

PACS: 66.30.Hs, 82.35.Cd, 82.45.Gj, 82.45.Wx, 88.30.pd

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка

## ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 12 июля 2019 года

*Выполнены сравнительные исследования импеданса протонпроводящих полимерных пленок на основе поливинилового спирта (ПВС), отличающихся материалом протонного донора. Показано, что лучшими по электропроводности являются пленки, содержащие 20% гранулированного монтмориллонита. Полученные значения удельной проводимости для пленок на основе ПВС в области повышенных температур близки к характеристикам пленок Nafion.*

**Ключевые слова:** протонпроводящие полимерные пленки, поливиниловый спирт, протонная проводимость, импедансная спектроскопия

### Введение

В настоящее время топливные элементы [1] и электролизеры с полимерными мембранами [2] являются фактически единственной реальной основой как водородной, так и метанольной энергетики. Ключевыми элементами топливного элемента являются мембрана, газопроницаемые электроды и катализаторы, которые в собранном виде образуют мембранно-электродный блок. Каждый из этих элементов является предметом целой области исследований, но в данной работе будут рассмотрены только материалы мембран, поскольку они служат не только ключевыми, но и принципиальными компонентами, определяющими саму возможность создания топливных элементов. До сих пор непревзойденной проводимостью, механической и химической стойкостью обладают мембраны типа Nafion. Главные их недостатки – высокая стоимость [3], низкая термостойкость, необходимость контроля увлажнения [4], а также высокая проницаемость, характерная для перфторированных мембран [1].

Актуальность практического применения мембран из протонпроводящих полимерных пленок в альтернативной энергетике стимулировала исследования как в направлении улучшения эксплуатационных свойств пленок типа Nafion и снижения их себестоимости, так и в поиске новых полимерных протонпроводящих материалов с низкой проницаемостью. Среди электролитов, альтернативных патентованным коммерческим пленкам, центральное место занимают мембраны на основе ПВС, отличающегося, как было принято считать, максимально низкой собственной проницаемостью. Число пуб-

ликаций по таким мембранам за последние годы выросло настолько, что их обобщению посвящены отдельные обзоры [5]. ПВС представляет собой органическое основание и поэтому практически лишен водородных ионов, которые могли бы переносить положительный заряд; его собственная катионная проводимость крайне низка. Для достижения высокой катионной проводимости в электролиты на основе ПВС практически всегда вводят протонный донор в виде твердых неорганических или органических кислот, и большинство публикаций в этой области посвящено определению оптимального содержания того или иного донора [5].

Из-за водорастворимости ПВС нуждается в поперечном сшивании, так как работа в составе электрохимической ячейки всегда связана с присутствием воды. Даже в сшитом состоянии ПВС отличается сильным водопоглощением и набуханием, что приводит к ухудшению механических свойств мембраны. Все эти недостатки устранимы, но в итоге электролит превращается в сложный материал, содержащий, помимо ПВС, органический или неорганический наполнитель в виде твердых частиц, органический или неорганический сшивающий агент в матрице, а также зачастую проводящий или непроводящий сополимер, усиливающий водостойкость и механическую прочность мембраны. В некоторых случаях вводятся модификатор ПВС (обычно в виде сульфокислоты), а иногда и пластификатор. Ввиду того, что все эти добавки, в сумме часто превышающие объем матрицы, помимо своего прямого назначения могут существенно увеличивать или уменьшать проводимость и/или проницаемость, актуальными становятся исследования электропроводности этих материалов, влияния на нее температуры, влажности и других физических параметров, что в конечном итоге позволит оптимизировать процесс получения пленок на основе ПВС и повысить их эксплуатационные характеристики.

Помимо изучения электрофизических характеристик перспективных составов для изготовления ПВС-мембран в работе ставилась задача отработки методики импедансных измерений в диапазоне температур 20–80°C.

### Материалы и методика эксперимента

В качестве объекта исследования были выбраны перспективные полимерные пленки на основе ПВС двух составов, отличающихся материалом протонного донора. Первый состав содержал 12% сульфоянтарной кислоты и 20% сульфоциркониевой кислоты, второй – 20% гранулированного монтмориллонита. Подробно методика приготовления и физико-химические свойства используемых пленок описаны ранее в работах [6,7]. Пленки отличались хорошей однородностью, отсутствием пузырьков и имели постоянную толщину по всей рабочей поверхности площадью  $\cong 2.5 \text{ cm}^2$ . Толщина пленки первого состава равнялась 0.23 mm, а пленки второго состава – 0.56 mm.

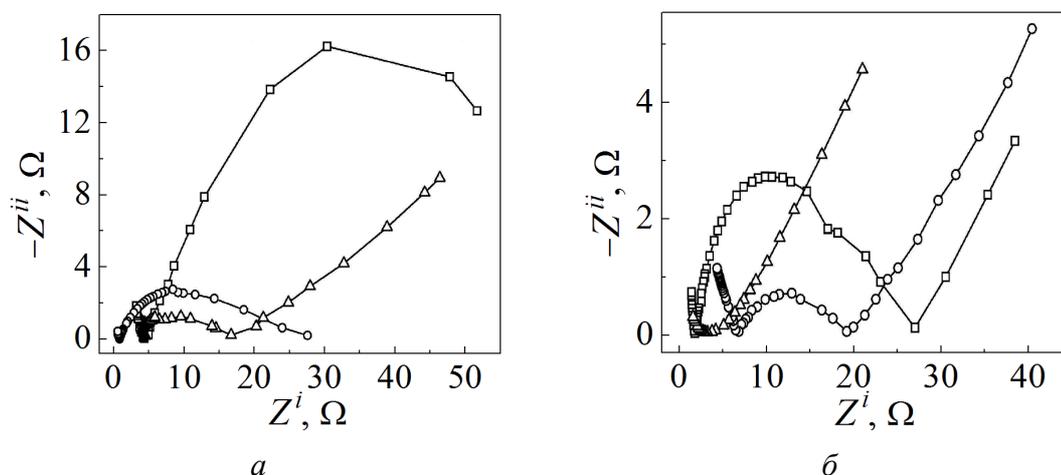
Ионную проводимость полученных тонкопленочных образцов твердых полимерных электролитов исследовали методом импедансной спектроско-

пии в диапазоне частот 0.2 Hz–300 kHz. В экспериментах использовали симметричную ячейку с блокирующими электродами из нержавеющей стали. Измерительная установка состояла из низкочастотного прецизионного генератора сигналов ГЗ-110, измерителя разности фаз Ф2-34 и цифровых приборов для измерения тока и напряжения, подаваемых на образец. Измерительная цепь отличалась низким уровнем шума, высокой стабильностью, что позволяло проводить исследования импеданса образцов при низком уровне сигнала, который не превышал 2 mV.

Температуру на образце в диапазоне 20–80°C поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены годографы импеданса исследуемых пленок первого и второго составов соответственно и их температурные зависимости.



**Рис. 1.** Температурные зависимости годографа импеданса пленок: *a* – ПВС + 12% сульфоянтарной кислоты + 20% сульфациркониевой кислоты, *б* – ПВС + 20% монтмориллонита:  $\square$  – 21°C,  $\circ$  – 30.5°C,  $\Delta$  – 45.5°C

Вид зависимостей  $Z''(Z')$  и их трансформация с ростом температуры позволяют сделать ряд выводов об используемой измерительной ячейке и методике измерений импеданса полимерных пленок. Здесь необходимо указать, что во многих лабораториях, в которых применяется импедансная методика, измерения годографов проводятся, как правило, с помощью специально разработанных автоматизированных приборов. Отсутствие автоматизации во многом компенсируется высокой чувствительностью и низким уровнем шума используемой в настоящей работе установки.

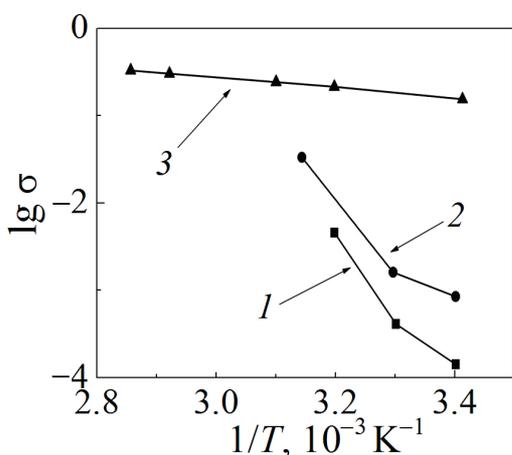
Вид годографов импеданса, представленных на рис. 1, соответствует диаграмме Найквиста для параллельного  $RC$ -контура, за исключением их высокочастотной части [7]. Ток может течь через  $RC$ -контур по обеим ветвям, как емкостной (в виде электромагнитного поля), так и омической (в виде потока заряженных носителей). При высоких частотах реактивное сопротивление

ние конденсатора падает, и практически весь ток течет по емкостной ветви. Все омическое сопротивление цепи в таком случае складывается из чисто омических сопротивлений электродов, проводов и контактов. Обычно его величина составляет несколько Ом и может быть точно идентифицирована по начальной точке полуэллипса (так называемая высокочастотная «отсечка»). Именно эта «отсечка» является целью измерения в большинстве работ, использующих методику импедансной спектроскопии. Задачей исследователей является получение минимального значения объемной составляющей реальной части комплексного сопротивления  $Z$ .

Величина реактивной части комплексного сопротивления отражает тот факт, что измерительная ячейка представляет собой конденсатор.

Из приведенных на рис. 1 годографов следует, что с повышением температуры электроемкость измерительной ячейки растет, что связано с увеличением подвижности носителей тока. Высокая чувствительность установки позволила построить годографы в виде диаграммы Найквиста для области достаточно малых сопротивлений и определить температуру электролитического шунтирования конденсатора.

На рис. 2 показаны зависимости «граничной» части удельной проводимости исследуемых полимерных пленок от обратной температуры, которые показывают рост удельной проводимости с увеличением температуры. Аппроксимация указанных кривых к значению  $Z_{gb} = 0$  позволяет определить температуру, при которой протонпроводящая полимерная пленка начинает вести себя как проводник. Отметим, что представленные на данном рисунке экспериментальные данные для пленок Nafion 115 относятся к «объемной» части удельной электропроводности.



**Рис. 2.** Зависимость граничной составляющей полной проводимости электролита от обратной температуры: 1 – ПВС + 12% сульфоянтарной кислоты + 20% сульфациркониевой кислоты; 2 – ПВС + 20% монтмориллонита; 3 – Nafion 115

Анализ приведенных на рис. 1 годографов свидетельствует также об имеющихся недостатках измерительной ячейки. Во-первых, высокочастотные составляющие годографов (методика отсечки) показывают, что они не начинаются со значения  $Z^j = 0$ . Это говорит о наличии заметного омического сопротивления подводящих проводов и поверхности контактов. На послед-

нее указывает также смещение годографов вдоль оси  $Z^i$  в зависимости от температуры. Проверкой было установлено, что сопротивление подводящих проводов составляет менее  $0.01 \Omega$ , а на поверхности контактных пластин из нержавеющей стали обнаруживаются следы химического взаимодействия кислот с материалом пластин. Последнее представляется устранимой задачей при использовании платины в качестве контактных обратимых электродов.

### Выводы

Выполненные сравнительные исследования импеданса протонпроводящих полимерных пленок на основе ПВС показывают, что лучшими по электропроводности являются пленки, содержащие 20% гранулированного монтмориллонита. Полученные значения удельной проводимости для пленок на основе ПВС в области повышенных температур близки к характеристикам пленок Nafion, но выгодно от них отличаются дешевизной и технологичностью изготовления.

Созданный на базе прецизионного низкочастотного генератора ГЗ-110 и измерителя разности фаз Ф2-34 измеритель импеданса отличается низким уровнем шумов и высокой чувствительностью, что позволяет использовать его в достаточно широком интервале температур и электросопротивлений исследуемых объектов.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность И.Ю. Прохорову за предоставленные для исследований образцы пленок.

1. *D.J. Kim, M.J. Jo, S.Y. Nam*, J. Industrial and Engineering Chemistry **21**, 36 (2015).
2. *M. Paidar, V. Fateev, K. Bouzek*, Electrochimica Acta **209**, 737 (2016).
3. *A.K. Sahu, S. Pitchumani, P. Sridhar, A.K. Shukla*, Bull. Mater. Sci. **32**, 285 (2009).
4. *Н.В. Осетрова, А.М. Скундин*, Электрохимическая энергетика **7**, 3 (2007).
5. *J. Maiti, N. Kakati, S.H. Lee, S.H. Jee, B. Viswanathan, Y.S. Yoon*, J. Power Sources **216**, 48 (2012).
6. *И.Ю. Прохоров*, ФТВД **29**, № 2, 98 (2019).
7. *И.Ю. Прохоров*, Протонные мембраны на основе поливинилового спирта, LAP LAMBERT Academic Publishing (2018).

*V.I. Barbashov, E.V. Chaika*

### CONDUCTIVITY OF POLYVINYL ALCOHOL FILMS

Comparative studies of the impedance of proton-conducting polymer films based on polyvinyl alcohol (PVA) are performed. The films differ in the type of the proton donor. It is shown that the films containing 20% of granulated montmorillonite are the best in electrical conductivity. The obtained values of conductivity are only slightly inferior to the Nafion films in the area of high temperatures.

**Keywords:** proton-conductive polymer film, polyvinyl alcohol, proton conductivity, impedance spectroscopy

**Fig. 1.** Temperature dependences of film impedance hodograph: *a* – PVA + 12% sulfosuccinic acid + 20% sulfozirconic acid, *b* – PVA + 20% montmorillonite: □ – 21°C, ○ – 30.5°C, Δ – 45.5°C

**Fig. 2.** Inverse temperature dependence of the boundary component of the total electrolyte conductivity: 1 – PVA + 12% sulfosuccinic acid + 20% sulfozirconic acid; 2 – PVA + 20% montmorillonite; 3 – Nafion 115