

УДК 541.64:539.226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В НАБУХШЕМ СОСТОЯНИИ

© 2005 г. И. А. Малышкина, С. Е. Бурмистров, Н. Д. Гаврилова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 23.12.2004 г.

Принята в печать 16.03.2005 г.

Исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрических характеристик протонопроводящих полимеров на примере сульфирированного ПТФЭ (Nafion). Измерены диэлектрические спектры набухших в воде образцов в частотном диапазоне 0.1 Гц–10 МГц при 213–278 К. Показано, что в диэлектрическом отклике доминируют эффекты проводимости. Эти эффекты изучены в рамках формализмов диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля, что позволило обнаружить два релаксационных процесса, связанных с внутрекластерной и межклластерной проводимостью.

ВВЕДЕНИЕ

Электрофизические и электрохимические свойства материалов давно представляют интерес для промышленности, медицины и приборостроения. Такие эффекты, как поляризация, ионная проводимость, пироэлектричество, пьезоэлектричество, являются основными для многих устройств бытового, промышленного и исследовательского назначения.

Топливные элементы 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. Топливные элементы 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.

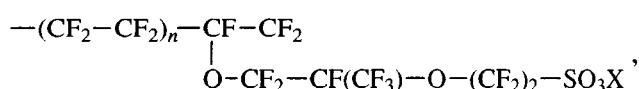
Основная часть топливного элемента – электролит, являющийся проводником ионов. Одним

E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru (Малышкина Инна Александровна).

из типов электролитов, использующихся в топливных элементах, являются твердые полимерные электролиты, в частности, в виде мембран [1]. 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. Основное требование к мемbrane – высокая ионная проводимость, так как именно от этого показателя зависит эффективность работы устройства.

Наиболее широко применяются твердые полимерные электролиты на основе сульфирированного ПТФЭ (Nafion). Подобные полиэлектролитные мембранны обладают высокой протонной проводимостью, характеризуются хорошими термическими, химическими и механическими свойствами, которые являются наиболее важными для промышленного применения.

Общая формула полиэлектролитных мембран Nafion имеет следующий вид:



где X = SO₃F, SO₃H, SO₃Na или SO₃K.

Как видно из структурной формулы, их основу составляет тетрафторэтилен. Сегменты указанного мономера в основной цепи способствуют

кристаллизации структуры, тогда как боковые цепи препятствуют этому. Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию показали, что в мембране образуются богатые ионами области – “кластеры”, включенные в кристаллическую перфтороуглеродную матрицу [2, 3]. Предполагается, что кластеры действуют как “электростатические” сшивки кулоновской природы [4], обеспечивающие хорошую тепловую и химическую стабильность перфторосульфонатных полимеров. Кислотная и солевая формы полимера 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 проанализированы набухшие перфторосульфонатные полимеры в калиевой форме. Были обнаружены релаксационные процессы α , β и γ , из которых только β -релаксация подвержена влиянию абсорбированной влаги. Исследования этих же мембран методом токов термодеполяризации [7] показали, что дипольная β -релаксация отвечает вращению комплексов группа (SO_3^-) –вода на концах боковых цепей. Также была обнаружена межфазная поляризация в гидратированных ионных областях, которая связана с проводимостью на постоянном токе.

Несмотря на хорошую изученность солевых форм Nafion, кислотные формы мембран еще недостаточно исследованы. Особенно интересным представляется определение характера взаимодействий мембран с водой. Поэтому в настоящей работе методом диэлектрической спектроскопии мы исследовали мембранны Nafion с концевыми группами SO_3H . Данный метод позволяет охарактеризовать поведение подвижных заряженных частиц, определить механизмы проводимости [8, 9], проанализировать влияние температуры, влажности и времени на активность носителей заряда. Также он позволяет изучить состояние воды в полимере и ее влияние на тип и величину проводимости [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являлись мембранны Nafion 115 (на 1 моль групп SO_3H приходится 1150 г вещества). Образцы представляли собой прозрачную пленку толщиной 0.14 мм. Для измерений использовали набухшие в воде образцы. Образец выдерживали в дистиллированной воде при комнатной температуре до достижения состояния равновесного набухания. Равновесная степень набухания, определенная методом гравиметрии, составила 1.19, т.е. 12 молекул воды на одну сульфатную группу.

Исследования проводили методом диэлектрической спектроскопии в интервале частот 10^{-1} – 10^7 Гц при 213–278 К с использованием диэлектрического спектрометра фирмы “Novocontrol” с цифровым анализатором импеданса и системой стабилизации температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Диэлектрические свойства вещества описываются комплексной диэлектрической проницаемостью $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$. Она связана с измеряемым импедансом образца Z^* формулой

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega)} \frac{1}{C_0}, \quad (1)$$

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$), C_0 – емкость держателя образца.

На рис. 1 представлены типичные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости от частоты f в двойном логарифмическом масштабе для набухшей мембранны Nafion при 213 и 253 К. На низких частотах (в областях линейного возрастания обеих частей диэлектрической проницаемости) доминируют эффекты, связанные с перемещениями ионов на большие расстояния (омическая проводимость). Эти эффекты приводят к высоким значениям ϵ'' , и, косвенно, к высоким значениям ϵ' , поскольку при таком режиме ионы накапливаются вблизи электродов, вызывая возникновение поляризации пространственного заряда.

На более высоких частотах наблюдается релаксационный процесс (назовем его высокочастотным), проявляющийся в виде ступеней на частотных зависимостях $\lg \epsilon'$ и $\lg \epsilon''$. Величина $\Delta\epsilon$,

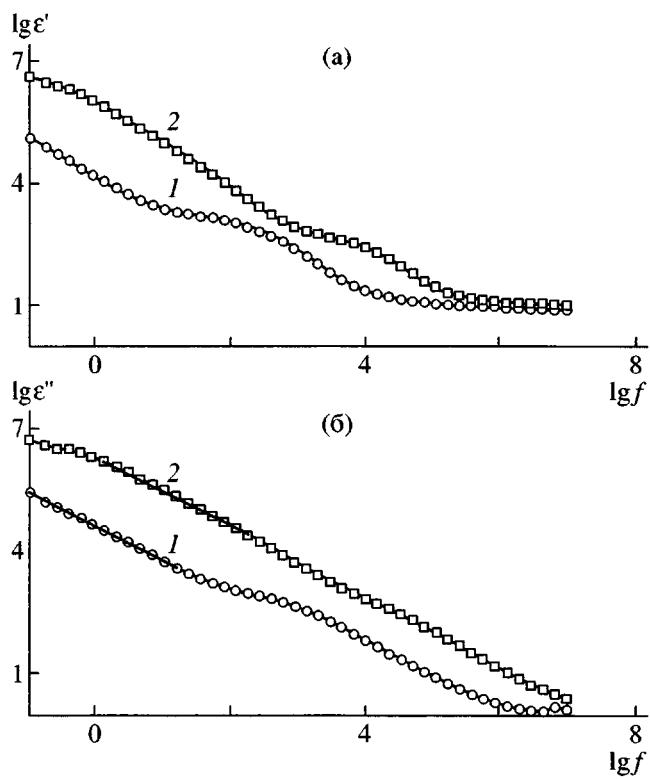


Рис. 1. Зависимости действительной ϵ' (а) и мнимой ϵ'' (б) частей диэлектрической проницаемости от частоты f в двойном логарифмическом масштабе для набухших мембран Nafion при 213 (1) и 253 К (2).

т.е. высота ступени на кривой $\lg \epsilon'(\lg f)$, составляет $\sim 10^3$. Известно [11], что величина $\Delta\epsilon$ прямо пропорциональна квадрату дипольного момента релаксирующих объектов (в случае, если релаксация дипольной природы), и очевидно, что высокие значения, полученные нами, не могут отвечать дипольной релаксации. Эту высокочастотную релаксацию можно связать с движениями гидратированных подвижных ионов (в нашем случае – протоны) внутри кластера.

При наличии вклада омической проводимости мнимую часть диэлектрической проницаемости можно аппроксимировать формулой [12]

$$\epsilon'' = \epsilon_{ac}'' + A f^{-n} \quad (2)$$

Здесь ϵ_{ac}'' – релаксационный вклад на высоких частотах, A и n – константы. На рис. 1б прямыми линиями отмечены линейные сегменты, соответствующие второму слагаемому в уравнении (2). В работе [13] показано, что n принимает значения

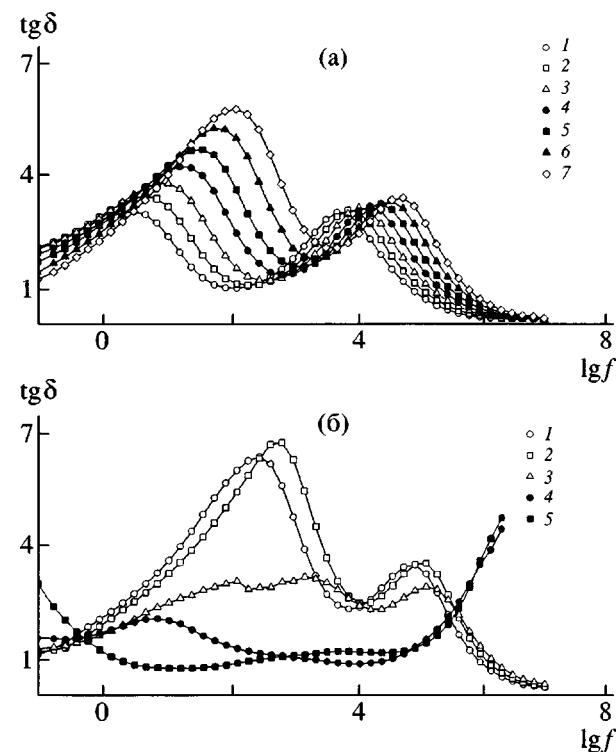


Рис. 2. Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ для набухших мембран Nafion. а: $T = 213$ (1), 218 (2), 223 (3), 228 (4), 233 (5), 238 (6) и 243 К (7); б: $T = 248$ (1), 253 (2), 258 (3), 263 (4) и 278 К (5).

от 0 до 1 и отвечает различным механизмам транспорта ионов: $n = 1$ соответствует чистому дрейфу ионов, а $n = 0.5$ – абсолютно случайным траекториям движения ионов [14], т.е. диффузии. В нашем случае для набухших мембран Nafion при 213–253 К величина n от температуры не зависит и равна 0.83, что свидетельствует скорее о дрейфе ионов, чем о диффузии.

На рис. 2 показаны спектры тангенса угла диэлектрических потерь для набухшей мембранны Nafion и ряда температур. Выделяются два пика – низкочастотный и высокочастотный, которые при повышении температуры сдвигаются в сторону более высоких частот. Амплитуда низкочастотного пика сильно растет с температурой, тогда как величина высокочастотного пика остается практически постоянной на уровне 3.0–3.5. Области частот, соответствующие высокочастотному пику, совпадают с областями высокочастотной релаксации на спектрах ϵ' и ϵ'' , т.е. данные аномалии отражают один и тот же релаксационный процесс. Низкочастотному пiku $\text{tg}\delta$ на кривых

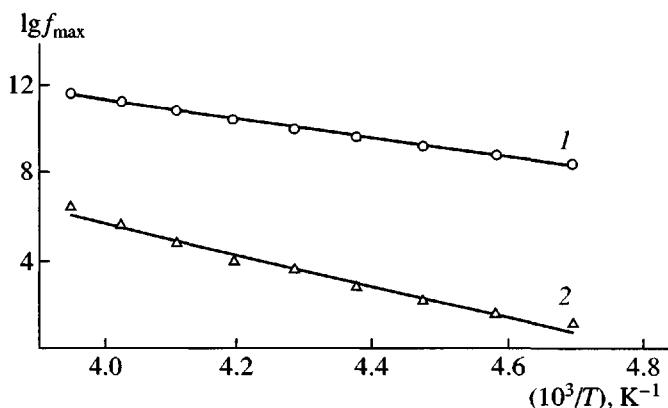


Рис. 3. Температурные зависимости положения низкочастотного (1) и высокочастотного (2) максимумов на частотных зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ в аррениусовых координатах.

$\lg \epsilon' (\lg f)$ и $\lg \epsilon'' (\lg f)$ отвечают области частот, где проявляется вклад омической проводимости. Эту релаксацию можно связать с межклластерной протонной проводимостью.

Пики исчезают при нагревании образца до 263 К (рис. 2б), что можно объяснить плавлением кристаллов свободной воды и, следовательно, изменением механизмов поляризации.

Из температурной зависимости частоты максимумов $\operatorname{tg}\delta$ (рис. 3) можно вычислить энергию активации низко- и высокочастотного релаксационных процессов, используя уравнение Аррениуса

$$f_{\max} = f_0 \exp[-E_a/kT] \quad (3)$$

(f_0 – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана).

Величина энергии активации составила 0.37 эВ для высокочастотного пика и 0.61 эВ для низкочастотного. Для сравнения, энергия активации, полученная в работе [15] для релаксации, соответствующей межфазной поляризации, изменилась от 0.77 до 0.74 эВ при увеличении содержания воды с 1.8 до 2.2 молекул H_2O на группу SO_3K .

Для определения характеристик процессов проводимости, особенно для ионсодержащих систем, предпочтительнее анализировать экспериментальные данные не в рамках ϵ -формализма, а в рамках импедансного формализма, используя диэлектрический модуль M^* [16]. Диэлектричес-

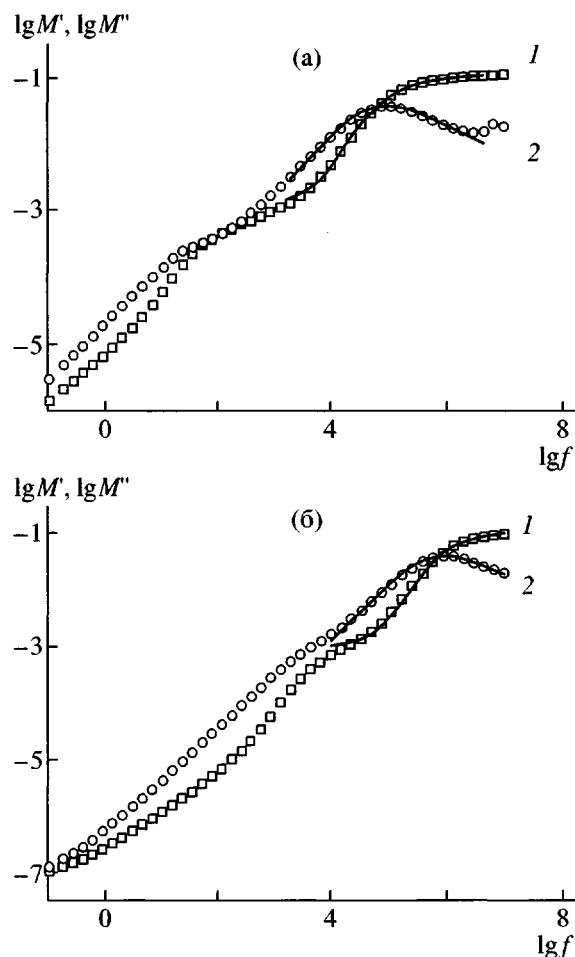


Рис. 4. Частотные зависимости действительной M' (1) и мнимой M'' (2) частей диэлектрического модуля в двойном логарифмическом масштабе для набухших мембран Nafion при 213 (а) и 253 К (б).

кий модуль определяется как $M^* = M' + iM'' = 1/\epsilon^*$. Использование мнимой части диэлектрического модуля M'' имеет несколько преимуществ перед диэлектрическими потерями ϵ'' при описании низкочастотных процессов. Во-первых, максимум будет наблюдаться на более высоких частотах, чем максимум ϵ'' . Во-вторых, известно, что при использовании формализма диэлектрического модуля вклад поляризации пространственного заряда в ϵ' подавляется. Релаксационные пики, получаемые при таких преобразованиях на частотных зависимостях M^* , можно аппроксимировать функцией Гаврильяка–Негами для M^* аналогично релаксационным зависимостям ϵ^* [17]:

$$M^* = M_\infty - \frac{\Delta M}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^a]^b}, \quad (4)$$

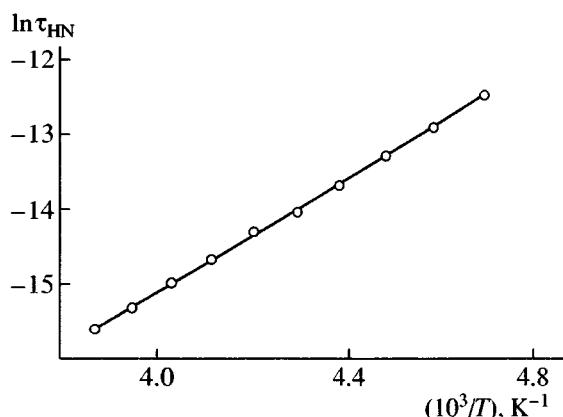


Рис. 5. Температурная зависимость времени релаксации τ_{HN} , полученного при приближении данных высокочастотной релаксации диэлектрического модуля M^* формулой (4), в аррениусовых координатах.

где M_∞ – значение диэлектрического модуля при $\omega \rightarrow \infty$, ΔM – высота ступени реальной части диэлектрического модуля, τ_{HN} – время релаксации, которое отличается от времени, полученного из $\text{tg } \delta(f)$, a – параметр, отражающий ширину пика (пик узкий при $a = 1$, широкий при $a < 1$), b – параметр, характеризующий симметричность пика ($b = 1$, если пик симметричный).

На рис. 4 показаны спектры действительной M' и минимум M'' частей диэлектрического модуля при 213 и 248 К. На обоих графиках видны два релаксационных механизма, соответствующие низко- и высокочастотной релаксации ϵ^* .

Высокочастотная релаксация M^* хорошо аппроксимируется уравнением (4). Получены значения времен релаксации τ_{HN} , а также параметры a и b для всех температур. Параметр a изменяется в пределах 0.96 ± 0.02 , что свидетельствует об узком спектре времен релаксации [18], т.е. о том, что распределение кластеров по размеру узкое. Параметр $b = 0.46 \pm 0.04$; это указывает на несимметричный пик. Зависимость времени релаксации τ_{HN} от обратной температуры для данного пика показана на рис. 5. Она соответствует энергии активации 0.33 эВ, которая хорошо согласуется с величиной E_a для высокочастотного пика $\text{tg } \delta$, что подтверждает идентичность этих процессов в рамках различных формализмов.

К сожалению, не удалось аппроксимировать низкочастотную релаксацию M^* с помощью

уравнения (4). По-видимому, она имеет более сложную структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом диэлектрической спектроскопии были исследованы набухшие в воде мембранны Nafion 115 в кислотной форме в диапазоне 213–278 К. В результате экспериментов обнаружены два релаксационных процесса. Низкочастотный релаксационный процесс связан с межклusterными прыжками протонов на длинные расстояния, обнаружено, что механизм проводимости – дрейф протонов. Энергия активации процесса составляет 0.61 эВ. Высокочастотный релаксационный процесс связан с релаксацией межфазной поляризации или внутриклusterными движениями протонов. Энергия активации 0.37 эВ.

Установлено, что набухший в воде образец Nafion имеет резкий скачок диэлектрических свойств между 260 и 265 К, что предположительно отражает плавление кристаллов воды в полимерной сетке.

Авторы статьи выражают огромную благодарность Д.Ю. Лихачеву за предоставленные образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимонов А.М. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 8. С. 69.
2. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
3. Moore R.B., Martin C.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 9. P. 3594.
4. Eisenberg A., Hird B., Moore R.B. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 18. P. 4098.
5. Mauritz K.A., Gray C. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 8. P. 1279.
6. Yeo S.C., Eisenberg A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 4. P. 875.
7. Tsinos C., Apekis L., Pissis P. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. № 8. P. 2221.
8. Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Мальшикина И.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 12. С. 2113.

9. Малышкина И.А., Махаева Е.Е., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 482.
10. Pissis P., Kyritsis A., Gallego Ferrer G., Monleon Pradas M., Gomez Ribelles J. L. // Subsurface Sensing Technologies and Applications. 2000. V. 1. № 4. P. 417.
11. Fröhlich H. Theory of Dielectrics. Oxford: Clarendon Press, 1958.
12. Mauritz K.A., Fu R.-M. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 5. P. 1324.
13. Mauritz K.A. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 4483.
14. Олемской А.И., Флат А.Я. // Успехи физ. наук. 1993. Т. 163. № 12. С. 1.
15. Tsonos C., Apekids L., Pissis P. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. № 23. P. 5957.
16. Fontanella J.J., Wilson J.J., Smith M.K., Wintersgill M.C., Coughlin C.S., Mazaad P., Greenbaum S.G., Siddon R.L. // Solid State Ionics. 1992. V. 50. № 3–4. P. 259.
17. Усманов С.М. Релаксационная поляризация диэлектриков. Расчет спектров времен электрической релаксации. М.: Наука, 1996.
18. Нигматулин Р.Р., Рябов Я.Е. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 1. С. 101.

Dielectric Spectroscopy of Sulfonated Poly(tetrafluoroethylene) in the Swollen State

I. A. Malyshkina, S. E. Burmistrov, and N. D. Gavrilova

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia*

Abstract—The temperature and frequency dependences of the dielectric characteristics of proton-conducting polymers were studied by the example of sulfonated poly(tetrafluoroethylene) (Nafion). The dielectric spectra of samples swollen in water were measured in the 0.1 Hz–10 MHz frequency range at 213–278 K. Conduction effects were shown to dominate in the dielectric response. These effects were studied within the formalisms of permittivity and dielectric modulus; as a result, two relaxation processes associated with intracluster and intercluster conduction were revealed.

Сдано в набор 11.04.2005 г.

Цифровая печать

Усл. печ. л. 24.0

Подписано к печати 20.06.2005 г.

Усл. кр.-отт. 6.7 тыс.

Тираж 276 экз.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.0

Бум. л. 12.0

Зак. 467

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6