання мембран представлено на графіку в залежності від кількості доданого зшиваючого агента при трьох різних температурах (рис. 3). Як бачимо, водопоглинання мембран поступово зменшується зі збільшенням вмісту МВА. Наприклад, при кімнатній температурі для мембрани PA-1 значення WU становить ≈ 270 мас. %, тоді як для мембрани PA-3 значення WU становить ≈ 100 мас. %. Ця тенденція має місце при всіх трьох температурах.

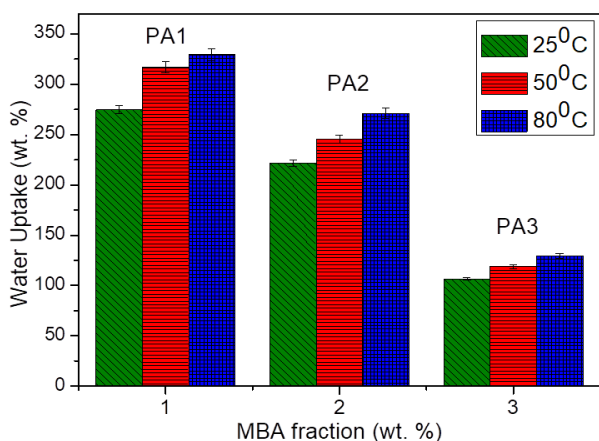


Рис. 3. Сорбційні властивості мембран.

При підвищенні температури водопоглинання зростає: в 1,3, 1,25 і 1,2 рази для мембран PA-1, PA-2 і PA-3, відповідно. Отже, температура набагато менше впливає на водопоглинання порівняно з вмістом зшивача у досліджуваному діапазоні. Однак, слід відзначити, що водопоглинання одержаних мембран надто велике.

З точки зору застосування протонна провідність є основним параметром, що використовується для оцінки ефективності мембрани. Було виявлено, що протонна провідність синтезованих мембран, що працюють при температурі 30°C та відносній вологості 95 %, залежить від вмісту зшиваючого компонента (рис. 4): збільшення вмісту зшиваючого агента сприяє утворенню щільнішої структури, що призводить до зменшення значення протонної провідності. Ця тенденція у поведінці мембран така ж, як і при дослідженні водопоглинання (рис. 3). Виміряні протонні провідності мембран знаходилися в діапазоні $> 10^{-2}$ См·см⁻¹ (рис. 4), що співмірне з комерційними мембранами Nafion 117.

Поведінка провідності композитних мембран у залежності від температури свідчить про наявність двох конкуруючих тенденцій: термічної активації та дегідратації мембрани. Деградація мембран є відомою проблемою мембран Nafion, межа експлуатації цих мембран становить 80 - 90°C. У той же час подальше підвищення ефективності мембранних полімер-електролітних паливних елементів пов'язано з їхньою можливістю

функціонувати в діапазоні середніх температур (100-120°C). Для наших мембран значення протонної провідності є максимальними (20-30 мСм / см) при температурах 30-50°C.

Кремнезем, отриманий із золь-гель систем, впливає у мембрані на покращення утворення шляхів транспортування протонів завдяки адсорбції молекул води. Групи $\equiv\text{SiOH}$, які можуть зв'язувати водень, мають міцні зв'язки з молекулами H₂O. Дисоційований протон із сульфогрупи переміщується до молекули води, зв'язаної із SiOH, утворюючи активований стан H₂O : H + (SiOH + H₂O → SiO⁻ + H⁺: H₂O). Протон з активованого стану H₂O : H⁺ дисоціює з утворенням нового активованого стану з сусіднім H₂O [18]. Таким чином, провідність протонів збільшується внаслідок синергетичного ефекту між гідратованою сульфогрупою та гідратованими частинками кремнезему, що адсорбували молекули води.

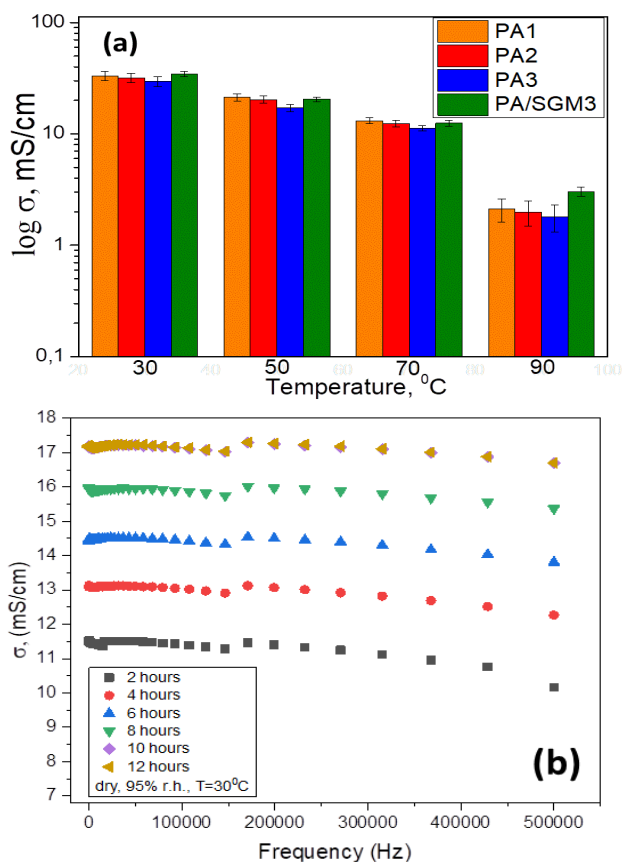


Рис. 4. Характеристики протонної провідності мембран а) залежність σ - t; б) σ для сухої мембрани PA-3 (час рівноваги – 2 год)

Гібридна неорганічна / полімерна мембрана (зразок PA-3/SGS) демонструє більш високі значення протонної провідності порівняно з полімерними мембранами для вищих температур.

Для визначення термостійкості мембран ми провели термогравіметричний аналіз для зразків PA1 та PA2. Криві TGA (рис. 5) показують, що перша втрата ваги в діапазоні температур 20 - 200°C відповідає втраті адсорбованої та зв'язаної води. Наступна втрата ваги між 200°C і 450°C пов'язана з руйнуванням сульфогруп [19]. На цій стадії також

Механічні властивості мембран.

Мембрани	Модуль Юнга, E_t [ГПа]	Напруження при розриві, δ_B [МПа]	Видовження при розриві, ϵ_B [%]
PA-3	$3,34 \pm 0,15$	$28,39 \pm 0,94$	$8,72 \pm 0,84$
PA-3/SGS	$2,71 \pm 0,11$	$17,11 \pm 0,86$	$9,96 \pm 0,96$

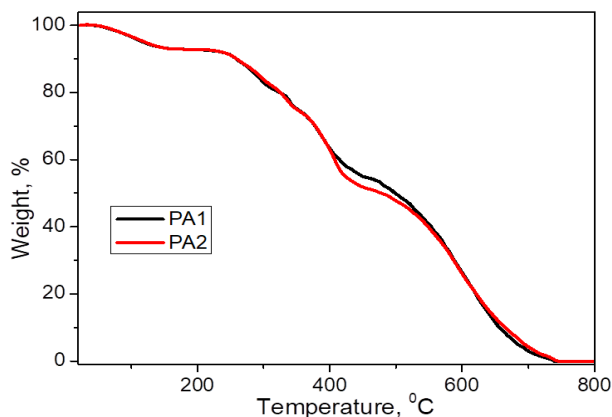


Рис. 5. Термограми мембран PA1 і PA2

відбувається руйнування поперечних зв'язків з подальшим руйнуванням функційних груп. Подальший нагрів до 800°C призводить до повного руйнування мембран.

Виміряні значення механічних властивостей (модуль Юнга (E_t), напруження (δ_B) і видовження при розриві (ϵ_B)) двох наборів мембран, синтезованих із додаванням золь - гель системи та без неї, узагальнено у Табл. 2.

З включенням кремнеземної сітки ми спостерігали незначне зменшення значень модуля пружності та напруження, тоді як значення видовження при розриві (ϵ_B) дещо зросли. Збільшення ϵ_B вказує на збільшення внеску пластичної деформації під час розтягування мембрани, що може бути наслідком відмінностей у

природі та ступені зшивання полімерних та гібридних мембран.

Висновки

За допомогою УФ-опромінення були синтезовані протонопровідні полімерні та гібридні кремнеземно / полімерні матеріали з хорошою протонною провідністю, механічними властивостями та термічною стабільністю. Результати, отримані в цій роботі, виявили суттєвий вплив кількості зшиваючого агента – N,N'-метиле(біс)акриламід – на властивості поліакрилатних мембран. Синтезовані матеріали досягають провідності до $3,46 \times 10^{-2}$ См см⁻¹, що робить їх хорошими кандидатами на застосування як протонобмінні мембрани у паливних елементах.

Жигайло М.М. – провідний інженер;

Євчук І.Ю. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;

Демчина О.І. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник;

Кочубей В.В. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії;

Макота О.І. – доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії.

- [1] J. M. Andújar, F. Segura, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, 9 (2009) <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.03.015>.
- [2] L. Fan, Z. Tu, S. H. Chan, *Energy Reports* 7, (2021) <https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.08.003>.
- [3] M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce and et. al., *Science of The Total Environment* 752, 15 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- [4] N. Esmaili, E. MacA. Gray, C. J. Webb, *Chem Phys Chem* 20, 16 (2019) <https://doi.org/10.1002/cphc.201900191>.
- [5] L. Ahmadian-Alam, M. Kheirmand, H. Mahdavi, *Chemical Engineering Journal* 284, (2016) <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.048>.
- [6] H. Pei, L. Hong, J. Y. Lee, *Journal of Power Sources* 160, 2, (2006) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.028>.
- [7] Y.P. Ying, S.K. Kamarudin, M.S. Masdar, *International Journal of Hydrogen Energy* 43, 33 (2018) <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.171>.
- [8] H. Kim, G. P. Marks, C. Piedrahita, *Search Rad Tech* (2010) (Proceedings URL: <http://www.radtech.org/proceedings/2010/papers/1430.pdf>).
- [9] M. Sangermano, *Pure and Applied Chemistry* 84, 10 (2012) <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-12-04-11>.
- [10] M.M. Zhyhailo, I.Yu. Yevchuk, *Journal of Chemistry and Technologies* 29, 1 (2021) <https://doi.org/10.15421/082109>.
- [11] J. Jang, H. Park, *Journal of Applied Polymer Science* Volume 83, 8 (2002) <https://doi.org/10.1002/app.10116>.

- [12] U. L. Stangar, A. Sassi, A. Venzo and et. al., Journal of Sol-Gel Science and Technology 49, 3 (2009) <https://doi.org/10.1007/s10971-008-1882-1>.
- [13] H. Yahyaei, M. Mohseni, S. Bastani, Journal of Sol-Gel Science and Technology 59, 1 (2011) <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2466-z>.
- [14] S.-L. Huang, W.-K. Chin, W.P. Yang, Polymer 46, 6 (2005) <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.12.052>.
- [15] R. Joseph, S. Zhang, W.T. Ford, Macromolecules 29, 4 (1996) <https://doi.org/10.1021/ma951111z1305>.
- [16] G.P. Habsuda, Y.B. Simon, D.G. Cheng and et. al., Polymer 43, 15 (2002) [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00209-4). 4123.
- [17] T.L. Kalapos, B. Decker, H.A. Every and et. al., Journal of Power Sources 172, 1 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.082>.
- [18] M. Nogami, R. Nagao, C. Wong, Journal Phys. Chem. B, 102, (1998) <https://doi.org/10.1021/jp981059j>.
- [19] M.M. Zhyhailo, O.I. Demchyna, I.Yu. Yevchuk and et. al., Issues of Chemistry and Chemical Technology 5, (2019) <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-126-5-34-41>.

М.М. Zhyhailo¹, I.Yu. Yevchuk¹, O.I. Demchyna¹, V.V. Kochubei², O.I. Makota²

Cross-linked composite proton conductive membranes

¹Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, 3a Naukova Str., 79053 Lviv, Ukraine, zhyhailo.mariia@gmail.com

²Lviv National Polytechnic University, Lviv, Ukraine

Using UV-curing technique the proton conductive polymer materials based on acrylic monomers: 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA) and acrylonitrile (AN), cross-linked by varying amounts of *N,N'*-methylene(bis)acrylamide (MBA), and the hybrid polymer/inorganic membrane of the same content with addition of sol-gel system (SGS) based on 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MAPTMS) and tetraethoxysilane (TEOS) were synthesized. The obtained materials were characterized by analysis of thermal, mechanical and morphological properties. Proton conductivity and water uptake were found to depend on the level of cross-linking of the materials. The value of proton conductivity of the hybrid membrane was sufficiently high reaching $3.46 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$.

Keywords: 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, UV-curing, sol-gel system, proton conductive membrane, fuel cell.