

Физика конденсированного состояния

Научная статья

УДК 53.08, 538.9

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16101>

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН В ПРОТОНО- И ТЕРБИЕВОЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМАХ

Н. А. Лапатин ✉, Р. А. Кастро, Е. А. Карулина

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

✉ NICOLJAPAT@mail.ru

Аннотация. Представленное исследование ставило целью выявить механизмы электрической проводимости перфторсульфоновой мембраны (МФ-4СК) в протонозамещенной форме (Н-форма) и влияние ионов тербия, модифицирующих данную матрицу (Ть-форма), на эти механизмы. Проведены измерения частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости при температуре 293 К и ее температурных зависимостей на частоте 1 кГц для образцов обеих форм. Выявлен рост величины ϵ' при уменьшении частоты и повышении температуры. Обнаружены максимумы фактора диэлектрических потерь ϵ'' в слоях исследуемых систем при различных температурах. Полученные экспериментальные данные позволили предположить существование распределения по временам релаксации релаксаторов. Для модифицированной и немодифицированной мембран был обнаружен и интерпретирован переход от классического переноса заряда к квантовомеханическому.

Ключевые слова: перфторсульфоновая мембрана, диэлектрическая спектроскопия, протон, тербий, температурная и частотная зависимости

Финансирование: Исследование выполнено в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (научный проект № FSZN-2020-0026).

Для цитирования: Лапатин Н. А., Кастро Р. А., Карулина Е. А. Диэлектрическая спектроскопия перфторсульфоновых мембран в протон- и тербиевозамещенных формах // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 1. С. 7–15. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16101>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16101>

DIELECTRIC SPECTROSCOPY OF PERFLUOROSULFONIC MEMBRANES IN PROTON- AND TERBIUM-SUBSTITUTED FORMS

N. A. Lapatin ✉, R. A. Castro, E. A. Karulina

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, Russia

✉ NICOLJAPAT@mail.ru

Abstract. The present study was aimed to reveal the mechanisms of electrical conductivity of the perfluorosulfonic membrane (MF-4SK) in the proton-substituted form and an effect of

Tb ions modified this matrix on these mechanisms. The frequency dependences of the complex permittivity at a temperature of 293 K and the temperature dependences of it at a frequency of 1 kHz for samples of the both forms have been measured. An increase in the permittivity ϵ' value with decreasing frequency and increasing temperature was brought out. The maxima of the dielectric loss factor were obtained for the layers of the studied systems at different temperatures. The obtained experimental data allowed us to assume that there were distributions over relaxation times for relaxation oscillators. A transition from classical to quantum mechanical charge transfer was discovered and interpreted for the original and modified membranes.

Keywords: perfluorosulfonic membrane, dielectric spectroscopy, proton, terbium, temperature dependence and frequency one

Funding: The reported study was carried out within the framework of the State Assignment with the financial support of the Ministry of Education of Russian Federation (Research project No. FSZN-2020-0026).

For citation: Lapatin N. A., Castro R. A., Karulina E. A., Dielectric spectroscopy of perfluorosulfonic membranes in proton- and terbium-substituted forms, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (1) (2023) 7–15. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16101>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

Сульфированная политетрафторэтиленовая полимерная мембрана типа Нафион и ее российский аналог МФ-4СК находят широкое применение в топливных элементах в качестве твердого электролита, обладающего высокой ионной проводимостью. Топливные элементы могут служить заменой аккумуляторам в автомобилях и мобильных устройствах в связи с отсутствием необходимости их перезарядки и повышенным сроком их эксплуатации. К преимуществам использования мембран в топливных элементах следует отнести их высокую термическую и химическую стойкость. В настоящее время сульфированные политетрафторэтиленовые мембраны интенсивно изучаются разнообразными физическими и химическими методами.

Лучше других изучены набухшие перфторсульфоновые мембраны, которые содержат в своей матрице ионы калия. Согласно современным представлениям, такие мембраны обладают структурой обратной мицеллы (вода, имеющаяся в мембране, окружена полимерной матрицей с функциональными ионными группами).

Другие замещенные формы перфторсульфоновых мембран, по сравнению с солевыми формами мембраны типа Нафион, изучены менее подробно; это касается, главным образом, механизмов проводимости в высокотемпературном диапазоне и при низкой влажности.

Цель настоящего исследования – выявить механизмы электрической проводимости перфторсульфоновой мембраны в протонозамещенной форме и влияние ионов тербия, модифицирующих данную матрицу, на эти механизмы.

В настоящей работе изучены обе указанные формы мембран (сокращенно Н- и Ть-формы).

Методика эксперимента

Объектом исследования был российский аналог мембраны Нафион – МФ-4СК (производство ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург), толщиной $220,0 \pm 0,5$ мкм и площадью $1 - 2$ см².

Предварительно мембрану очищали от сорбированных из воздуха примесей ее кипячением в растворе азотной кислоты (65 % по массе) в течение нескольких часов. Затем образцы отмывали в дистиллированной воде от избытка однозарядных анионов NO_3^- , а после этого высушивали при температуре 90 °С до постоянной массы.

Диэлектрические спектры исследуемых слоев (температурная и частотная зависимости составляющих комплексной диэлектрической проницаемости) были зарегистрированы на

широкополосном диэлектрическом спектрометре «Concept-81» (в Центре коллективного пользования диэлектрической спектроскопии при НИИ физики РГПУ им. А. И. Герцена) в интервале частот $f = 1 - 10^5$ Гц и температур $T = 273 - 403$ К.

Были измерены действительная и мнимая части импеданса $Z^*(\omega)$ (ω – угловая частота переменного электрического тока). Также были получены частотные и температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости. Относительная погрешность эксперимента не превышала 5 %.

Значения релаксационных параметров системы были найдены обработкой полученных диэлектрических спектров путем аппроксимации кривых двухпараметрической эмпирической функцией Гавриляка – Негами [1] с помощью программного обеспечения Novocontrol Winfit. В результате были выделены позиции максимумов диэлектрических потерь и определены параметры Гавриляка – Негами (HN) для изучаемых релаксационных процессов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

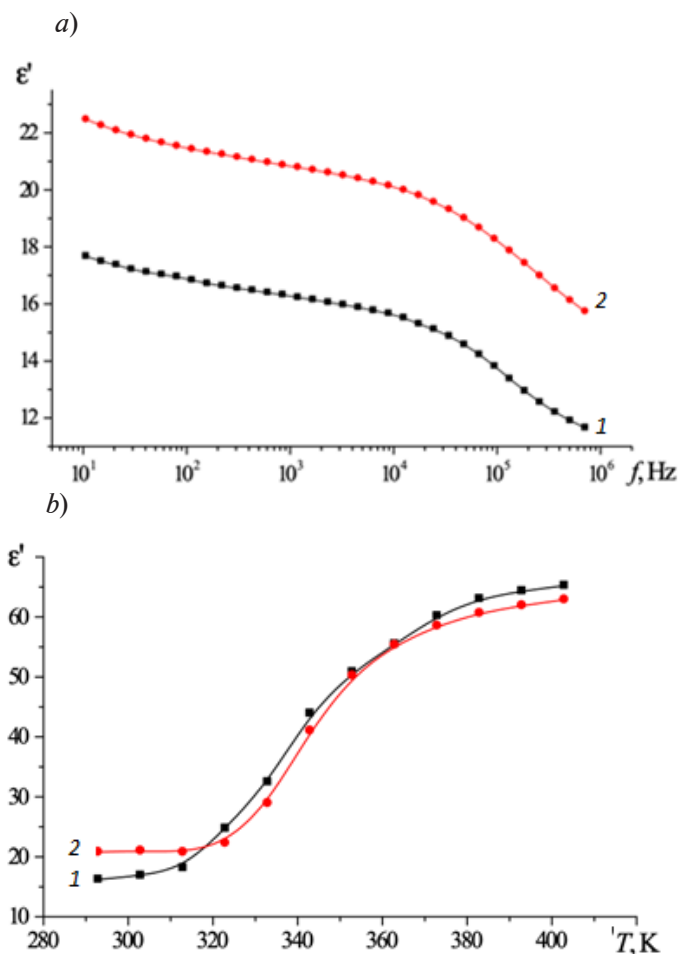


Рис. 1. Частотные зависимости при температуре $T = 293$ К (а) и температурные зависимости на частоте $f = 1$ кГц (б) действительной части комплексной диэлектрической проницаемости образцов мембран МФ-4СК (1) и МФ-4СК + Ть (2)

Частотные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ' образцов двух систем при комнатной температуре представлены на рис. 1, а. Наблюдается рост диэлектрической проницаемости ϵ' при уменьшении частоты, что свидетельствует о возможности проявления межфазной поляризации. Поляризация пространственного заряда в изучаемых мембранах при нормальных условиях объясняется присутствием влаги. Перфторсульфоновые мембраны гигроскопичны и, как результат, поглощенная ими вода аккумулируется в гидрофильных ионных областях [2 – 4]. Рост величины ϵ' в области низких частот может

быть также обусловлен проявлением дипольно-релаксационной поляризации, вызванной наличием полярных групп в структуре полимера.

Рост ε' с повышением температуры (рис. 1, *b*) вызван увеличением числа протонов и их подвижности, а это приводит к изменению их количества на границах раздела фаз. Кроме того, при подъеме температуры в нешироком исследуемом интервале (320 – 420 К) усиливается вклад дипольно-ориентационной поляризации, поскольку ориентация диполей облегчается при их исходной жесткой фиксации в каркасе политетрафторуглеродного скелета мембраны.

Легирование мембран МФ-4СК тербием увеличивает значение диэлектрической проницаемости системы примерно на 25 %, что связано с сильным поляризующим действием ионов тербия Tb^{3+} на молекулы воды в матрице полимера и, как следствие, увеличение числа протонов в системе по предполагаемой схеме:

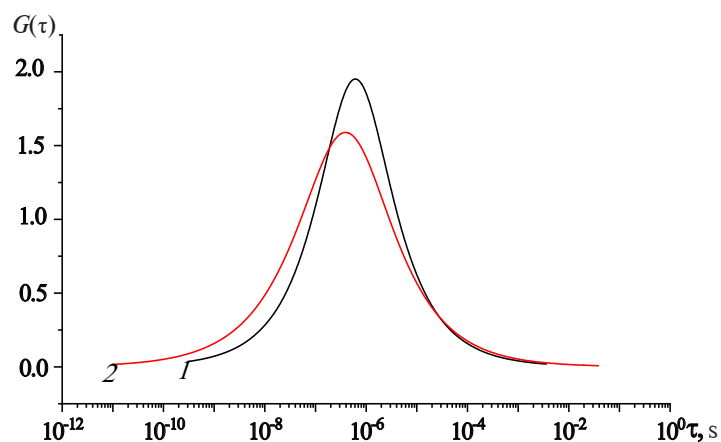
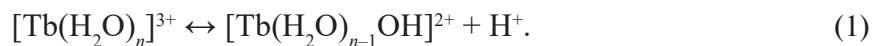


Рис. 2. Виды функции распределения релаксаторов по временам релаксации $G(\tau)$ для образцов МФ-4СК (1) и МФ-4СК + Tb (2) при температуре $T = 323$ К

Анализ полученных нами экспериментальных температурных зависимостей мнимой части ε'' комплексной диэлектрической проницаемости (фактор диэлектрических потерь) позволил выявить наличие дисперсии этой величины. Обнаружены максимумы диэлектрических потерь (рис. 2), присутствие которых можно объяснить существованием релаксационных процессов, которые порождают эти потери [6].

Для того чтобы оценить распределения релаксаторов по временам релаксации, мы использовали полученные экспериментальные данные, относящиеся к частотным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ и фактора потерь ε'' , т. е.

$$\text{tg}\delta = f_1(\omega), \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = f_2(\omega). \quad (3)$$

В рамках приближения Гавриляка – Негами были определены значения релаксационных параметров $\Delta\varepsilon$, τ_{\max} , α , β через аппроксимирующую функцию экспериментальных кривых вида

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (4)$$

где ε_∞ – диэлектрическая проницаемость на пределе высоких частот; $\Delta\varepsilon$ – разность между низкочастотной диэлектрической проницаемостью и диэлектрической проницаемостью на пределе высоких частот; τ , с, – время релаксации; α , β – показатели степени, которые описывают асимметрию и широту соответствующих спектров.

Анализ полученных экспериментальных данных привел к предположению о соответствии распределения релаксаторов по временам релаксации моделям Коула – Дэвидсона и Коула – Коула для случаев несимметричного и симметричного распределений релаксаторов. Согласно нашим предположениям, такими релаксаторами могут выступать функциональные группы $-\text{CF}_2$, $-\text{CH}$ и $-\text{CH}_2$, а также гидрофильные полярные сульфогруппы $-\text{SO}_3$, обнаруженные при инфракрасном сканировании исследуемых мембран [7].

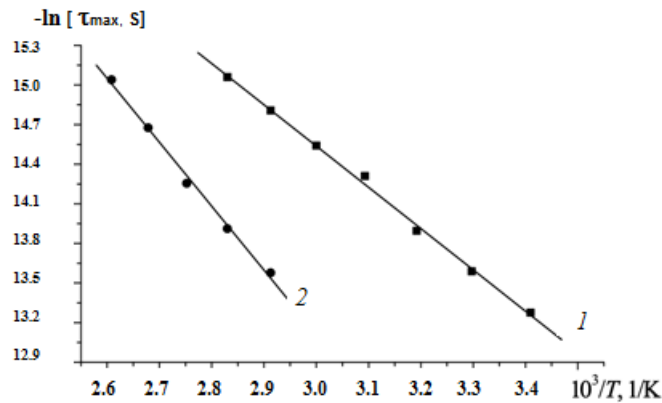


Рис. 3. Температурные зависимости наиболее вероятного времени релаксации τ_{\max} для образцов МФ-4СК (1) и МФ-4СК + Ть (2)

В таблице приведены значения энергии активации обнаруженных процессов E_{ap} , которые были получены расчетным путем по данным графика температурной зависимости наиболее вероятного времени релаксации τ_{\max} (рис. 3).

Таблица

**Значения энергии активации релаксационных процессов
в исследованных образцах**

Образец	Температурный интервал, К	Энергия активации E_{ap}	
		эВ	ккал/моль
МФ4-СК	293 – 353	$0,27 \pm 0,02$	$6,21 \pm 0,45$
МФ4-СК + Ть	343 – 383	$0,42 \pm 0,01$	$9,63 \pm 0,20$

Обнаружение в ходе измерений дисперсии диэлектрической проницаемости в сочетании с существованием максимумов диэлектрических потерь в среднечастотном диапазоне можно расценить как проявление механизма дипольно-релаксационной поляризации в исследуемых объектах.

Полученные закономерности можно объяснить в рамках модели, предложенной авторами статьи [8], где структура неупорядоченных систем трактуется как набор диполей, каждый из которых имеет свое время релаксации, зависящее от энергии активации, необходимой для преодоления потенциального барьера носителями заряда.

Анализ частотных зависимостей удельной проводимости σ' полимерных матриц МФ-4СК как исходных, так и легированных тербием, привел нас к заключению, что данные зависимости подчиняется степенному закону, присущему многим аморфным и кристаллическим полупроводникам:

$$\sigma'(\omega) \sim \omega^s, \quad (5)$$

где σ' , См, – проводимость; s – показатель степени.

Исследование температурной зависимости фактора s для образцов обеих систем привело к обнаружению двух температурных участков: с ростом температуры сначала пара-

метр s снижается (участок I при $T = 313$ К), затем наблюдается его рост (участок II при $T = 323$ К). Полученные в ходе исследования степенная зависимость (5) проводимости от частоты и изменение значения параметра s с ростом температуры дают возможность допустить существование прыжкового механизма проводимости, при котором носители заряда (ионы и электроны) совершают термически активированные прыжки внутри разупорядоченной структуры исследуемых систем [9].

Согласно модели коррелированных барьерных прыжков (*англ.* Correlated Barrier Hopping (CBH)) [10], с увеличением температуры в диапазоне 280 – 330 К наблюдается снижение значения параметра s для модифицированной и не модифицированной мембран (см. рис. 10 в работе [10]), и это хорошо согласуется с моделью СВН, согласно которой носители заряда совершают прыжки между энергетическими состояниями, преодолевая потенциальные барьеры.

Значение показателя степени s по этой модели определяется следующей зависимостью:

$$s = 1 - 6 kT/W_M \quad (6)$$

где W_M – высота потенциального барьера, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Увеличение же значения s можно объяснить, если привлечь модель Остина – Мотта [12], что мы наблюдали для обеих изучаемых систем.

С учетом структуры исследуемых мембран, переход от классического механизма проводимости к квантовомеханическому в исследуемом интервале температур можно объяснить следующим образом.

При низких температурах расстояние смещения носителя заряда несопоставимо с временем приложения электрического поля (это показано в работе [2]), и, как следствие, перемещение протона по образцу оказывается лимитированным и не все протоны, подходящие к межфазной границе, могут ее преодолеть.

В области высоких температур ситуация иная. Движение протонов уже не ограничивается проводящими включениями, они могут беспрепятственно перемещаться в объеме образца, так как расстояние, пройденное частицей, пропорционально времени приложения силы.

Заключение

В настоящей работе исследованы механизмы электрической проводимости протонообменной перфторсульфоновой мембраны и влияние ионов тербия, введенных в ее матрицу (мембрана, модифицированная тербием), на эти механизмы. Проведены измерения температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости обоих объектов.

В результате анализа полученных результатов обнаружен рост действительной части ϵ' диэлектрической проницаемости при уменьшении частоты и при увеличении температуры.

Измерение фактора диэлектрических потерь ϵ'' в слоях исследуемых систем при разных температурах выявило существование максимума этой величины как для немодифицированных (МФ-4СК), так и для легированных тербием (МФ-4СК + Tb) мембран (МФ-4СК – это российский аналог мембраны Нафион). Анализ полученных экспериментальных данных привел к предположению о существовании распределения по временам релаксации релаксаторов, которыми могут выступать функциональные группы $-\text{CF}_2$, $-\text{CN}$ и $-\text{CN}_2$, а также гидрофильные функциональные полярные сульфогруппы $-\text{SO}_3$, в соответствии с моделями Коула – Дэвидсона и Коула – Коула.

Степенная зависимость (5) проводимости от частоты и изменение параметра s с ростом температуры (6) характерны для прыжкового механизма проводимости.

Для образцов двух исследованных систем обнаружен переход от классического механизма переноса заряда к квантовомеханическому.

Перенос заряда в изученных объектах имеет активационный характер с энергиями активации

$$E_1 = (0,33 \pm 0,01) \text{ эВ} \text{ и } E_2 = (0,37 \pm 0,01) \text{ эВ}$$

для МФ-4СК и МФ-4СК + Tb соответственно.



Введение примеси тербия в полимерную матрицу вызывает снижение проводимости исходных мембран, что можно объяснить адсорбцией воды в объеме полимерной матрицы и уменьшением числа протонов вследствие их замещения ионами тербия.

Проведенное исследование расширяет объем информации, относящийся к перфторсульфоновым мембранам и может быть полезным при проектировании и создании топливных элементов с улучшенными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Kremer K., Schonhals A.** (Eds.). Broadband dielectric spectroscopy. Berlin, Heidelberg: Springer, 2003. 729 p.
2. **Малышкина И. А., Бурмистров С. Е.** Диэлектрические спектры и эффекты проводимости в сульфированном политетрафторэтилене (Nafion) в ненабухшем состоянии // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2006. № 2. С. 54–57.
3. **Ярославцев А. Б.** Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекулярные соединения. А. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367–1392.
4. **Mauritz K. A., Gray C.** Proton tunneling within the hydration structure of OH-containing perfluorosulfonate ionomer membranes // *Macromolecules*. 1983. Vol. 16. No. 8. Pp. 1279–1286.
5. **Bekheet A. E., Hegab N. A.** Ac conductivity and dielectric properties of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{75}\text{In}_5$ films // *Vacuum*. 2009. Vol. 83. No. 2. Pp. 391–396.
6. **Мустафаева С. Н.** Диэлектрические свойства монокристаллов $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ в переменных электрических полях // Журнал радиоэлектроники. 2008. № 5. С. 2.
7. **Castro R. A., Lapatin N. A., Karulina E. A., Reztsov T. V.** Polarization properties of perfluorosulfonic membranes modified with terbium // *St. Petersburg State Polytechnic University Journal. Physics and Mathematics*. 2021. Vol. 14. No. 4. Pp. 126–131.
8. **Giuntini J. C., Zanchetta J. V., Jullien D., Eholie R., Houenou P.** Temperature dependence of dielectric losses in chalcogenide glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1981. Vol. 45. No. 1. Pp. 57–62.
9. **Gosh A.** Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors // *Physical Review*. B. 1990. Vol. 41. No. 3. Pp. 1479–1488.
10. **Elliott S. R.** A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors // *Advances in Physics*. 1987. Vol. 36. No. 2. Pp. 135–217.
11. **Jonscher A. K.** The universal dielectric response // *Nature*. 1977. Vol. 267. 23 June. Pp. 673–679.
12. **Austin I. G., Mott N. F.** Polarons in crystalline and non-crystalline materials // *Advances in Physics*. 1969. Vol. 18. No. 71. Pp. 41–102.

REFERENCES

1. **Kremer K., Schonhals A.** (Eds.), Broadband dielectric spectroscopy, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
2. **Malyshkina I. A., Burmistrov S. E.**, Dielektricheskiye spektry i efekty provodimosti v sulfirovannom politetraftoretilene (Nafion) v nenabukhshem sostoyanii [Dielectric spectra and conductivity effects in the non-swelling sulfonated polytetrafluoroethylene (Nafion)], *Moscow University Physics Bulletin*. (2) (2006) 54–57 (in Russian).
3. **Yaroslavtsev A. B.**, Perfluorinated ion-exchange membranes, *Polymer Science, Series A*. 55 (11) (2013) 1367–1392.
4. **Mauritz K. A., Gray C.**, Proton tunneling within the hydration structure of OH-containing perfluorosulfonate ionomer membranes, *Macromolecules*. 16 (8) (1983) 1279–1286.
5. **Bekheet A. E., Hegab N. A.**, Ac conductivity and dielectric properties of $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{75}\text{In}_5$ films, *Vacuum*. 83 (2) (2009) 391–396.
6. **Mustafayeva S. N.**, Dielektricheskiye svoystva monokristallov $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ v peremennykh elektricheskikh polyakh [Dielectric properties of $\text{TlGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Se}_2$ single crystals in alternating-current electric fields], *Zhurnal Radioelektroniki [Radioelectronics Journal]*. (5) (2008) 2 (in Russian).
7. **Castro R. A., Lapatin N. A., Karulina E. A., Reztsov T. V.**, Polarization properties of perfluorosulfonic membranes modified with terbium, *St. Petersburg Polytechnic University Journal*.

Physics and Mathematics. 14 (4) (2021) 126–131.

8. **Giuntini J. C., Zanchetta J. V., Jullien D., et al.**, Temperature dependence of dielectric losses in chalcogenide glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 45 (1) (1981) 57–62.

9. **Gosh A.**, Frequency-dependent conductivity in bismuth-vanadate glassy semiconductors, *Phys. Rev. B*. 41 (3) (1990) 1479–1488.

10. **Elliott S. R.**, A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors, *Adv. Phys.* 36 (2) (1987) 135–217.

11. **Jonscher A. K.**, The universal dielectric response, *Nature*. 267 (23 June) (1977) 673–679.

12. **Austin I. G., Mott N. F.**, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Adv. Phys.* 18 (71) (1969) 41–102.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЛАПАТИН Николай Анатольевич – кандидат химических наук, научный сотрудник отдела физики конденсированного состояния Научно-исследовательского института физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

NICOLJAPAT@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6306-2968

КАСТРО АРАТА Рене Алехандро – доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник отдела физики конденсированного состояния Научно-исследовательского института физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

КАРУЛИНА Елена Анатольевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и экспериментальной физики Российского государственного педагогического университета имени А. И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия.

191186, Россия, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48

karulina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9604-4769

THE AUTHORS

LAPATIN Nikolay A.

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

NICOLJAPAT@mail.ru

ORCID: 0000-0002-6306-2968

CASTRO ARATA Rene Alejandro

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

recastro@mail.ru

ORCID: 0000-0002-1902-5801

KARULINA Elena A.

Herzen State Pedagogical University of Russia

48 Moyka Emb., St. Petersburg, 191186, Russia

karulina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9604-4769

*Статья поступила в редакцию 02.12.2022. Одобрена после рецензирования 06.12.2022.
Принята 12.12.2022.*

Received 02.12.2022. Approved after reviewing 06.12.2022. Accepted 12.12.2022.