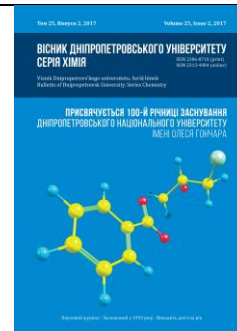




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, e-ISSN 2313-4984

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 544. 6.018.462.42

POLYMER-ELECTROLYTE MEMBRANE FOR FUEL CELLS BASED ON CROSS-LINKED POLYIMIDE AND PROTIC IONIC LIQUID

Stanislav M. Makhno,¹ Oksana P. Tarasyuk,² Tetiana V. Cherniavska,¹
Oleg V. Dzhuzha,² Valeriy I. Parkhomenko,² Sergiy P. Rogalsky^{2*}

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of NASU, General Naumov str., 17, Kyiv 03164, Ukraine

²Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU, Kharkivske schose, 50, Kyiv 02160, Ukraine

Received 28 April 2017; revised 26 august 2017; accepted 04 December 2017

Abstract

The aim of this research was to develop polymer-electrolyte membrane on the base of commercial polyimide Matrimid which has high proton conductivity at elevated temperatures above 100 °C. Hydrophobic ionic liquid 1-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (BIM-TFSI) has been synthesized and used as proton conducting electrolyte. The electrical conductivity of the ionic liquid determined by electrochemical impedance method was found to have a value of 10^{-3} S/cm in the temperature range from 100 to 180 °C. The composite film based on Matrimid polyimide containing 70 wt % of protic ionic liquid has been prepared by casting from methylene chloride solution. Polyetheramine Jeffamine® D-2000 was used as a cross-linking agent for polyimide. According to mechanical and thermal analysis data, Matrimid/BIM-TFSI composite has tensile strength of 18 MPa and thermal degradation point of 306 °C. Electrophysical properties of polyimide film impregnated with ionic liquid was studied by two-probe technique at the frequencies of 0.1, 1.0 and 10 kHz by using immitance meter in the temperature range from 25 to 180 °C. The electrical conductivity was found to be $2.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm at room temperature and reached the value of $1.5 \cdot 10^{-3}$ S/cm at 180 °C. Thus, in this work proton conducting membrane based on commercial polyimide has been obtained for the first time by simple method without additional sulfonation stage. Matrimid/BIM-TFSI composite membrane is promising for applications in fuel cells operating at elevated temperature without external humidification.

Keywords: polymer-electrolyte membrane; polyimide; ionic liquid; fuel cells; proton conductivity

ПОЛІМЕР-ЕЛЕКТРОЛІТНА МЕМБРАНА ДЛЯ ПАЛИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ЗШИТОГО ПОЛІІМІДУ І ПРОТОННОЇ ІОННОЇ РІДИНИ

Станіслав М. Махно,¹ Оксана П. Тарасюк,² Тетяна В. Чернявська,¹
Олег В. Джужа,² Валерій І. Пархоменко,² Сергій П. Рогальський²

¹Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАНУ, вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, Україна

²Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАНУ, Харківське шосе, 50, Київ 02160, Україна

Анотація

Метою роботи було отримання полімер-електролітної мембрани на основі промислового полііміду Matrimid з високим рівнем протонної провідності при температурі вище 100 °C. Синтезовано гідрофобну іонну рідину біс(трифторметилсульфоніл)імід 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ), яку використано в якості протонпровідного електроліту. Питома електропровідність іонної рідини, визначена методом електрохімічного імпедансу, має значення порядку 10^{-3} См/см в інтервалі температур 100–180 °C. Отримано композитну плівку на основі полііміду Matrimid із вмістом протонної іонної рідини 70 % поливом з розчину в метиленхлориді. Поліетерамін Jeffamine® D-2000 використано в якості зшиваючого агенту для полііміду. Згідно з результатами механічних і термічних досліджень, міцність на розрив композиту Matrimid/БІМ-ЕФСІ становить 18 мПа, а температура початку руйнування – 306 °C. Електрофізичні властивості поліімідної плівки, насиченої протонною іонною рідиною, досліджували двоконтактним методом за допомогою вимірювача імпедансу на частотах 0.1, 1.0 і 10 кГц в температурному інтервалі 25–180 °C. Встановлено, що питома електропровідність матеріалу становить $2.7 \cdot 10^{-4}$ См/см при кімнатній температурі, досягаючи величини

*Corresponding author: Tel.: +38 044 5594622; fax: +38 044 5599800; e-mail address: sergey.rogalsky@gmail.com

© 2017 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081708

$1.5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 180 °С. Таким чином, в даній роботі вперше отримано протонобмінну мембрану на основі комерційного полііміду технологічно простим методом, без додаткової стадії сульфурвання полімеру. Композитна мембрана Matrimid/БІМ-ТФСІ перспективна для використання у паливних елементах, які експлуатуються при підвищених температурах за відсутності зволоження.

Ключові слова: полімер - електролітна мембрана; поліілід; іонна рідина; паливні елементи; протона провідність

ПОЛИМЕР-ЭЛЕКТРОЛИТНАЯ МЕМБРАНА НА ОСНОВЕ СШИТОГО ПОЛИИМИДА И ПРОТОННОЙ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Станислав Н. Махно,¹ Оксана П. Тарасюк,² Татьяна В. Чернявская,¹

Олег В. Джужа,² Валерий И. Пархоменко,² Сергей П. Рогальский²

¹Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАНУ, ул. Генерала Наумова, 17, Киев 03164, Украина

²Институт биоорганической химии и нефтехимии НАНУ, Харьковское шоссе, 50, Киев 02160, Украина

Аннотация

Целью работы было получение полимер-электролитной мембраны на основе промышленного полиимида Matrimid с высоким уровнем протонной проводимости при температурах выше 100 °С. Синтезирована гидрофобная протонная ионная жидкость бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутилимидазолия (БІМ-ТФСІ), которая была использована в качестве протонпроводящего электролита. Удельная электропроводность ионной жидкости, измеренная методом электрохимического импеданса, имеет значение порядка 10^{-3} См/см в интервале температур 100–180 °С. Получена композитная пленка на основе полиимида Matrimid, содержащая 70 % ионной жидкости, поливом из раствора в метилхлориде. Полиэфир Jeffamine® D-2000 использован в качестве сшивающего агента для полиимида. Согласно результатам механических и термических исследований, прочность на разрыв композита Matrimid/БІМ-ТФСІ составляет 18 МПа, а температура начала деструкции – 306 °С. Электрофизические свойства полиимидной пленки, насыщенной протонной ионной жидкостью, исследовали двухконтактным методом с помощью измерителя иммитанса на частотах 0.1, 1.0 и 10 кГц в температурном интервале 25–180 °С. Установлено, что удельная электропроводность материала составляет $2.7 \cdot 10^{-4}$ См/см при комнатной температуре, возрастая до величины $1.5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 180 °С. Таким образом, в данной работе впервые получена протонобменная мембрана на основе коммерческого полиимида технологически простым методом, без дополнительной стадии сульфирования полимера. Композитная мембрана Matrimid/БІМ-ТФСІ перспективна для использования в топливных элементах, которые эксплуатируются при температурах выше 100 °С при отсутствии увлажнения.

Ключевые слова: полимер-электролитная мембрана; полиимид; ионная жидкость; топливные элементы; протонная проводимость

Вступ

За останні 20 років спостерігається стійке підвищення інтересу дослідників до технології паливних елементів. Це пов'язано з глобальними економічними проблемами, а також вичерпуванням вуглеводневих ресурсів – основного джерела енергії на сьогоднішній день. Безумовними перевагами паливних елементів є доступність сировини для генерування електричної енергії (водень, метанол), а також відсутність забруднення довкілля при їх функціонуванні. Водневі паливні елементи можуть використовуватись як у великій енергетиці, так і замість стандартних джерел енергії в автомобілях і побутовій техніці [1–4]. Важливою складовою паливних елементів є полімер-електролітна мембрана, яка запобігає безпосередній взаємодії між паливом і киснем, а також забезпечує перенесення в катодну область протонів, які утворились у результаті іонізації атомів водню в каталітичному шарі аноду. Питома іонна провідність мембрани в межах 10^{-3} – 10^{-1} См/см вважається достатньою для

застосування в паливному елементі. Протонобмінна мембрана повинна також мати високу механічну міцність, достатню для напрусування на неї електродів і витримувати підвищені тиски реагентів [2; 4].

До недавнього часу найпоширенішими промисловими протонобмінними мембранами були перфторовані полімерні сульфокислоти Nafion [5]. Суттєвими недоліками таких матеріалів є висока вартість і неможливість їх використання при температурі вище 80 °С, оскільки вони забезпечують необхідний рівень протонної провідності лише в гідратованому стані [6]. Однак відомо, що економічність паливних елементів значно зростає при їх експлуатації в інтервалі температур 130–200 °С, що зумовлено значним прискоренням електродних реакцій, а також зменшенням ризику отруєння платинових каталізаторів домішками монооксиду вуглецю, присутньому у водневому паливі [1; 3].

В останні роки проводяться інтенсивні дослідження для розробки альтернативних полімер-електролітних мембран на основі

економічно доступних полімерних матриць і нелетких безводних електролітів з іонною провідністю [2; 4; 7–12]. Серед останніх зростаючої популярності набувають протонні іонні рідини – рідкі або легкоплавкі солі, утворені бренстедівськими основами і кислотами [13–17]. Протонні іонні рідини містять мобільний протон у складі катіона, який здатний переміщуватись вздовж системи водневих зв'язків, утвореної кислотними та основними центрами [15]. Ці сполуки мають комплекс унікальних властивостей, зокрема низьку леткість, негорючість, високу протонну провідність і термічну стійкість, широкий діапазон електрохімічної стабільності. До перспективних протонпровідних електролітів відносять іонні рідини, які включають катіони диметилетиламонію, триетиламонію, імідазолію та аніони трифторметилсульфонат і біс(трифторметилсульфоніл)імід [13; 15].

В літературі описано нові перспективні полімер-електролітні мембрани для паливних елементів на основі сульфонованих ароматичних поліімідів і протонних іонних рідин [18–20]. Введення сульфонатних груп до складу поліімідів надає їм розчинності в апротонних полярних розчинниках, а також значно підвищує сумісність з іонними рідинами. Це дає можливість отримувати композитні мембрани поливом з розчину з високим вмістом протонних іонних рідин (60–80 %). Питома електропровідність таких систем досягає 10^{-2} См/см в області температур 120–160 °С [18; 20]. До недоліків сульфонованих поліімідних мембран слід віднести високу вартість їх виготовлення, зумовлену використанням дорогих мономерів і токсичних розчинників.

У працях [21; 22] отримано композитні мембрани на основі макропористих поліімідів, насичених протонними іонними рідинами трифторметилсульфонатом триетиламонію і дібутилфосфатом 1-бутилімідазолію. Питома електропровідність композитів, які містили 65–70 % іонних рідин, знаходилась в межах 0.01–0.1 См/см в області температур 115–130 °С. Однак пориста структура мембран зумовлювала значне погіршення їх фізико-механічних характеристик [21]. Крім того, висока розчинність у воді використаних іонних рідин може спричинювати їх низьку стійкість до вимивання водою, яка утворюється при роботі паливного елементу.

На відміну від традиційних ароматичних поліімідів, які розчиняються лише в

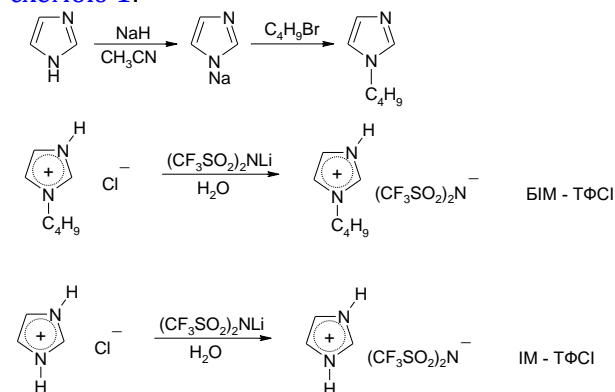
концентрованій сульфатній кислоті, комерційно доступний поліімід Matrimid має високу розчинність в органічних розчинниках і є зручним для отримання полімерних плівок [23]. Метою даної роботи було отримання нової протонобмінної мембрани на основі полііміду Matrimid і водостійкої протонної іонної рідини, яка має достатній рівень протонної провідності при температурах вищих за 100 °С.

Експериментальна частина

Для синтезу іонних рідин використовували такі реактиви: імідазол, 1-бромбутан, ацетонітрил, диметилформамід, метиленхлорид, хлоридна кислота (37 %), натрію сульфат ("Синбіас", Україна), натрію гідрид (60 %-ва суспензія в парафіні, Fluka), літію біс(трифторметилсульфоніл)імід (Acros).

В якості полімерної матриці для протонобмінної мембрани використовували поліімід Matrimid@5218 (Huntsman, Швейцарія). Поліетерамін Jeffamine® D-2000 (Huntsman) використовували як зшиваючий агент для полііміду.

Протонні іонні рідини, які включають аніон біс(трифторметилсульфоніл)імід і катіони імідазолію (ІМ-ТФСІ) і 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ) синтезували за схемою 1:



Scheme 1. Synthesis of protic ionic liquid BIM-TFSI

Схема 1. Синтез протонної іонної рідини БІМ-ТФСІ

15 г натрію гідриду (60 %-ва суспензія в парафіні) суспендували в 50 мл гексану, відфільтровували і додавали при перемішуванні до 200 мл сухого ацетонітрилу. До суміші вводили порціями 24 г (0.35 моль) імідазолу і продовжували реакцію впродовж 6 год. До суспензії натрієвої солі імідазолу додали 55 г (0.41 моль) 1-бромбутану, перемішували 4 год при кімнатній температурі і кип'ятили впродовж наступних 4 год. Осад натрію броміду відфільтровували,

ацетонітрил відганяли за нормального тиску. Отриманий 1-бутилімідазол переганяли у вакуумі водоструменевого насосу при 115–120 °С.

5 г (0.04 моль) 1-бутилімідазолу розчиняли в 40 мл 1 М хлоридної кислоти і додавали при перемішуванні розчин літію біс(трифторметилсульфоніл)іміду (11.6 г, 0.04 моль) в 50 мл води. Утворений водонерозчинний шар екстрагували метиленхлоридом (2x30 мл) і сушили розчин натрій сульфатом. Після відгонки метиленхлориду отримували прозору рухливу рідину БІМ-ТФСІ.

¹H ЯМР-спектр (400 МГц, ДМСО-D₆): δ, м.ч. (J, Гц): 0.92 (3H, т, СН₃, ²J = 7.3), 1.27 (м, 2H, СН₂), 1.75 (м, 2H, СН₂), 4.14 (т, 2H, NCH₂, ²J = 7.2), 7.53 (д, 1H, C₄-H), 7.66 (д, 1H, C₅-H), 8.84 (с, 1H, C₂-H), 12.5–12.9 (ш с, 1H, NH).

¹⁹F ЯМР-спектр (188 МГц, ДМСО-D₆): δ, м.ч. (J, Гц): 79.97 (6F, с, CF₃).

Синтез іонної рідини ІМ-ТФСІ

2 г (0.03 моль) імідазолу розчиняли в 15 мл 2 М хлоридної кислоти і додавали при перемішуванні розчин літію біс(трифторметилсульфоніл)іміду (8.7 г, 0.03 моль) у 40 мл води. Утворений водонерозчинний шар відділяли у розділювальній воронці і сушили у вакуумі 10 мбар при 100 °С протягом 12 год. Отримували ІМ-ТФСІ у вигляді аморфної сполуки білого кольору з температурою топлення 73 °С.

¹H ЯМР-спектр (400 МГц, ДМСО-D₆): δ, м.ч. (J, Гц): 7.54 (с, 2H, C₄-H, C₅-H), 8.77 (с, 1H, C₂-H), 9.38 (ш с, 2H, NH).

Отримання композитних плівок полііміду Matrimid з іонними рідинами

Для отримання композитної плівки Matrimid/ІМ-ТФСІ готували 5 %-й розчин полііміду в диметилформаміді, додавали іонну рідину ІМ-ТФСІ у кількості 40–100 % відносно маси полімеру і перемішували 2 год. Розчин виливали на скляну поверхню і витримували при температурі 70 °С впродовж 24 год. Залишки розчинника видаляли з плівки у вакуумі 1 мбар при 80 °С.

Для отримання композитної плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ готували 10 %-й розчин полііміду в метиленхлориді, додавали іонну рідину БІМ-ТФСІ у кількості 65–150 % відносно маси полімеру і перемішували 1 год. Розчин виливали на скляну поверхню і отримували полімерну плівку після видалення розчинника за кімнатної температури.

Для отримання зшитої плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ використовували

методику, описану в працях [24; 25]. 0.5 г полііміду розчиняли в 10 мл метиленхлориду, додавали 0.2 г поліетераміну Jeffamine D-2000 і перемішували впродовж 4 год. До розчину полімеру додавали БІМ-ТФСІ (1.2 г), перемішували 1 год і виливали на скляну поверхню. Після видалення розчинника при кімнатній температурі отримували плівку зшитого полііміду, яка містила 70% мас. протонної іонної рідини. Залишки метиленхлориду із полімерних плівок видаляли у вакуумі 10 мбар при 80 °С впродовж 12 год.

ІЧ-спектри поліімідних плівок отримували на спектрометрі Vertex-70 Bruker (Німеччина), обладнаного DTGS детектором. Полімерні зразки вводили в контакт із алмазним кристалом АTR (порушеного повного відбиття) і отримували спектр в області 400–4000 см⁻¹. Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500D (Paulik-Erdey, Угорщина) у діапазоні температур 20–1000 °С при швидкості нагрівання 10 °С/хв у повітрі. Механічні дослідження проводили з використанням розривної машини Р-50 (Мілаформ, Росія) при швидкості деформації 10 мм/хв. Електропровідність поліімідних композитів вимірювали двоконтактним методом на частотах 0.1, 1.0 і 10 кГц за допомогою вимірювача імітансу Е7-14 в температурному інтервалі 25–180 °С. Визначення комплексної електропровідності $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ проводили за допомогою імпедансного спектрометра Solortron SI 1260 в діапазоні частот від 10⁻¹ до 10⁶ Гц.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 показано частотну залежність дійсної та уявної складової комплексної питомої електропровідності іонної рідини БІМ-ТФСІ. Залежність провідності від частоти змінного струму вказує на іонний механізм перенесення заряду. На низьких частотах (10⁻¹ Гц) електропровідність системи знижується за рахунок накопичення зарядів на електродах, внаслідок чого відбувається блокування провідності подвійним електричним шаром. При збільшенні частоти іонна провідність зростає, а максимум на кривій 2 характеризує зменшення подвійного електричного шару в приелектродній області. При подальшому зростанні частоти (>10⁴ Гц) спостерігається розсіювання зарядів при проходженні через середовище.

Серед досліджених імідазолієвих протонних іонних рідин найвищу

електропровідність має біс(трифторметилсульфоніл)імід імідазолію (ІМ-ТФСІ), яка становить $2.7 \cdot 10^{-2}$ См/см при 130 °С [13]. Перенесення протонів у середовищі ІМ-ТФСІ відбувається як за транспортним механізмом, так і за механізмом Гротгуса завдяки амфотерній природі молекул імідазолу [14]. Однак спроба отримання полімер-електролітної мембрани на основі полііміду Matrimid та іонної рідини ІМ-ТФСІ поливом з розчину в диметилформаїді була невдалою через відсутність плівкоутворення при вмісті іонної рідини вище 25 %.

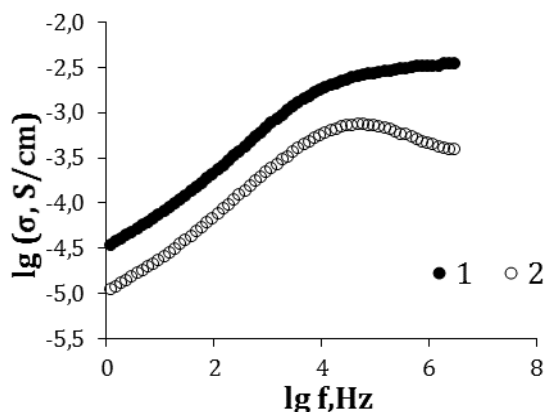


Fig. 1. Frequency dependences of real σ' (1) and imaginary σ'' (2) components of the electrical conductivity of BIM-TFSI protic ionic liquid at 20 °C

Рис. 1. Частотні залежності дійсної σ' (1) та уявної σ'' (2) складових комплексної питомої електропровідності іонної рідини BIM-ТФСІ за температури 20 °С

Присутність алкільного замісника в катіоні імідазолію іонної рідини BIM-ТФСІ суттєво знижує її здатність до протонного перенесення, що можна пояснити відсутністю одного рухливого атома водню, а також стеричними перешкодами. Питома електропровідність BIM-ТФСІ за кімнатної температури становить $3 \cdot 10^{-4}$ См/см, досягаючи мінімально необхідного рівня 10^{-3} См/см в інтервалі температур 90–180 °С (рис. 2). Незначний гістерезис прямого і зворотного ходу кривих залежності провідності від температури може означати присутність залишків води в іонній рідині. Лінійна залежність у напівлогарифмічному масштабі від температури вказує на можливість визначення енергії активації іонного перенесення за кутом нахилу кривої від оберненої температури згідно з рівнянням Ареніуса. Розрахована величина енергії активації електропровідності становить 0.14 eV.

Іонна рідина BIM-ТФСІ має значно кращу сумісність із поліімідом Matrimid у порівнянні

зі сполукою ІМ-ТФСІ, утворюючи гомогенні композитні плівки при вмісті до 40 %. Однак основним недоліком таких композитів є низька розривна міцність, на що вказують результати механічних тестувань (табл. 1). Ефективним методом покращення фізико-механічних характеристик поліімідних мембран є зшивання макромолекул полімеру хімічними агентами [26]. Згідно з літературними даними [24; 25], поліімід Matrimid легко взаємодіє з аліфатичними і ароматичними діамінами за кімнатної температури в метиленхлориді або хлороформі з перетворенням імідного циклу в амідні групи і, відповідно, утворенням зшитої структури (схема 2). Таким чином, застосування поліетераміну Jeffamine® D-2000 в якості зшиваючого агента дозволило отримати композитні плівки Matrimid/БІМ-ТФСІ з високим вмістом іонної рідини (70 %), які мають задовільні механічні характеристики (табл. 1). Аналіз ІЧ-спектрів (рис. 3, крива 2) свідчить про зменшення інтенсивності характеристичних піків поглинання імідного циклу при 1714 см^{-1} (симетричні валентні коливання зв'язку C=O) і 1362 см^{-1} (валентні коливання зв'язку C-N), що підтверджує взаємодію імідних груп полімеру з поліетераміном.

Згідно з результатами ТГА (рис. 4, табл. 2), температура початку деструкції іонної рідини BIM-ТФСІ (втрата маси 5 %) становить 358 °С, що вказує на її придатність для застосування у високотемпературних паливних елементах. Термічна стійкість композиту Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ помітно нижча у порівнянні з чистим поліімідом та іонною рідиною, проте залишається на достатньому рівні, перевищуючи 300 °С (табл. 2).

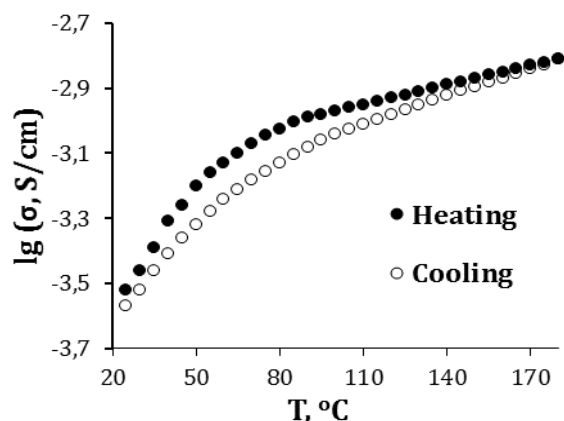


Fig. 2. Temperature dependences of ionic conductivity of BIM-TFSI at frequency of 1 kHz

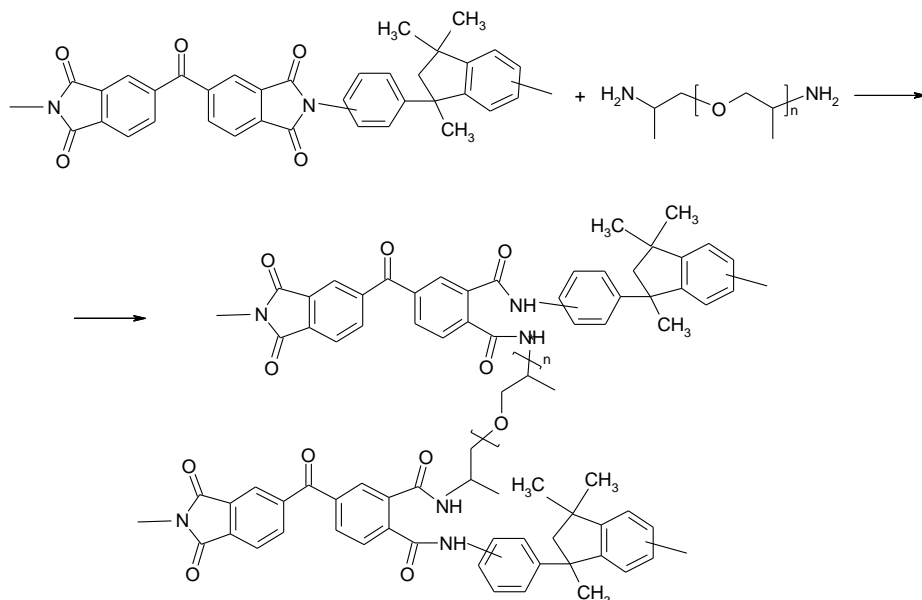
Рис. 2. Температурні залежності іонної провідності BIM-ТФСІ на частоті 1 кГц

Mechanical properties of Matrimid/BIM-TFSI composite films

Таблиця 1

Механічні властивості композитних плівок Matrimid/БІМ-ТФСІ

Sample	Tensile strength, мПа	Elongation at break, %
Matrimid	38 ± 2	7 ± 1
Matrimid/BIM-TFSI (40 %)	7 ± 1	9 ± 2
Matrimid/Jeffamine (10 mol. %)	48 ± 2	12 ± 2
Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (70 %)	18 ± 2	8 ± 1



Scheme 2. Cross-linking of polyimide Matrimid with polyetheramine Jeffamine

Схема 2. Зшивання полііміду Matrimid взаємодією з поліетераміном Jeffamine

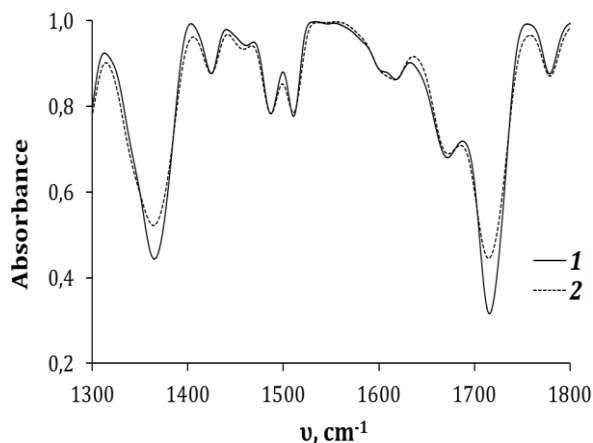


Fig. 3. IR-spectra of polyimide Matrimid (1) and Matrimid cross-linked with Jeffamine® D-2000 (10 mol. %) (2)

Рис. 3. ІЧ-спектри полііміду Matrimid (1) і полііміду, зшитого поліетером Jeffamine® D-2000 (10 mol. %) (2)

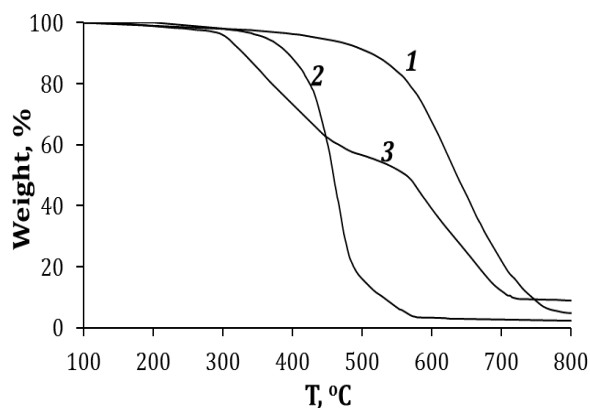


Fig. 4. TGA curves of polyimide Matrimid (1), BIM-TFSI (2) and Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (3)

Рис. 4. Криві ТГА полііміду Matrimid (1), БІМ-ТФСІ (2) і композиту Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ (3)

TGA data for polyimide samples

Table 2

Результати ТГА для поліімідних зразків

Таблиця 2

Sample	T _{Δm=5%} , °C	T _{Δm=10%} , °C	T _{Δm=20%} , °C	T _{Δm=50%} , °C
Matrimid	430	510	565	634
BIM-TFSI	358	391	424	459
Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI	306	329	370	457

Результати електрофізичних досліджень композитних плівок Matrimid/БІМ-ТФСІ наведено на рис. 5, 6 і в табл. 3. Поліімідна плівка з низьким вмістом іонної рідини (40 %) має максимальну питому електропровідність порядку 10^{-5} См/см при 180 °С (рис. 5, табл. 3), що недостатньо для функціонування паливного елемента. Композитна мембрана на основі зшитого поліімиду, яка містить 70 %

БІМ-ТФСІ, досягає необхідного рівня електропровідності 10^{-3} См/см при температурах вище 100 °С (рис. 6, табл. 3). Таким чином, вміст протонної іонної рідини 70 % у полімерній матриці забезпечує утворення суцільного протонпровідного середовища, яке має питому електропровідність близьку до чистої іонної рідини.

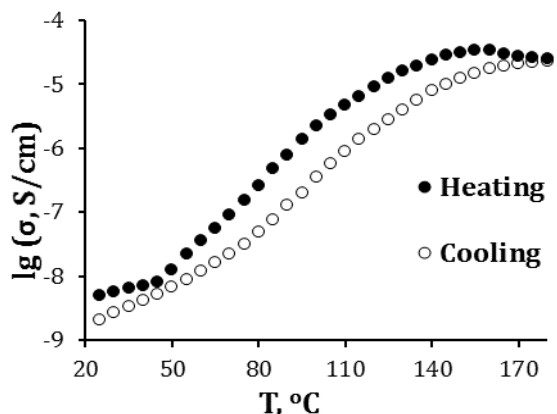


Fig. 5. Temperature dependences of ionic conductivity of Matrimid/BIM-TFSI (40 %) composite at frequency of 1 kHz

Рис. 5. Температурні залежності іонної провідності композиту Matrimid/БІМ-ТФСІ (40 %) на частоті 1 кГц

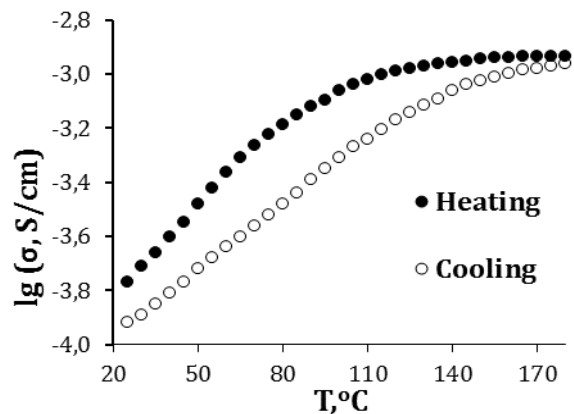


Fig. 6. Temperature dependences of ionic conductivity of Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (70 %) composite at frequency of 1 kHz

Рис. 6. Температурні залежності іонної провідності композиту Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ (70 %) на частоті 1 кГц

Electrical conductivity of Matrimid/BIM-TFSI composite membranes

Table 3

Питома електропровідність композитних мембран Matrimid/БІМ-ТФСІ

Таблиця 3

Sample	$\sigma, S/cm$			
	25 °C	80 °C	120 °C	180 °C
BIM-TFSI	$3 \cdot 10^{-4}$	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$
Matrimid/BIM-TFSI (40 %)	$5 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-5}$
Matrimid/Jeffamine/BIM-TFSI (70 %)	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$

Висновки

В даній роботі отримано нову протонобмінну мембрану на основі комерційного поліімиду Matrimid технологічно простим методом без додаткової стадії сульфонування полімеру. Синтезовано гідрофобну протонну іонну рідину біс(трифторметилсульфоніл)імід 1-бутилімідазолію (БІМ-ТФСІ), яку використано в якості протонпровідного електроліту. Температура початку деструкції БІМ-ТФСІ становить 358 °С, а питома електропровідність досягає значення порядку 10^{-3} См/см при температурах вище 100 °С. Отримано композитну плівку на основі зшитого поліімиду Matrimid з високим вмістом протонної іонної рідини (70 %) поливом з розчину в метиленхлориді. В якості зшиваючого агенту для поліімиду

використано поліетерамін Jeffamine® D-2000. Згідно з результатами механічних і термічних досліджень, композит Matrimid/Jeffamine/БІМ-ТФСІ має міцність на розрив 18 мПа і є термічно стійким до 306 °С. Питома електропровідність поліімідної плівки, насиченої протонною іонною рідиною, становить $2.7 \cdot 10^{-4}$ См/см при кімнатній температурі і має порядок 10^{-3} См/см в інтервалі температур 120–180 °С. Таким чином, отримані результати вказують на перспективність композиту Matrimid/БІМ-ТФСІ для застосування в якості протонобмінної мембрани у паливних елементах, які експлуатуються при температурах вище 100 °С за відсутності зволоження.

Бібліографічні посилання

- [1] Behling, N. K. Fuel cells: current technology challenges and future research needs / N. K. Behling. – Oxford: Newnes, 2012. – 704 p.
- [2] Zhang, H. Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells / H. Zhang, P. K. Shen // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, N 5. – P. 2780–2832.
- [3] Breeze, P. Fuel cells / P. Breeze. – London: Academic Press, 2017. – 100 p.
- [4] Kraysberg, A. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells / A. Kraysberg, Y. Ein-Eli // *Energy fuels.* – 2014. – Vol. 28, N 12. – P. 7303–7330.
- [5] Kumar, R. Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells / R. Kumar, C. Xu, K. Scott // *Rcs. Adv.* – 2012. – Vol. 2. – P. 8777–8782.
- [6] Sahu, A. K. Sulfonated graphene-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity / A. K. Sahu, K. Ketpang, S. Shanmugam, O. Kwon, S. Lee, H. Kim // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120, N 29. – P. 15855–15866.
- [7] Alcaide, F. Proton-conducting membranes from phosphotungstic acid-doped sulfonated polyimide for direct methanol fuel cell applications / F. Alcaide, G. Álvarez, L. Ganborena, J. J. Iruin, O. Miguel, J. Alberto Blazquez // *Polym. Bull.* – 2009. – Vol. 62, N 6. – P. 813–827.
- [8] Pu H. Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide / H. Pu, H. Qin, L. Tang, X. Teng, Z. Chang // *Elechtochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54, N 9. – P. 2603–2609.
- [9] Zuo, Z. Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells / Z. Zuo, Y. Fu, A. Manthiram // *Polymers.* – 2012. – Vol. 4. – P. 1627–1644.
- [10] Giang, G. Application of phosphoric acid and phytic acid doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC / G. Giang, J. Qiao, F. Hong // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37, N 11. – P. 9182–9192.
- [11] Chandan, A. High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) - A review / A. Chandan, M. Hattenberger, A. El-kharouf, S. Du, A. Dhir, V. Self, B. J. Pollet, A. Ingram, W. Bujalski // *J. Power Sourc.* – 2013. – Vol. 231, №1. – P. 264–278.
- [12] Hwang, K. Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system / K. Hwang, J.-H. Kim, S.-Y. Kim, H. Byun // *Energies.* – 2014. – Vol. 7. – P. 1721–1732.
- [13] Susan, Md. A. B. H. Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors / Md. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe // *Chem. Commun.* – 2003, N 8. – P. 938–939.
- [14] Noda, A. Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes / A. Noda, Md. A. B. H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima // *J. Phys. Chem.* – B 2003. – Vol. 107, N 17. – P. 4024–4033.
- [15] Nakamoto, H. Brønsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes / H. Nakamoto, M. Watanabe // *Chem. Commun.* – 2007, N 24. – P. 2539–2541.
- [16] Greaves, T. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications / T. Greaves, C. Drummond // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108, N 1. – P. 206–237.
- [17] Lee, S.-Y. Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids / S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132, N 28. – P. 9764–9773.
- [18] Lee, S.-Y. Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells / S.-Y. Lee, T. Yasuda, M. Watanabe // *J. Power Sourc.* – 2010. – Vol. 195, N 18. – P. 5909–5914.
- [19] Deligöz, H. Development of a new highly conductive and thermomechanically stable complex membrane based on sulfonated polyimide/ionic liquid for high temperature anhydrous fuel cells / H. Deligöz, M. Yilmazoğlu // *J. Power Sourc.* – 2011. – Vol. 196, N 7. – P. 3496–3502.
- [20] Chen, B.-K. 4,4'-oxydianiline (ODA) containing sulfonated polyimide/protic ionic liquid composite membranes for anhydrous proton conduction / B.-K. Chen, T.-Y. Wu, C.-W. Kuo, Y.-C. Peng, I.-C. Shin, L. Hao, I.-W. Sun. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – Vol. 38, N 26. – P. 11321–11330.
- [21] Langevin, D. High-Temperature Ionic-Conducting Material: Advanced Structure and Improved Performance / D. Langevin, Q. T. Nguyen, S. Marais, S. Karademir, J.-Y. Sanchez, C. Iojoiu, M. Martinez, R. Mercier, P. Judeinstein, C. Chappey // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. – N 30. – P. 15552–15561.
- [22] Dahi, A. Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures / A. Dahi, K. Fatyeyeva, D. Langevin, C. Chappey, S. Rogalsky, O. Tarasyuk, S. Marais // *Elechtochim. Acta.* – 2014. – Vol. 130. – P. 830–840.
- [23] Matrimid® 5218 technical datasheet. Way of Access: <http://adhesives.specialchem.com/product/p-huntsman-matrimid-5218>
- [24] Nistor, C. Composite membranes with cross-linked Matrimid selective layer for gas preparation / C. Nistor, S. Shishatskiy, M. Popa, S. P. Nunes // *EEMG.* – 2008. – Vol. 7, N 6. – P. 653–659.
- [25] Zhao, H.-Y. Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties / H.-Y. Zhao, Y.-M. Cao, X.-L. Ding, M.-Q. Zhou, Q. Yuan // *J. Membrane Sci.* – 2008. – Vol. 323, N 1. – P. 176–184.
- [26] Kausar, A. Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cells: a review / A. Kausar // *Polym. Plast. Technol. Eng.* – 2017 (Accepted manuscript published online).

References

- [1] Behling, N. K. (2012). *Fuel cells: current technology challenges and future research needs*. Oxford, UK: Newnes.
- [2] Zhang, H., Shen, P. K. (2012). Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Chem. Rev.*, 112(5), 2780–2832. <https://doi.org/10.1021/cr200035j>
- [3] Breeze, P. (2017). *Fuel cells*. London, UK: Academic Press.
- [4] Kraysberg, A., Ein-Eli, Y. (2014). Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells. *Energy fuels.*, 28(12), 7303–7330. <https://doi.org/10.1021/ef501977k>
- [5] Kumar, R., Xu, C., Scott, K. (2012). Graphite oxide/Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells. *RCS. Adv.*, 2, 8777–8782. <https://doi.org/10.1039/C2RA20225E>

- [6] Sahu, A. K., Ketpang, K., Shanmugam, S., Kwon, O., Lee, S., Kim, H. (2016). Sulfonated graphene-Nafion composite membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under reduced relative humidity. *J. Phys. Chem. C*, 120(29), 15855–15866. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11674>
- [7] Alcaide, F., Álvarez, G., Ganborena, L., Iruin, J. J., Miguel, O., Alberto Blazquez, J. (2009). Proton-conducting membranes from phosphotungstic acid-doped sulfonated polyimide for direct methanol fuel cell applications *Polym. Bull.*, 62(6), 813–827. <https://doi.org/10.1007/s00289-009-0061-z>
- [8] Pu, H., Qin, H., Tang, L., Teng, X., Chang, Z. (2009). Studies on anhydrous proton conducting membranes based on imidazole derivatives and sulfonated polyimide. *Electrochim. Acta*, 54(9), 2603–2609. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.057>
- [9] Zuo, Z., Fu, Y., Manthiram, A. (2012). Novel blend membranes based on acid-base interactions for fuel cells. *Polymers*, 4, 1627–1644. <https://doi.org/10.3390/polym4041627>
- [10] Giang, G., Qiao, J., Hong, F. (2012). Application of phosphoric acid and phytic-acid doped bacterial cellulose as novel proton-conducting membranes to PEMFC. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37(11), 9182–9192. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.195>
- [11] Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B. J., Ingram, A., Bujalski, W. (2013). High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review. *J. Power Sourc.*, 231(1), 264–278. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126>
- [12] Hwang, K., Kim, J.-H., Kim, S.-Y., Byun, H. (2014). Preparation of polybenzimidazole-based membranes and their potential applications in the fuel cell system. *Energies*, 7, 1721–1732. <https://doi.org/10.3390/en7031721>
- [13] Susan, Md. A. B. H., Noda, A., Mitsushima, S., Watanabe, M. (2003). Brønsted acid-base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors. *Chem. Commun.*, 8, 938–939. <https://doi.org/10.1039/B300959A>
- [14] Noda, A., Susan, Md. A. B. H., Kudo, K., Mitsushima, S. (2003). Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 107(17), 4024–4033. <https://doi.org/10.1021/jp022347p>
- [15] Nakamoto, H., Watanabe, M. (2007). Brønsted acid-base ionic liquids for fuel cell electrolytes. *Chem. Commun.*, 24, 2539–2541. <https://doi.org/10.1039/B618953A>
- [16] Greaves, T., Drummond, C. (2008). Protic Ionic Liquids: Properties and Applications. *Chem. Rev.*, 108(1), 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>
- [17] Lee, S.-Y., Ogawa, A., Kanno, M., Nakamoto, H., Yasuda, T., Watanabe, M. (2010). Nonhumidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(28), 9764–9773. <https://doi.org/10.1021/ja102367x>
- [18] Lee, S.-Y., Yasuda, T., Watanabe, M. (2010). Fabrication of protic ionic liquid/sulfonated polyimide composite membranes for non-humidified fuel cells. *J. Power Sourc.*, 195(18), 5909–5914. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.045>
- [19] Deligöz, H., Yilmazoğlu, M. (2011). Development of a new highly conductive and thermomechanically stable complex membrane based on sulfonated polyimide/ionic liquid for high temperature anhydrous fuel cells. *J. Power Sourc.*, 196(7), 3496–3502. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.033>
- [20] Chen, B.-K., Wu, T.-Y., Kuo, C.-W., Peng, Y.-C., Shin, I.-C., Hao, L., Sun, I.-W. (2013). 4,4'-oxydianiline (ODA) containing sulfonated polyimide/protic ionic liquid composite membranes for anhydrous proton conduction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(26), 11321–11330. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.053>
- [21] Langevin, D., Nguyen, Q. T., Marais, S., Karademir, S., Sanchez, J.-Y., Jojoiu, C., Martinez, M., Mercier, R., Judeinstein, P., Chappey, C. (2013). High-temperature ionic-conducting material: advanced structure and improved performance. *J. Phys. Chem. C*, 117(30), 15552–15561. <https://doi.org/10.1021/jp312575m>
- [22] Dahi, A., Fatyeyeva, K., Langevin, D., Chappey, C., Rogalsky, S., Tarasyuk, O., Marais, S. (2014). Polyimide/ionic liquid composite membranes for fuel cells operating at high temperatures. *Electrochim. Acta.*, 130, 830–840. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.071>
- [23] Matrimid® 5218 technical datasheet. <http://adhesives.specialchem.com/product/p-huntsman-matrimid-5218>
- [24] Nistor, C., Shishatskiy, S., Popa, M., Nunes, S. P. (2008). Composite membranes with cross-linked Matrimid selective layer for gas preparation. *EEMG*, 7(6), 653–659. <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMG>
- [25] Zhao, H.-Y., Cao, Y.-M., Ding, X.-L., Zhou, M.-Q., Yuan, Q. (2008). Effects of cross-linkers with different molecular weights in cross-linked Matrimid 5218 and test temperature on gas transport properties. *J. Membrane Sci.*, 323(1), 176–184. <http://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.06.026>
- [26] Kausar, A. (2017). Progression from polyimide to polyimide composite in proton-exchange membrane fuel cells: a review. *Polym. Plast. Technol. Eng.*, (Accepted manuscript published online). <http://dx.doi.org/10.1080/03602559.2016.1275688>