

УДК 541.64:539.226:547.321

## ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СОПОЛИМЕРА ПЕРФТОРВИНИЛОВОГО ЭФИРА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ В НАБУХШЕМ СОСТОЯНИИ

© 2007 г. С. Е. Бурмистров, И. А. Малышкина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Физический факультет

119992 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 20.12.2006 г.

Принята в печать 13.03.2007 г.

Изучены температурные и частотные зависимости диэлектрического импеданса образцов сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом. Измерены импедансные спектры набухших в воде пленок в частотном диапазоне  $10^{-1}$ – $10^7$  Гц при 213–278 К. Для анализа зависимостей импеданса сополимера от частоты предложена модель эквивалентных электрических цепей. Получены параметры модели и описано соответствие этих параметров эффектам в полимерной матрице, в частности, определена чистая омическая проводимость образца.

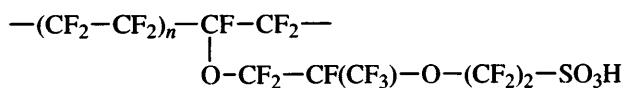
### ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы в последнее время все глубже и шире входят в нашу жизнь. Они относятся к химическим источникам энергии, в которых энергия химических реакций непосредственно преобразуется в электрический ток. Одной из первых и самых близких к массовому внедрению областью применения топливных элементов являются источники электроэнергии для мобильных электронных устройств: в отличие от аккумуляторных батарей (вторичных источников энергии) они не требуют перезарядки.

Основная часть твердо-полимерного топливного элемента (ТПТЭ) – мембранный-электродный блок, состоящий из газодиффузионных слоев, катализаторов и полимерной мембраны в качестве электролита [1]. Это полимерные мембранны, имеющие в своем составе функциональные группы, способные к диссоциации с образованием ионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обусловливает ионную проводимость. Принципиальное требование к мембранам, использующимся в качестве ТПТЭ, – высокая протонная проводимость выше 100 и ниже 0°C.

На протяжении длительного времени наиболее распространенными для применения в каче-

стве твердых полимерных электролитов являются мембранны Nafion®, разработанные и производимые компанией E.I. du Pont de Nemours & Co. Полиэлектролитные мембранны такого типа обладают высокой протонной проводимостью, характеризуются хорошими термическими, химическими и механическими свойствами, которые наиболее важны для промышленного применения. Рабочий материал мембранны – пленка сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом общей формулы [2]



Эксперименты по малоугловому рентгеновскому рассеянию показали, что в мемbrane образуются богатые ионами области – кластеры, включенные в кристаллическую перфторуглеродную матрицу [3–8]. Исследования этих же мембран методом токов термодеполяризации [4] выявили дипольную  $\beta$ -релаксацию, отвечающую вращению комплексов группы  $(\text{SO}_3^-)$ –вода на концах боковых цепей.

Известно [9], что структура воды, находящейся в полимере, определяется ее окружением. Справедливо и обратное утверждение: свойства и поведение полимеров (особенно полиэлектролитов) зависят от структуры и свойств содержащей-

E-mail: burmistr@polly.phys.msu.ru (Бурмистров Святослав Евгеньевич).

ся в них воды. В связи с этим несомненный интерес вызывает изучение процессов кристаллизации и плавления воды в присутствии полимера, а также изучение сопутствующих релаксационных процессов.

Привлекательность метода диэлектрической спектроскопии состоит в том, что ее удобно применять для установления прямой связи отклика реальной системы и идеализированной эквивалентной цепи, составленной из электрических элементов – идеальных резисторов и конденсаторов. Такой подход известен достаточно давно [10, 11], однако он пока не нашел широкого применения в исследованиях проводящих свойств полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению процессов переноса заряда в набухших в воде пленках сополимера при 213–278 К. Ранее в работе [1] мы исследовали поведение подвижных заряженных частиц в этих пленках, определяли механизмы проводимости [5, 6], анализировали влияние температуры на активность носителей заряда в рамках формализма диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля. В настоящей работе исследовали пленки сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом в рамках формализма импеданса с использованием метода эквивалентных цепей, что дополняет предложенную ранее модель проводящих кластеров [1] и дает более ясную картину процессов, протекающих в системе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения эксперимента пленку сополимера (Nafion 115®) выдерживали в дистиллированной воде для набухания до равновесного состояния (толщина полученного образца 0.14 мм). Затем образец помещали между двумя позолоченными электродами диаметром 9 мм и проводили измерения импеданса  $Z$  в интервале частот  $10^{-1}$ – $10^7$  Гц и температур 213–278 К с использованием спектрометра “Novocontrol” (concept 40), включающего в себя цифровой анализатор импеданса, систему измерения и систему стабилизации температуры.

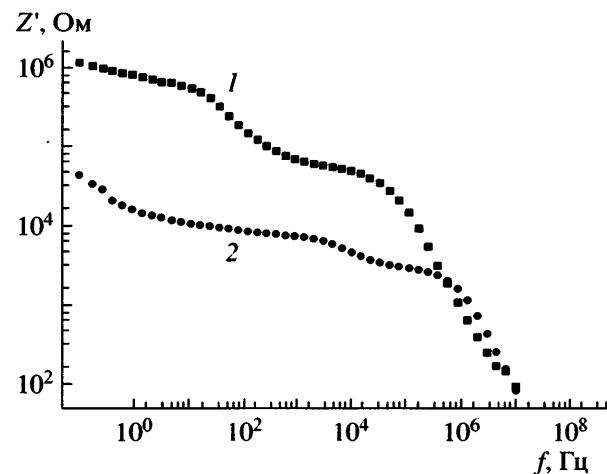


Рис. 1. Зависимость действительной части импеданса  $Z'$  от частоты  $f$  в логарифмическом масштабе для набухшей пленки сополимера при 213 (1) и 253 К (2).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Импеданс  $Z$  – комплексная величина, ее спектр определяется зависимостями мнимой и действительной частей от частоты  $Z(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega)$ .

На рис. 1 представлены зависимости действительной части  $Z'$  импеданса от частоты  $f$  в логарифмическом масштабе для набухшего образца сополимера при 213 и 253 К. На обеих кривых можно отметить по две ступени, которые отражают два релаксационных процесса. Как видно, при повышении температуры они сдвигаются в сторону больших частот, что связано с увеличением молекулярной подвижности при нагревании мембранны. Чтобы найти механизмы и параметры этих процессов, полезно использовать комплексные диаграммы  $Z'(Z)$  (диаграммы Найквиста).

На рис. 2 показаны диаграммы Найквиста для 248 и 273 К. Кривую при 248 К можно условно разделить на три области – две полуокружности и прямая линия, а при 273 К наблюдается только одна область – прямолинейная. Полученные для разных температур зависимости между  $Z'$ ,  $Z$  и частотой  $f$  аппроксимировали эквивалентной схемой, показанной на рис. 3.

Соответствие элементов эквивалентной схемы и групп объектов в образце схематично изображено на рис. 4. Согласно модели проводящих кластеров [1], диэлектрический отклик в полимере формируется по двум механизмам: внутрикластерные движения протонов на высоких частотах

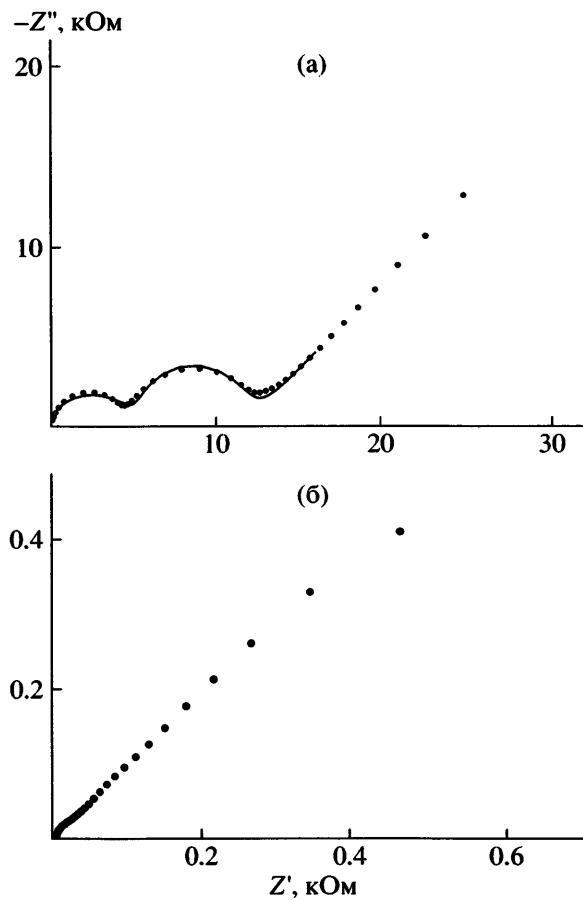


Рис. 2. Зависимость мнимой  $Z''$  от действительной части импеданса  $Z$  для набухшей пленки сополимера при 248 (а) и 273 К (б). Сплошная линия – расчетный спектр для эквивалентной схемы.

и межклластерные прыжки протонов на длинные расстояния на низких частотах. Таким образом, можно сопоставить элемент  $R_1$  сопротивлению при движении протонов внутри проводящего кластера, а емкость  $C_1$  – накоплению заряда на границах между проводящими кластерами и политетрафторэтиленом. Емкость  $C_2$  представляет общую макроскопическую электроемкость образца, обусловленную политетрафторэтиленовым каркасом, а  $R_2$  отражает сопротивление движению протонов на дальние расстояния, включая проводящие кластеры и переходы между ними. Элемент постоянной фазы CPE<sub>1</sub> (constant phase element) вместе с элементом  $R_0$  моделируют переход мембрана–электрод.

Введение элементов CPE при описании экспериментальных данных представляет собой чисто формальную процедуру, поскольку физический смысл этого элемента, за исключением частных

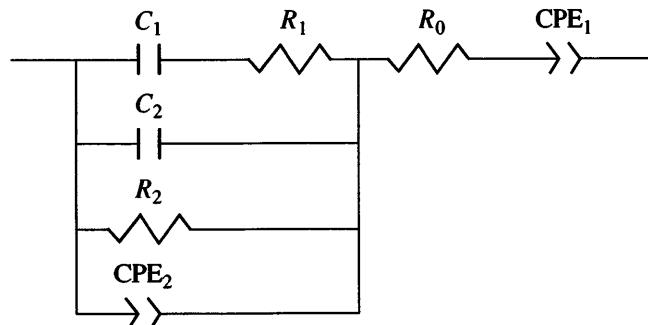


Рис. 3. Эквивалентная схема, используемая для интерпретации спектра сополимера на рис. 2.  $R_0$ ,  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления,  $C_1$  и  $C_2$  – конденсаторы, CPE<sub>1</sub> и CPE<sub>2</sub> – элементы постоянной фазы.  $T = 248$  К.  $C_1 = 1.46 \times 10^{-9}$  Ф,  $R_1 = 1.11 \times 10^4$  Ом,  $C_2 = 3.78 \times 10^{-11}$  Ф,  $R_2 = 1.28 \times 10^4$  Ом,  $R_0 = 27$  Ом;  $t = 1.88 \times 10^{-5}$  (CPE<sub>1</sub>) и  $t = 5.07 \times 10^{-7}$  (CPE<sub>2</sub>),  $P = 0.52$ .

случаев, пока не ясен. Его введение служит скорее для упрощения расчетов, чем для понимания протекающих в образце процессов [12].

Импеданс элемента постоянной фазы CPE определяется выражением

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{t(i\omega)^P}, \quad (1)$$

где  $t$  – коэффициент,  $P$  – параметр, принимающий значения от нуля до единицы. Приведенное выражение описывает прямолинейную часть зависимости  $Z''(Z')$  и отражает процесс электродной поляризации или эффекты блокировки электродов. При  $P = 1$  элемент CPE становится идентичным конденсатору, а параметр  $t$  играет роль величины емкости. В нашем случае для элемента CPE<sub>1</sub> параметр  $P$  соответствует тангенсу угла наклона прямолинейного участка годографа импеданса (см. рис. 2), равен 0.52 и не изменяется от температуры.

Для 248 К получили следующие параметры:  $C_1 = 1.46 \times 10^{-9}$  Ф,  $R_1 = 1.11 \times 10^4$  Ом,  $C_2 = 3.78 \times 10^{-11}$  Ф,  $R_2 = 1.28 \times 10^4$  Ом;  $R_0 = 27$  Ом. При повышении температуры радиусы полуокружностей стремятся к нулю (величины сопротивлений  $R_1$  и  $R_2$  уменьшаются), и в результате при 273 К мы наблюдаем только прямолинейный сегмент. Таким образом, ниже 273 К образец с электродами хорошо моделируется при помощи эквивалентной схемы, состоящей из нескольких элемен-

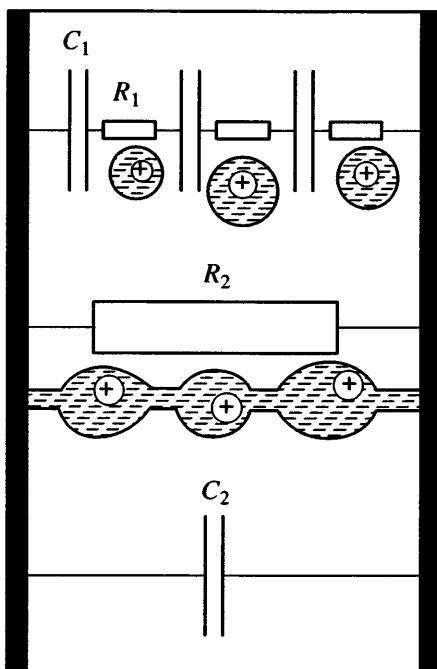


Рис. 4. Схематичное изображение соответствия элементов эквивалентной схемы процессам переноса и накопления заряда в образце пленки сополимера.

тов, каждый из которых отражает отдельный процесс в мембране [7, 8, 13].

Итак, согласно эквивалентной схеме (рис. 3), сопротивление движению ионов между кластерами на дальние расстояния представляется элементом  $R_2$ . Следовательно, используя величину этого сопротивления, с учетом толщины и площади пленки, несложно рассчитать проводимость. Зависимость проводимости  $\sigma$  от величины обратной температуры показана на рис. 5. Ее прямолинейный характер указывает на экспоненциальный рост проводимости, описываемый законом Аррениуса  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-E_a/kT]$ . Найденное значение энергии активации составило 0.67 эВ, что в пределах ошибки (10%) хорошо согласуется с величиной, полученной для рассматриваемого релаксационного процесса в рамках формализма диэлектрической проницаемости и диэлектрического модуля [1].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импедансной спектроскопии исследованы набухшие в воде образцы сополимера перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом

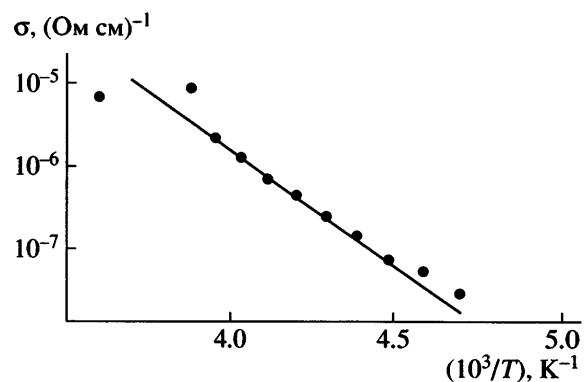


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости  $\sigma$  для сополимера в аррениусовых координатах.

в диапазоне 213–278 К. Установлено, что в данном интервале температур комплексные диаграммы импеданса  $Z'(Z)$  представляют собой две полуокружности и прямолинейный участок. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются эквивалентной схемой, состоящей из комбинации параллельного и последовательного соединения резисторов ( $R_1, R_2, R_0$ ), конденсаторов ( $C_1, C_2$ ) и элементов постоянной фазы ( $CPE_1, CPE_2$ ). Предложено соответствие элементов эквивалентной схемы группам объектов в образце. Для элемента  $R_2$ , соответствующего сопротивлению межклластерному движению протонов, рассчитана температурная зависимость проводимости. Энергия активации процесса 0.67 эВ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимонов А.М. // Соросовский образоват. журн. 2000. Т. 6. № 8. С. 69.
2. Mauritz K., Moore R. // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4535.
3. Gierke T.D., Munn G.E., Wilson F.C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 11. P. 1687.
4. Yeo S.C., Eisenberg A. // J. Appl. Polym. Sci. 1977. V. 21. № 4. P. 875.
5. Гаврилова Н.Д., Махаева Е.Е., Мальшикина И.А., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 12. С. 2113.
6. Мальшикина И.А., Махаева Е.Е., Гаврилова Н.Д., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 3. С. 482.
7. Albery W.J., Mount A.R. // J. Electroanal. Chem. 1995. V. 388. № 1–2. Р. 1.

8. Hasbach A., Retter U., Siegler K., Kautek W. // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 561. № 1. P. 29.
9. Габуда С.П. Связанная вода. Новосибирск: Наука, 1982.
10. Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy. New York: Wiley, 1987.
11. Archer W.I., Armstrong R.D. // Electrochemistry. 1980. V. 7. № 2. P. 157.
12. Kochowski S., Nitsch K. // Thin Solid Films. 2002. V. 415. № 1–2. P. 133.
13. Hurt R.L., Macdonald J.R. // Solid State Ionics. 1986. V. 20. № 2. P. 111.

## Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of Perfluorovinyl Ether Copolymer with Tetrafluoroethylene in the Swollen State

**S. E. Burmistrov and I. A. Malyshkina**

*Faculty of Physics, Moscow State University,  
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia  
e-mail: burmistr@polly.phys.msu.ru*

**Abstract**—The temperature and frequency dependences of the dielectric impedance of the perfluorovinyl ether copolymer with tetrafluoroethylene have been studied. The impedance spectra of the films swollen in water have been measured in the frequency range of  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz at 213–278 K. The model of equivalent electric chains has been suggested for the analysis of the frequency dependence of dielectric impedance. The parameters of this model have been calculated. The correlation of these parameters with effects in a polymer matrix is described. Specifically, the pure ohmic conductivity is determined for the copolymer under study.