



Ю.В. Кульвелис, С.С. Иванчев, В.Т. Лебедев, О.Н. Примаченко. В.С. Лихоманов, Gy. Török

ФГБУ ПИЯФ НИЦ КИ Институт Катализа СО РАН, С-Петербургский филиал ИФТТО, АН Венгрии, Будапешт

Строение перфторированных протонопроводящих мембран с короткими боковыми цепями

Протонопроводящие мембраны

- Материал для мембран топливных элементов.
- Последнее десятилетие: широкое внедрение топливных элементов на основе перфторированных мембран типа Nafion в энергетических установках.
- Необходимы четкие представления о тонкой структуре таких мембран в зависимости от способа получения, для поиска путей модификации и оптимизации их свойств.



Прототипы





http://www.horizonfuelcell.com

Длина боковой цепи



Водно-эмульсионная полимеризация

□ Сополимеризация ТФЭ и 2-фторсульфонила перфторэтилвинилового эфира (ПФЭВЭ) в водной среде.

Метод отличается высокой производительностью, эффективностью использования дорогого сульфомономера и возможностью управления некоторыми характеристиками.

 Обычно сополимеризацию проводят во фторуглеродном растворителе (фреоне). В водно-эмульсионном методе используется эмульгатор (перфторнонаат аммония) и проводится дополнительное диспергирование, что позволяет получать устойчивую эмульсию в воде.
Для получения образцов с оптимальной эквивалентной массой используют модифицирующую добавку.

Показана идентичность электрохимических свойств синтезированных водно-эмульсионным методом мембран с коммерческими мембранами Nafion.

С.С. Иванчев, Ю.В. Кульвелис, В.Т. Лебедев, В.А. Трунов и др. Научные основы новой технологии получения перфторированного полимерного электролита для топливных элементов. *Мембраны и мембранные технологии*, **2012**, *m.* 2, № 1, *с.* 3-12.

□ Г.А. Емельянов, В.М. Родин, С.С. Иванчев и др., Патент РФ 2546109, 10.04.2015.

Образцы

SSC Sample	Equivalent weight, g/mol SO ₃ H	Water uptake, wt %	Proton conductivity, S/cm (20°C)	lon-exchange capacity (IOC), mg-equiv/g	Modifying additive
SSC-1	752±12	72.3	0.158±0.009	1.33±0.02	-
SSC-2	804±23	50.1	0.148±0.005	1.25±0.03	+
SSC-3	807±7	50.8	0.146±0.001	1.24±0.01	-
SSC-4	1021±21	35.7	0.073±0.003	0.98±0.02	+

LSC Sample	Equivalent weight, g/mol SO ₃ H	Water uptake, wt %	Proton conductivity, S/cm (25°C)	lon-exchange capacity (IOC), mg-equiv/g
Nafion-115	1007	37,3±0,5	0,078±0,003	0,993
МФ-4СК	1080	37,3±0,7	0,073±0,003	0,926
ПФМ-Э	1086	39,5±1,0	0,085±0,003	0,921

Параметры:

- длина боковой цепи
- способ синтеза
- эквивалентная масса
- молекулярная масса
- (использование

модифицирующей добавки).

Структура мембран Nafion



Fig. 2 a) Classical schematic representation of ionic (spherical) cluster in a low dielectric polymeric matrix in an ionomer system (Eisenberg model). b) Classical schematic representation of water swelled clusters that can be connected as water content increases (Gierke model). This nanometric separation between a low dielectric polymeric matrix and the aqueous channels is characterised by the ionomer peak in a scattering experiment.

1. G. Gebel, R.B. Moore. Small-angle scattering study of short pendant chain perfluorosulfonated ionomer membranes. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4850-4855.

2. A.-L. Rollet, O.Diat, G. Gebel. A new insight into nafion structure. *J. Phys. Chem. B, v. 106, 2002, 3033-3036.*

3. L. Rubatat, G. Gebel, O. Diat. Fibrillar structure of nation: matching fourier and real space studies of corresponding films and solutions. *Macromolecules*, **2004**, *37*, 7772-7783.

4. G. Gebel, O. Diat. Neutron and X-ray scattering: siutable tools for studying ionomer membranes. *Fuel cells*, **2005**, *2*, 261-276.



Fig. 5 Schematic representation of the Nafion[®] membrane structure at different scales; elongated polymeric aggregates (cylindrical or ribbon-like aggregates) surrounded with ionic groups are packed with an orientation ordering in bundles that are themselves randomly oriented in space at the sub-micron scale. The ionomer peak characterises the averaged distance between the aggregates. The matrix and the wide angle scattering peaks can be analysed in term of distribution of well ordered polymeric chains along the aggregates. The SAS upturn would be the signature of the correlation in orientation of the aggregates into a bundle.

Структура мембран Nafion

7780 Rubatat et al.



7776 Rubatat et al.



Figure 4. Typical scattering spectrum of water swollen Nafion 1100 obtained using X-rays and over a large scale of wave vectors.



SANS SSC $\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_0 R_g^3}{(qR_g)^n} e^{-(qR_g)^2/2} (1 + \sum_{i=1}^4 C_i \frac{\sin qR_i}{qR_i}) + B$



	SSC-1 dry	SSC-2 dry	SSC-3 dry	SSC-4 dry	
I ₀ , cm ⁻¹ nm ⁻³	16±12	15±8	14±9	12±9	
n	1.917 ±0.036	1.463 ±0.023	1.886 ±0.034	1.744 ±0.019	
R _g , nm	0.23 ±0.21	0.26 ±0.11	0.24 ±0.19	0.24 ±0.17	
C ₁	-1.682±0.031	-1.49±0.07	-1.550±0.031	-1.247±0.031	
R ₁ , nm	1.57±0.09	1.62±0.06	1.56±0.11	1.51±0.13	
C ₂	0.89±0.04	0.77±0.05	0.79±0.06	0.62±0.06	
R ₂ , nm	2.88 ±0.13	2.82 ±0.11	2.97 ±0.11	3.00 ±0.10	
C ₃	-0.168±0.024	-0.172±0.021	-0.203±0.033	-0.29±0.06	
R ₃ , nm	5.03±0.19	7.15±0.10	5.28±0.16	6.49±0.08	
C ₄	0.021±0.007	-	0.018±0.006	0.074±0.016	
R ₄ , nm	30.1 ±0.6	-	20.6 ±0.7	18.11 ±0.32	
B, cm ⁻¹	0.26±0.06	0.22±0.04	0.24±0.05	0.18±0.04	

Сухие образцы

Yellow submarine at BNC: $\lambda = 3 \text{ Å}$, $q = 0.2-7 \text{ nm}^{-1}$ Membrana at PNPI: $\lambda = 3 \text{ Å}, q = 0.04-0.8 \text{ nm}^{-1}$

SANS SSC $\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{I_0 R_g^3}{(qR_g)^n} e^{-(qR_g)^2/2} (1 + \sum_{i=1}^4 C_i \frac{\sin qR_i}{qR_i}) + B$



Насыщенные Н₂О

	SSC-1 H	SSC-2 H	SSC-3 H	SSC-4 H
I ₀ , cm⁻¹nm⁻³	19.4±0.6	23.13±0.15	25.32±0.32	21.47±0.15
n	2.731 ±0.023	1.249 ±0.006	2.158 ±0.025	1.685 ±0.014
R _g , nm	0.445 ±0.020	0.689 ±0.009	0.519 ±0.014	0.543 ±0.010
C ₁	-1.478±0.028	-1.209±0.018	-1.412±0.025	-1.349±0.031
R ₁ , nm	2.214±0.038	2.429±0.033	2.195±0.034	2.205±0.031
C ₂	0.630±0.028	0.815±0.025	0.617±0.026	0.754±0.033
R ₂ , nm	4.32 ±0.06	4.574 ±0.031	4.19 ±0.05	3.83 ±0.05
C ₃	-0.142±0.009	-0.079±0.005	-0.172±0.007	-0.257±0.008
R ₃ , nm	7.32±0.09	26.5±0.4	7.75±0.07	7.60±0.06
C ₄	-	-	0.0144±0.0019	0.094±0.007
R ₄ , nm	-	-	28.2 ±0.7	26.09 ±0.24
B, cm ⁻¹	0.840±0.005	0.675±0.003	0.764±0.004	0.442±0.003

Yellow submarine at BNC: λ = 3 Å, q = 0.2-7 nm⁻¹ Membrana at PNPI: $\lambda = 3 \text{ Å}, q = 0.04-0.8 \text{ nm}^{-1}$

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{A}{q^n} e^{-(qR_g)^2/2} (1 + \sum_{i=1}^4 C_i \frac{\sin qR_i}{qR_i}) + B$$



SANS LSC

Yellow submarine at BNC λ = 3.86 Å, *q* = 0.015-0.4 Å⁻¹ PAXE at LLB λ = 4 - 6 Å, *q* = 0.007-0.57 Å⁻¹ Нафион-115, МФ-4СК (растворный метод) ПФМ-Э (водно-эмульсионный)

SANS LSC

 $\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{A}{q^n} e^{-(qR_g)^2/2} (1 + \sum_{i=1}^4 C_i \frac{\sin qR_i}{qR_i}) + B$

	Nafion H	МФ-4СК Н	ПФМ-Э Н	Nafion dry	МФ4-СК dry	ПФМ-Э dry	, H.O-saturated samples
<i>А</i> , см ⁻¹	1.453±0.010	0.57±0.04	0.0603 ± 0.0032	0.2603 ± 0.0027	0.107±0.009	0.00345±0.00020	
n	1	1.422 ±0.026	2.280 ±0.023	1	1.33 ±0.04	2.85 ±0.06	
R _g , Å	8.525 ±0.028	9.08 ±0.06	7.22 ±0.08	5.02 ±0.06	4.55 ±0.1	3	avdn,
C ₁	-2.000±0.018	-1.994±0.021	-1.752±0.014	-1.783±0.015	-1.604±0.016	-1.268±0.019	
R ₁ , Å	29.86 ±0.10	33.56 ±0.12	30.20 ±0.12	23.18 ±0.09	23.27 ±0.10	13.8 ±0.4	0.01 0.1 q, Ang ¹
C ₂	1.892±0.016	1.866±0.020	1.321±0.014	1.850±0.027	1.636±0.023	1.2±0.4	dry samples
R ₂ , Å	46.96 ±0.18	51.89 ±0.17	51.11 ±0.19	39.20 ±0.16	40.30 ±0.15	39.0 ±1.2	
C ₃	-0.857±0.022	-1.09±0.09	-0.498±0.024	-1.02±0.03	-0.729±0.023	-0.9±0.4	
R ₃ , Å	64.47 ±0.29	80.5 ±0.7	76.6 ±0.8	53.20 ±0.27	56.0 ±0.3	44.5 ±1.5	
C ₄	0.046±0.004	0.54±0.10	0.195±0.024	0.146±0.006	0.130±0.020	-	0.1
R ₄ , Å	244 ±5	93.4 ±1.3	96.1 ±1.4	203.8 ±2.2	139.2 ±1.9	-	q, Angʻ
В, см-1	0.6046±0.0014	0.4664±0.0013	0.3653±0.0019	0.2712±0.0025	0.1884±0.0022	0.2299±0.0019	

Сравнение SSC и LSC

	SSC (водно- эмульсион.)	LSC (водно- эмульсион.)	LSC (растворный)
Сухие мембраны : диаметр канала 2 <i>R</i> = 2 ^{3/2} <i>R_g</i>	0,7 нм	0,85 нм	1,3 – 1,4 нм
n (геометрия каналов)	1,4 – 1,9	2,85	1 – 1,3
R ₂ (расстояние между соседними каналами)	2,8 – 3,0 нм	3,9 нм	3,9 – 4,0 нм
Насыщенные Н₂О: диаметр канала	1,2 – 1,9 нм	2,0 нм	2,4 – 2,6 нм
n	1,2 – 1,7 для SSC-2 и 4 (снижается) 2,2 – 2,7 для SSC-1 и 3 (повышается)	2,3	1 – 1,4
R ₂	3,8 – 4,6 нм	5,1 нм	4,7 – 5,2 нм

- диаметр канала при увлажнении: рост в 2,5 раза (водно-эмульс.) или в 1,5-2 раза (растворн.) => метод синтеза влияет на динамичность каналов.
- каналы в водно-эмульсион. мембранах тоньше.
- в SSC мембранах каналы расположены плотнее.
- геометрия каналов варьируется в зависимости от характеристик.

Параметр п

Sample	EW	n (dry)	n (wet)	Modifying additive
SSC-1	752	1,917	2,731	-
SSC-3	807	1,886	2,158	(higher MW)
SSC-2	804	1,463	1,249	+
SSC-4	1021	1,744	1,685	(lower MW)

• SSC-1 и 3: при насыщении водой геометрия усложняется, каналы становятся более изогнутыми и разветвленными, открываются скрытые поры.

- SSC-2 и 4: каналы распрямляются.
- Наибольший эффект наблюдается для образцов с меньшей ЭМ.
- Увеличение ММ ведет к усложнению структуры.





Сравнение SSC и LSC



Наиболее упорядочены: SSC-3 и 4

Nafion-115

Выводы

- 1. Установлено, что общими структурными элементами молекулярной упаковки для всех мембран являются тонкие и длинные цилиндрические каналы (прямые искривленные или разветвленные), формирующие упорядоченную структуру.
- Диаметр каналов зависит от длины боковой цепи и от метода синтеза. Диаметр в SSC образцах ~ 1 нм с ближним порядком (соседние каналы на расстоянии 3-5 нм).
- 3. Дальний порядок (корреляции на расстояниях > 20 нм) наиболее выражен в образце SSC-4 и в меньшей степени в SSC-3, т.е. в образцах с большей ЭМ.
- 4. Геометрия каналов при увлажнении становится проще (каналы распрямляются) для образцов с низкой ММ, а для высокой ММ строение усложняется.
- 5. SSC отличаются от LSC более тонкими и близкими, плотнее упакованными каналами.
- 6. Динамичность каналов при увлажнении значительно больше для образцов, полученных водно-эмульсионным методом.
- Большая плотность распределения каналов, меньшая их толщина и большая динамичность при увлажнении сопровождаются большей протонной проводимостью.
- 8. Метод синтеза влияет на внутреннюю упаковку мембран, что имеет значение для протонной проводимости и других эксплуатационных характеристик.

Спасибо за внимание!



PAPER



Cite this: RSC Adv., 2015, 5, 73820

Received 19th June 2015 Accepted 24th August 2015

DOI: 10.1039/c5ra11838g

www.rsc.org/advances

Structure characterization of perfluorosulfonic short side chain polymer membranes

Yu. V. Kulvelis,*^a S. S. Ivanchev,^b V. T. Lebedev,^a O. N. Primachenko,^b V. S. Likhomanov^b and Gy. Török^c

Small-angle neutron scattering has been used to study the structure of dry and wet perfluorinated short side chain membranes first synthesized by a new aqueous emulsion method. These membranes are new prospective materials for hydrogen fuel cells and have advantages over long side chain Nafion-type membranes. Experiments enabled us to recognize the subtle features of the membrane structure being responsible for the proton conductivity. The parameters of pores interconnected and forming the channels for diffusion of water molecules and protons were determined as dependent on the chemical composition of the membranes. It was discovered that there was an influence of molecular weight and equivalent weight, varied during synthesis, on the polymer structure.

