

«Сейфуллин оқулары – 18: « Жастар және ғылым – болашаққа көзқарас» халықаралық ғылыми -практикалық конференция материалдары = Материалы международной научно-практической конференции «Сейфуллинские чтения – 18: « Молодежь и наука – взгляд в будущее» - 2022.- Т.1, Ч.VI. – С.24-27

ПЛАТИНА КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ ЖОҚ NAFION ТИПТІ МЕМБРАНАЛАРДАҒЫ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЖӘНЕ ӨТКІЗГІШ ҚАСИЕТТЕРІ

*Әуелбек П.Ә., 2 курс магистранты
С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті, Нұр-
Сұлтан қ.*

Бұл мақалада мембраналық-электронды блоктың бөлігі ретінде CoTe/C катализаторлары бар Nafion полимерлі мембранасының диэлектрлік және өткізгіш қасиеттері зерттелген. Nafion типті мембраналардағы құрылымның, диэлектрлік және өткізгіш қасиеттердің өзара байланысына қатысты мәселелер нақтыланды. CoTe/C катализаторының берілген полимерлі мембранадағы поляризация мен өткізгіштіктің релаксация процестеріне әсері бағаланды. Осы жүйенің тиімділігін арттыру үшін Cote/c катализаторының бөлігі ретінде Nafion типті мембраналардың оңтайлы жұмыс режимі орнатылды.

Түйінді сөздер: nafion мембранасы, отын элементтері, релаксация процесі, диэлектрлік тұрақты, диэлектрлік жоғалу бұрышының тангенсі, катализатор.

Кіріспе. Жанармай элементтері (ЖЭ) көбірек назар аударады, өйткені олар батареяларға балама бола алады және экологиялық таза. Полимерлі ЖЭ-нің негізгі бөлігі қатты полимерлі электролиттер (ҚПЭ) болып табылады, олар жоғары иондық өткізгіштікті қамтамасыз ету керек, өйткені ЖЭ жұмысының тиімділігі дәл осы көрсеткішке байланысты [1]. Қатты полимерлі отын элементтерінің (ҚПЖЭ) тартымдылығына қарамастан, олар жеткілікті жоғары экономикалық бәсекеге қабілеттілікке байланысты жаппай қолдануды таппады. ҚПЖЭ өзіндік құнының көп бөлігін электродты материалдар мен катализаторлар құрайды. Сондықтан платина катализаторын ауыстыру үшін біз CoTe/C типті металл-халькогенидті катализаторларды әзірледік [2].

Мембраналық - электродты блоктың (МЭБ) құрамындағы осы катализаторлар жұмысының тиімділігін бағалау мақсатында осы катализатордың политетрафторэтиленнің (NAFION) поляризациялық және өткізгіш қасиеттерін зерттеу қажет.

Nafion өткізгіш қасиеттері [3] жұмыста, ал олардың диэлектрлік қасиеттері [4] жұмыста зерттелген. Алайда, CoTe/C катализаторының Nafion типті мембрананың диэлектрлік және өткізгіш қасиеттеріне әсері жеткілікті зерттелген жоқ. Тек [5] жұмыста температура интервалында көрсетілген үлгілердің жиіліктік диэлектрлік сипаттамалары ішінара зерттелді. Осыған

байланысты Nafion мембраналарының диэлектрлік және өткізгіш қасиеттерін зерттеу өзекті болып табылады.

2. Эксперимент әдістемесі. CoTe/C катализаторлары бар Nafion мембраналары негізінде МЭБ алу дәстүрлі технология бойынша жүзеге асырылды [2].

CoTe /C катализаторы металл-халькогенидті кластерлер негізінде алынады, онда металл және халькоген атомдары бір-бірімен тікелей байланысады, қатаң стехиометриялық қатынаста болады және органикалық топтармен қоршалған. CoTe/C катализаторын алу технологиясы [2] жұмыста келтірілген .

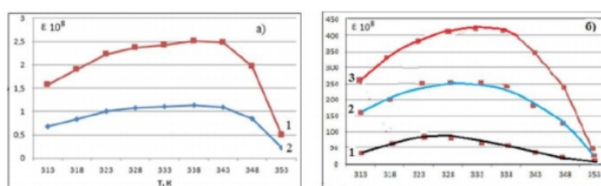
Nafion-ға деген үлкен қызығушылық оның төмен температуралы сутегі отын элементтерінде қолданылуымен байланысты [1]. Бұл ЖЭ көбірек назар аударады, өйткені олар жоғары температуралы ЖЭ-ге қарағанда үнемді. Диэлектрлік және өткізгіш қасиеттерін анықтау R, L, C метрлік аспаптың көмегімен спектроскопия құрамында CoTe/Cotton катализаторлары бар nafion қатты полимерлік мембранасында жүргізілді. Өлшеу 295 – 375K температура аралығында және $5 - 10^4$ Гц жиілік диапазонында жүргізілді.

3.Нәтижелер мен талқылаулар.ҚПЭ Nafion диэлектрик қасиеттері z үлгісінің кедергісімен келесі формуламен байланысты күрделі диэлектрлік өтімділігімен $\varepsilon = \varepsilon' + j\varepsilon''$ сипатталады:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{-j}{\omega Z(\omega) C_0} \quad (1)$$

мұндағы ω - бұрыштық жиілік, C_0 – үлгі ұстағыштың сыйымдылығы.

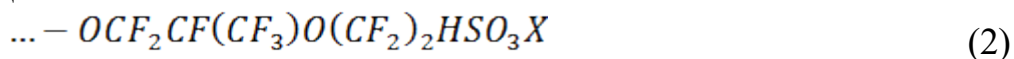
Сур.-1 CoTe/C катализаторлары бар МЭБ құрамына кіретін Nafion мембраналарының диэлектрлік өтімділігінің $\varepsilon(T)$ және $\text{tg } \delta(T)$ диэлектрлік жоғалу бұрышының тангенсін зерттеу нәтижелері келтірілген.



1-сурет – А) 1– 20 Гц және 2 – 100 Гц; б) 1– 500 Гц, 2-5 кГц және 3-10 кГц мынадай жиіліктерде CoTe/C катализаторлары бар nafion мембраналары үшін диэлектрлік өтімділіктің $\varepsilon(T)$ температуралық тәуелділігі.

$\varepsilon(t)$ тәуелділіктегі диэлектрлік тұрақтылықтың өсуі зарядталған бөлшектердің қозғалғыштығының артуымен байланысты болуы мүмкін, олардың құрамында (SO – 3) –су топтары болуы мүмкін.

[2, 5, 6] сәйкес Nafion фрагменті-құрамында аз мөлшерде сульфонат функционалды топтары бар перфторланған полимер ішінара (2)формуламен сипатталады:



мұндағы $X = SO_3; SO_3H; SO_3N$ немесе SO_3K , $T = 343K$ температурада диэлектрлік өтімділік нөлге ұмтылады, әсіресе төмен жиіліктерде (1 а суреттегі 1 қисықты қараңыз).

Көріп отырғаныңыздай, су ҚПЭ қасиеттеріне үлкен әсер етеді. Nafion мембранасында өткізгіш қосылыстар су кластерлері болып табылады. Содан кейін j ток тығыздығының E электр өрісіне қатынасы ретінде анықталған өткізгіштіктің жиілікке тәуелділігін (5) формуламен сипаттауға болады [3]:

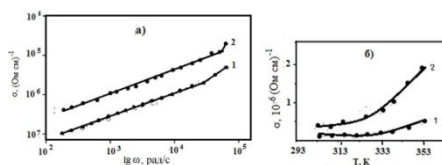
$$\sigma = \frac{j \cdot f \rho \nu D_p q m}{\omega D_p E} \quad (5)$$

мұнда D_p — кластер ішіндегі протондардың орташа ұзындығы амплитудасы, ρ — кластерлердің көлемдік концентрациясы, q — кластердің мольды заряды, яғни электр өрісінің әсерінен қозғалатын бір кластер бөлшектерінің жалпы заряды.

(5) формуладан, егер q мольды зарядының мөлшері және ρ кластерлерінің концентрациясы жиілікке тәуелді болмаса, онда өткізгіштік σ D_p көбейтіндісіне пропорционал болады.

Мембрана өткізгіштігінің жиілігін бағалау үшін 4а суретте температураның екі мәні үшін $\sigma(\omega)$ тәуелділігі көрсетілген. $\Sigma(\omega)$ тәуелділіктегі түзу сызықтар (4 А суретті қараңыз) келесі қуат тәуелділігінің болуын көрсетеді $\sigma(\omega) \propto \omega^k$.

4 В суретте екі жиілік үшін өткізгіштіктің температуралық тәуелділігі көрсетілген $\omega = 10^2$ және 10^3 Гц.



4-сурет- А) 316 к – (1 қисық) және $T=353$ к – (2 қисық) температуралар кезіндегі өткізгіштіктің дөңгелек жиілікке тәуелділігі; б) $\omega = 10^2$ – (1 қисық) және $\omega = 10^3$ жиіліктер кезіндегі $\sigma(T)$ температурадан өткізгіштігі - (2 қисық) температура кезінде $CoTe/c$ катализаторлары бар Nafion мембраналары үшін.

4б суреттен 333К температураға жақын жерде өткізгіштіктің күшті өсуі басталатынын көруге болады. Осылайша, осы температурада протондардың тасымалдану сипатының өзгеруі ғана емес, сонымен қатар өткізгіштік мөлшері де байқалады, бұл мембрана құрылымының қандай да бір өзгеруін көрсетуі мүмкін. Полимер кластерінде байланысқан судың құрылымы өзгеруі мүмкін.

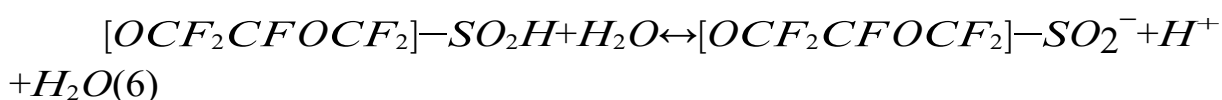
Мұндай үлгілерде иондық топтар электростатикалық өзара әрекеттесудің әсерінен тығыз оралған аймақтарды – "кластерлерді" құра

отырып, біріктіруге тырысады [6]. Ісінген мембраналарда су әдетте полимер матрицасына кіретін "кластерлерде" локализацияланған, ал иондық топтар негізінен полимер-су шекарасында орналасқан.

Жұмыс мәліметтері бойынша [6] Nafion-мен байланыста болған су айқын қышқыл қасиеттерін көрсетеді.

Сондай –ақ [9] адсорбцияланған ылғалдың әсеріне ұшыраған β типті ісінген перфорацияланған мембраналардағы релаксация процестері табылды. Диполь β –релаксациясы топтық кешендердің (SO₃⁻) – мономердің бүйір тізбектерінің ұштарындағы судың айналуымен байланысты екендігі анықталды. Сондықтан, бұл жағдайда суды H⁺ протондарын жасау үшін жағдай жасайтын [(SO₃⁻) – су] кешенінің полярланған бөлігі ретінде қарастырған жөн, олар сыртқы айнымалы электр өрісінің әсерінен демалуға қабілетті.

Авторлардың пікірінше [10], Nafion мембранасында ылғалды ортада келесі реакцияларды орнатуға болады:



H⁺ протондары бұл жағдайда релаксатордың құрамдас бөліктері болғандықтан, молекулалық дипольдердің айналмалы диффузиясы (диполь релаксациясы), сондай-ақ жылжымалы заряд тасымалдаушыларының таралуы (электронды, иондық өткізгіштік) диэлектрлік реакцияға ықпал ететіні түсінікті.

H⁺ протондарының жеңілдігі мен ұтқырлығы бізге эксперименттерде Nafion полимерлі мембранасындағы релаксация процестерін салыстырмалы түрде төмен температурада байқауға мүмкіндік береді.

Осы эксперименттер Cote/c катализаторымен ісінген nafion мембраналарының құрамында ХЭБ жұмысының оңтайлы шарты температура аралығы 333– 338 К болып табылады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Ұсынылған нәтижелер дәл осы температура аралығында Nafion мембранасында CoTe / c катализаторы бар ең жоғары өткізгіштікке қол жеткізуге болатындығын көрсетеді.

Қорытынды. Ұсынылған эксперименттік нәтижелер негізінде келесі қорытынды жасауға болады:

Ылғалды ортадағы Nafion мембраналарының диэлектрлік қасиеттерін зерттеу эксперименттерінде дебай типіндегі төмен жиілікті жылу релаксация поляризациясы байқалады. Сонымен қатар, босаңсытатын бөлшектердің тербеліс жиілігі 6-8 кГц құрайды.

Nafion мембраналары үшін 5 кГц жиілікте орнатылған төмен жиілікті релаксацияны протондардың кластераралық секірулерімен байланыстыруға болады.

Диэлектрлік спектрге өткізгіштікке байланысты әсерлер айтарлықтай үлес қосатыны анықталды. Эксперименттік деректер

nafion-тің ісінбеген мембраналарында су өткізгіш қосылыстар немесе кластерлер түрінде болатын модельмен жақсы түсіндіріледі. Өткізгіштік спектрлерін зерттеу 333 К-ден жоғары температурада протондар алыс қашықтыққа тасымалдау мүмкіндігіне ие болатындығын көрсетті.

Катализатордың әсері:Nafion полимерлі мембранасындағы поляризация мен өткізгіштіктің релаксация процесеріне арналған CoTe / C қанағаттанарлық, бірақ Pt/C жағдайына қарағанда аз.CoTe/c катализаторымен nafion ісінген мембраналарының құрамында ХЭБ жұмысының тиімділігін арттыру үшін 333–338К температура аралығында жұмыс істеу қажет деген қорытынды жасалды.

Пайдаланылған әдебиеттер тізімі

1HeitnerWiguinC.Recentadvancesinperfluorinatedionomermembranes:Structure,propertiesandapplications//JournalofMembraneScience-1996-V.120.-№1.-P.1-33.

2Grinberg V.A., Majorova N.A., Pasynskij A.A., Modestov A.D., SHiryaev A.A., Vysockij V.V., Nogai A.S. Nanos-
strukturnyebesplatinovyekatalizatoryvosstanovleniyakislorodanaosnovemetallhal'k
ogenidnyhklasterovkoba'ta//Koordinacionnayahimiya–2018.-Т.44.-№5.-P.287-
294.

3Малышкина И.А., Бурмистров С.Е. Диэлектрические спектры и эффекты проводимости в сульфированномполитетрафторэтилене (Nafion) в ненабухшем состоянии // Вестник МГУ Сер. 3. Физика и Астрономия –2006.-
№2.-С.54-57.

4Малышкина И.А., Бурмистров С.Е. Гаврилова Н.Д. Диэлектрические спектры и эффекты проводимости всульфированном политетрафторэтилене (Nafion) в набухшем состоянии // Вестник МГУ. Сер. Б. Физика иАстрономия–2005.-Т.47.-№8.-С.1563-1568.

5НогайА.С.,КутербековК.А.,УскенбаевД.Е.,БекмырзаК.Ж.,НогайА.А,К
абышеваА.М.Особенноститепловой релаксационной поляризация в мембранах
типа Nafion с безплатиновыми катализаторами
//ВестникЕНУ.Сер.ФизикаиАстрономия–2019.-№129.-С.80-85.

6Moore R.B., Martin C.R. Morphology and chemical properties of the
Dowper fluorosulfonate ionomers // Macro-molecules-1989.-V.22.-№9.-P.3594-
3599.

7ИванчевС.С.,МякинС.В.Полимернымембраныдлятопливныхэлементов:
получение,структура,модифицированиеисвойства//Успехихимии–2010.-
№79.-С.117–134

8Yoo H., Baker D.R., Pirie C.M., Hovakeemian B., Pollack G.H.
Characteristics of water adjacent to
hydrophilic interfaces, Ch.7, In: Water: The Forgotten Biological Molecule.-
PanStanfordPublishingPte.Ltd,2011.

9Yeo S.C., Eisenberg A. Physical properties and supermolecular structure of
perfluorinated ion-conducting (Nafion)polymers//J.Appl.Poly.Sci,-1977.-V.21.-

№4.-P.875-898.

10 Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. Membr. Sci., -2001.- V.185.- №1.- P.29-39.