

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОТОНПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Перевозникова Я.В.<sup>1</sup>, Щербакова Н.Н.<sup>2</sup>, Колоколова Е.В.<sup>1</sup>, Перешивайлов В.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия (410054, Россия, г. Саратов, ул. Политехническая, 77) e-mail: vitperes@mail.ru

<sup>2</sup>Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия (410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83), e-mail: nn--sar@mail.ru

---

Исследованы характеристики электролита, изготовленного на основе водного раствора поливинилового спирта (при различных условиях (температурные и волновые воздействия, временной фактор), с помощью экспресс методов инфракрасной спектроскопии и определения вязкости). Проведен сравнительный анализ полученных кривых ИК - спектров образцов электролита после термообработки – нагрева до рабочих температур (максимально 70<sup>0</sup>С), обработанных ультрафиолетовым и инфракрасным облучением. Проведены измерения динамической вязкости электролита при нагреве и остывании, построены кривые изменения вязкости. При одинаковой температуре получены однозначные показатели вязкости электролита, что свидетельствует об отсутствии деструкции поливиниловой матрицы в условиях производства и эксплуатации. Описанные методы могут быть использованы на практике, когда требуется быстро определить технологические характеристики материала.

---

Ключевые слова: поливиниловый спирт, электролит, вязкость, ИК-спектроскопия, ультрафиолетовое облучение, инфракрасное облучение.

## DEFINITION OF TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL CHARACTERISTICS OF PROTON-EXHANGING POLYMERIC ELECTROLITE

Perevoznikova Y.V.<sup>1</sup>, Shcherbakova N.N.<sup>2</sup>, Kolokolova E.V.<sup>1</sup>, Pereshivailov V.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Saratov, Russia (410054, Russia, Saratov, street Polytechnical, 77), e-mail: vitperes@mail.ru

<sup>2</sup> Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky Educational and Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Russia (410012, Russia, Saratov, street Astrakhan 83,), an e-mail: nn - sar@mail.ru

---

Characteristics of the electrolyte, the received on the basis of aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVOH) under various conditions (temperature and wave influences, time factor), with the help the express of methods of infrared spectroscopy and determination of viscosity are researched. The comparative analysis of the obtained spectral curves of the samples of the electrolyte after heat treatment of operating temperature (maximum 70<sup>0</sup>С), processed by ultra-violet and infrared radiation is carried out. Measuring of dynamic viscosity of electrolyte is conducted at heating and cooling-down, the curves changes of viscosity are built. At an identical temperature the unambiguous indexes of viscosity of electrolyte are got, that testifies to absence to destruction of polyvinyl matrix in the conditions of production and exploitation. The described methods can be used in practice, when it is required quickly to define technological descriptions of material.

---

Keywords: polyvinyl spirit, electrolite, viscosity, IR -spectroscopy, an ultra-violet irradiation, an infra-red irradiation.

Современное производство – это непрерывное и возобновляемое производство с широкой гаммой возможностей модифицирования и интенсификации технологических процессов одновременно. Требования рынка и развивающийся спрос на продукцию заставляют использовать обработанное сырье, готовые полуфабрикаты и внедрять все новые технологические средства интенсификации для выпуска больших объемов продукции улучшенного качества. Основная цель проведенных исследований – это подбор типа электролита. Рассматриваемый в данной работе материал – полимерный твердый электролит с униполярной проводимостью по водороду, используемый в производстве в виде водного

раствора поливинилового спирта и органических компонентов, что обеспечивает упрощение методики синтеза, использования и контроля качества. Полимерные протонпроводящие композиционные материалы (полимерные электролиты), приготовленные по растворной технологии с твердым электролитом, диспергированным в полимерной матрице, широко применяются для изготовления электролитических (электрохимических) конденсаторов. Выбор электролита обусловлен тем, что в качестве полимерной матрицы использован ПВС, макромолекулы которого способны образовывать собственную систему водородных связей без использования токсичных и ядовитых веществ, сохраняя при этом высокую проводимость в достаточно широком интервале влажности и температуры [1,3-5]. Публикации по композитам, образованным полимерами с протонными проводниками не дают достаточно сведений для практического внедрения материала в производство, поэтому рассмотрение этого вопроса является объектом исследования.

В рассматриваемом случае роль полимерного электролита состоит в обеспечении беспрепятственного протонного транспорта с анода на катод и эффективном разделении электродов для предотвращения прямого электрического контакта электродов и химической реакции, материал должен быть устойчив к температурным воздействиям. Рассматриваемый материал должен представлять однородную гомогенную систему с определенной вязкостью, ПВС должен образовывать стабильные полимерные цепочки, не разрушающиеся от воздействия температуры, волновых и токовых нагрузок, вода должна удаляться без деструкции полимерной основы композита.

Отсюда основные требования для обеспечения хороших характеристик: отсутствие свободной воды; отсутствие температурной деструкции в необходимом (заданном) температурном интервале; стабильные показатели вязкости при рабочих температурах; долговременная механическая стабильность, отсутствие возможности образования газовых реагентов; долговременная химическая стабильность. Использование различных средств интенсификации для удаления свободной воды и полимеризации вносит свои коррективы, и важно знать вязкость материала в процессе изготовления ПК, при транспортировке в аппаратах и в процессе эксплуатации, восстановлении для вторичного использования.

В работе [5] отмечается, что в ПВС образуются полимерные цепи с последовательностью чередующихся двойных и одинарных углерод-углеродных связей  $(-CH = CH-)_n$ , дегидратация полимера происходит при  $200^{\circ}C$  с образованием изолированных и сопряженных двойных связей между атомами углерода в основной цепи. Возникают изолированные и соседствующие связи  $C = C$ , образование которых ускоряется вблизи карбонильной группы  $C = O$ . В окислительных условиях двойные углеродные связи

являются неустойчивыми, происходит дальнейшее окисление, сопровождающееся деструкцией молекул полимера.

В работах [1,4] было показано, что полимерные электролиты(ПЭ) на основе ПВС и ароматических сульфоновых кислот обладают высокими транспортными характеристиками. При нагревании до 200°C наблюдается только обратимая десорбция воды, а при более высоких температурах в газовой фазе присутствуют продукты разложения полимера: SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> и СН-содержащие фрагменты.

*Постановка задачи.* Определить температурную стабильность ПК посредством исследования вязкостных характеристик, определения наличия свободной воды и новых структур.

*Используемое оборудование:*

1. Спектрометр «ИК спектрометр Nicolet 6700» производства фирмы Thermo Fisher Scientific Inc. (США) с программным обеспечением OMNIC. Измерения проводились с помощью приставки нарушенного полного внутреннего отражения в диапазоне обратных сантиметров от 4000 до 400 см<sup>-1</sup> (кристалл ZnSe).

2. Вискозиметр Brookfield LVDV – П+Шпиндель №31. 15-300000 сПз.

*Объект исследования и условия приготовления образцов:*

ПЭ наносился на предметное стекло размером 24×24×0,2 мм<sup>3</sup> при помощи медицинского шприца. Доза раствора 0,1 мл. Стекла маркировались маркером, образцы высушивались в различных условиях:

- сушка в естественных условиях на воздухе при комнатной температуре, 18ч.
- нагрев с использованием инфракрасного излучения (ИК), 5мин
- нагрев с использованием одновременно (ИК) и ультрафиолетового облучения (УФО), 10 мин

Максимальная температура нагрева ПЭ содержащего ПВС – 70°C.

Затем предметные стекла с образцами размещались в пластмассовых прозрачных контейнерах до проведения определения на ИК спектрометре. Большинство полос поглощения в ИК-спектрах органических соединений не поддаются расшифровке по табличным данным характеристических частот, поэтому спектры анализировались методом сравнения. Совмещенные ИК-спектры образцов пленки электролита, высушенного в различных условиях и ИК-спектр жидкого ПЭ (капля электролита) приведены на рисунках 1 и 2. ИК-спектр жидкого ПЭ (верхняя линия на рис. 1), отражает присутствие большого количества воды и гидратных соединений, о чем свидетельствует интенсивное поглощение в областях 2800–3700, 1500–1800 и ниже 1000 см<sup>-1</sup>. ПВС обнаруживает себя в виде относительно слабых полос в интервалах 2800–3000 и 1000–1400 см<sup>-1</sup> по

характеристическому участку ИК-спектра слева (1200-4000) определяется наличие в молекулах функциональных групп  $\equiv CH$ ,  $=C=O$ ,  $\equiv C-C\equiv$ .

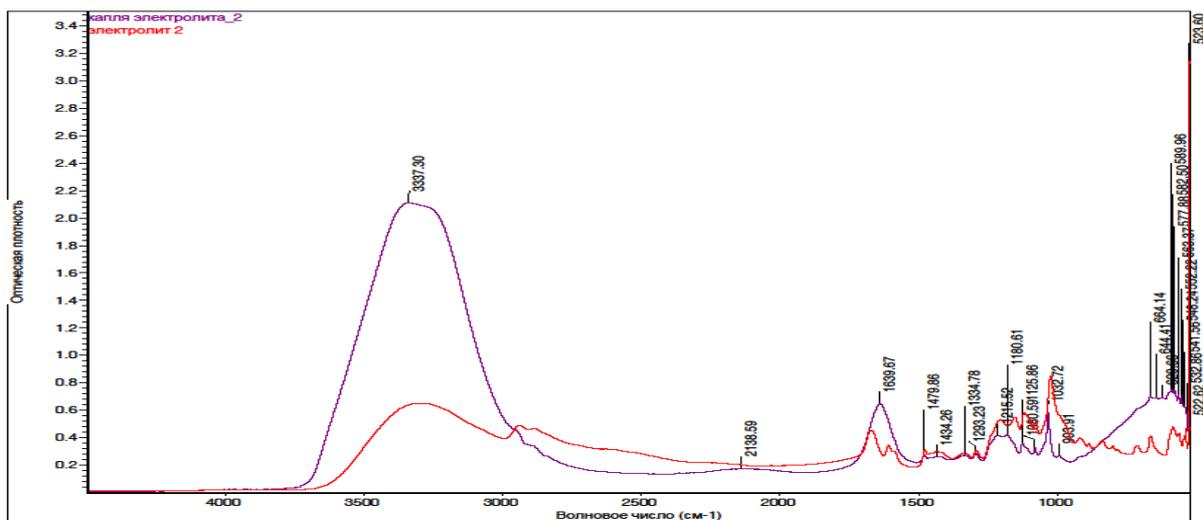


Рис. 1. ИК-спектр сравнения исходного образца с образцом, обработанным при ИК-нагреве

Согласно [2,6], полосы поглощения с максимумами на 1094 и 1330  $\text{cm}^{-1}$ , соответствуют деформационным колебаниям O–H и валентным колебаниям связи C–O вторичного спирта, каковым является ПВС. В процессе термического разложения наблюдаются изменения в ИК-спектрах ПВС: изменение интенсивности и положения отдельных полос, а также появление новых полос поглощения. Однако, при увеличении времени прогрева образца, на воздухе наблюдается последовательное уменьшение интенсивности полос, обусловленных валентными колебаниями связей O–H и C–H, вплоть до практически полного их исчезновения. На наш взгляд это связано с дегидратацией и окислением молекул ПВС. Основное отличие ИК спектров образцов после сушки и обработки от спектра капли электролита (рисунок 2) – это уменьшение интенсивности пика в области 3337-3339  $\text{cm}^{-1}$ , появление пика в области 2939-2945, раздвоение пика 1639  $\text{cm}^{-1}$ , пики 1669-1673 и 1608-1610  $\text{cm}^{-1}$ , а также появление ряда пиков в области 500-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



Все это свидетельствует о достижении нужных результатов от использования средств интенсификации ИК- и УФО- обработки электролита: удаление воды и образование межмолекулярных Н-связей в полимере.

Для изучения влияния температуры на вязкость ПЭ была проведена серия экспериментов: определение динамической вязкости электролита производилось при нагреве и остывании при одних и тех же температурах. Каждая проба нагревалась отдельно до заданной температуры и производилось измерение вязкости, по мере остывания проб производились замеры. На рисунке 4 представлены: прямая линия – изменение температуры, параллельные кривые изменения вязкости при нагреве «Вязкость сПз», и зеленая линия – «Вязкость 2» при остывании, показания термомпары нанесены на линии изменения температуры, по оси абсцисс – точки замера вязкости в соответствии с температурой.

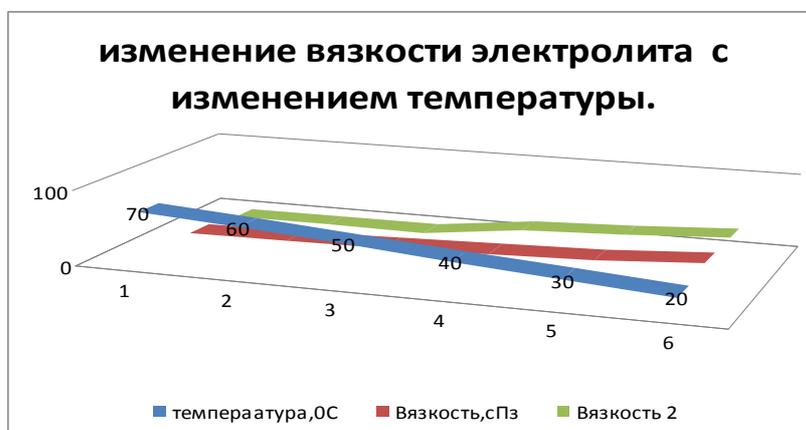


Рис. 4. Динамика снижения вязкости электролита с ростом температуры (красная линия) и нарастания вязкости - с падением температуры (зеленая линия), синяя линия – температура ( $^{\circ}\text{C}$ ) при измерении

Выводы:

1. ПЭ не претерпел реструктуризации под воздействием ИК и УФО обработки, поэтому данные методы могут использоваться для интенсификации технологических процессов. Использование ИК и УФО – обработки в течение 5-10 минут оказывается столь же действенным, как и сушка на воздухе на протяжении 18 часов.
2. В высушенных образцах ПЭ присутствуют группы, свидетельствующие об имеющихся сильных водородных связях.
3. Кривые изменения динамической вязкости электролита, как при нагреве, так и при остывании одинаковы. Это свидетельствует, о том, что электролит не изменил своих характеристик, и рабочий температурный диапазон технологически выбран верно.

## Список литературы

1. Колоколова Е.В. Протонпроводящие твердые электролиты для создания топливных элементов /А.М. Михайлова, Л.В. Никитина, Е.В. Колоколова, С.А. Егорова // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы IV науч.-техн. конф. СГУ. – Саратов, 2005. – С. 487-490.
2. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. – М.: Физматлит, 2001. – 582 с.
3. Перевозникова Я.В. Оборудование для модификации электродной фольги перед нанесением электролита /Я.В. Перевозникова, В.В. Слепцов, В.К. Перешивайлов // «Вакуумная техника и технология-2012»: материалы науч.-техн. конф. – СПб., 2012. – Том 22. - № 3. – С.157-160.
4. Писарева А.В. Сульфосодержащие органические и органонеорганические соединения и материалы с высокой протонной проводимостью / А.В. Писарева, Р.В. Писарев // Альтернативная энергетика и экология. – 2008. - №2(58). – С.107–115.
5. Просанов И.Ю. Исследование термического разложения ПВС методами ИК- и КР-спектроскопии /И.Ю. Просанов, А.А. Матвиенко // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 10.
6. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: МГУ, 2012. – 54 с.

### Рецензенты:

Ткачев А.Г., д.т.н., профессор, член-корреспондент РАЕН, зав кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», Технологический институт ФГБОУ ВПО Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов;

Слепцов В.В., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Радиоэлектроника» Российского государственного технического университета им. К.Э. Циолковского, г. Москва.