

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

О.М. Гаркуша, Е.В. Котенок, С.Н. Махно, П.П. Горбик

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164, Киев-164*

*Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств композиционных систем на основе однозамещенного фосфорнокислого калия ( $KH_2PO_4$ ) в СВЧ-диапазоне. Получены концентрационные зависимости действительной и мнимой составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для систем  $KH_2PO_4$  – высокодисперсный кремнезем,  $KH_2PO_4$  – поливиниловый спирт и  $KH_2PO_4$  – полихлортрифторэтилен. Показана возможность создания функциональных элементов для альтернативной энергетики.*

*Electro-physical peculiarities comparative analyses in microwave range of composition systems are conducted on the basis of dihydrophosphate potassium ( $KH_2PO_4$ ). Concentrational dependences of real and imaginary components of complex permittivity are obtained for the systems  $KH_2PO_4$  – superfine silica,  $KH_2PO_4$  – polyvinyl alcohol and  $KH_2PO_4$  – polychlorotrifluoroethylene. Prospective administration is shown to create functional elements in alternative power engineering.*

## Введение

Разработка и получение новых материалов, имеющих высокую протонную проводимость при низких температурах – актуальная задача в связи с перспективами их возможного практического применения в таких электротехнических устройствах, как топливные элементы, электрохромные ячейки, химические газовые сенсоры и т.п. [1 – 4]. Подобные устройства высокочувствительны к внешним воздействиям, в частности их протонная проводимость существенно зависит от количества воды в кристаллогидратах, а также от влажности окружающей среды. Недостаток большинства гетерополисоединений – дегидратация при повышении температуры до 323 К [5]. Следовательно, основные требования к функциональным элементам с протонной проводимостью: химическая и термическая стойкость, стабильность электрофизических и физико-механических свойств при изменении внешних условий [3].

Введение в композиционные материалы на основе протонных проводников полимерных (органических) и высокодисперсных (неорганических) компонентов позволяет устранить некоторые недостатки [6, 7] и существенно улучшить их эксплуатационные характеристики [8, 9].

Цель исследования – установление закономерностей изменения электрофизических свойств композиционных материалов с протонной проводимостью на основе дигидрофосфата калия в зависимости от химической природы и структуры наполнителя, технологии изготовления образцов и концентрации исходных компонентов.

## Объекты и методики проведения эксперимента

Для исследований были изготовлены дисперсные системы, содержащие фосфорнокислый калий однозамещенный ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), марки «х.ч.»; высокодисперсный диоксид кремния (ВДК) марки «А-300»; поливиниловый спирт (ПВС) марки «ч.»; полихлортрифторэтилен (ПХТФЭ), марки «ч.». Выбор компонентов системы обусловлен их особыми свойствами в СВЧ-диапазоне частот, термической стабильностью до 453 К, что позволяет использовать композиционные материалы для изготовления сред, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением, а также в низкотемпературных топливных элементах.

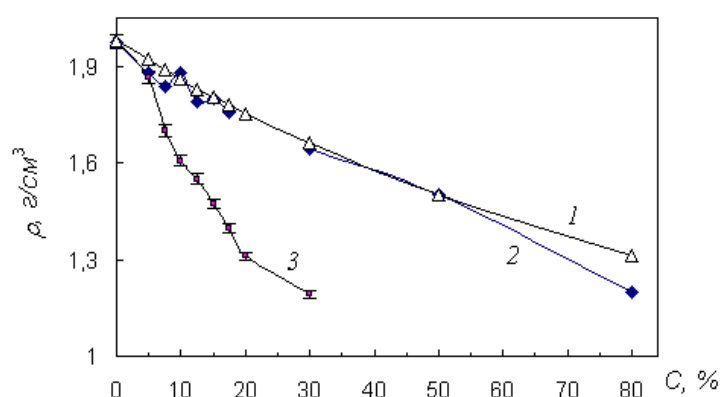
Для системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ВДК получено две серии образцов. Первая изготовлена путем прессования гомогенной смеси исходных компонентов при комнатной температуре и давлении 2 МПа. Образцы второй серии получали из водного раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , смешивали на ультразвуковом диспергаторе с диоксидом кремния на протяжении 0,5 ч, образованную суспензию высушивали при 333 К, диспергировали и прессовали при комнатной температуре и давлении 2 МПа. Исследование обеих серий образцов проводили в одинаковых условиях (влажность воздуха и атмосферное давление).

Полимерные композиционные материалы получали методом термического прессования из расплава полимера. Образцы систем  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПХТФЭ и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПВС выдерживали на протяжении 15 мин при температуре 513 и 493 К соответственно и давлении 2 МПа, охлаждали при комнатной температуре.

Электрофизические свойства (действительную  $\epsilon'$  и мнимую  $\epsilon''$  составляющие комплексной диэлектрической проницаемости) блочных образцов систем  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ВДК;  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПВС и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПХТФЭ в интервале частот 8 – 12 ГГц исследовали с помощью сверхвысокочастотного интерферометра [10], электропроводность системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПВС – с помощью измерителя иммитанса Е7-14 на пленочных образцах толщиной  $\sim 0,5$  мм.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Удельный вес образцов системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ВДК обеих серий определяли геометрическим методом. Показано, что в каждой серии образцов плотность постепенно уменьшалась при увеличении массовой доли ВДК (рис. 1).

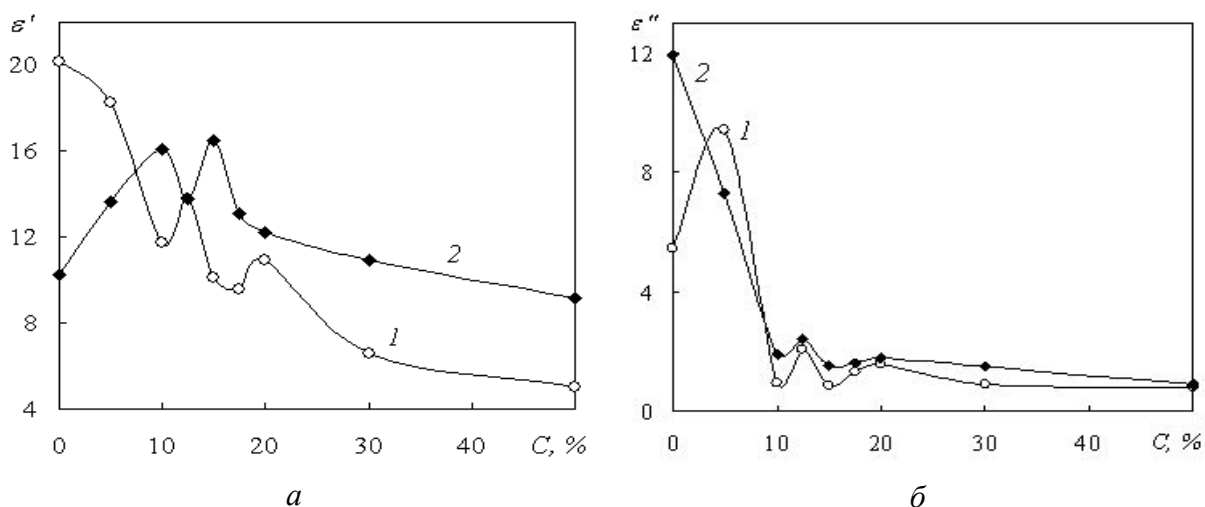


**Рис. 1.** Зависимости плотности системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ВДК от концентрации диоксида кремния: 1, 2 – экспериментальные для первой и второй серий образцов соответственно; 3 – расчетная.

Плотность дигидрофосфата калия от технологии приготовления не зависит и составляет  $\sim 2$  г/см<sup>3</sup>. Концентрационная зависимость плотности образцов, изготовленных из суспензии, носит аддитивный характер, и имеет более высокие значения, чем для физической смеси. Разность между соответствующими значениями возрастала с увеличением концентрации наполнителя. Соответственно прочность образцов, изготовленных из суспензии, значительно выше, чем полученных из физической смеси, этим обусловлена

некоторая ограниченность концентраций, представленных на рис. 1, кривая 2. За основу теоретических расчетов плотности (кривая 3) взяты экспериментальные точки 0 и 50 % концентрации ВДК.

Экспериментальные значения действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости обеих серий образцов на частоте 10,5 ГГц представлены на рис. 2. Видно, что электрофизические характеристики даже исходного компонента существенно зависят от технологии изготовления образцов, причем указанная зависимость нелинейная и после концентрации 7,5 % электрофизические показатели образцов, полученных из суспензии, стабильно превышают соответствующие значения для физической смеси. Композиты, полученные из физической смеси имеют значения  $\epsilon'$  меньше (в 1,5 раза) соответствующих значений образцов, изготовленных из суспензии; перколяционный переход наблюдается при более высоких значениях концентрации (около 30 %).

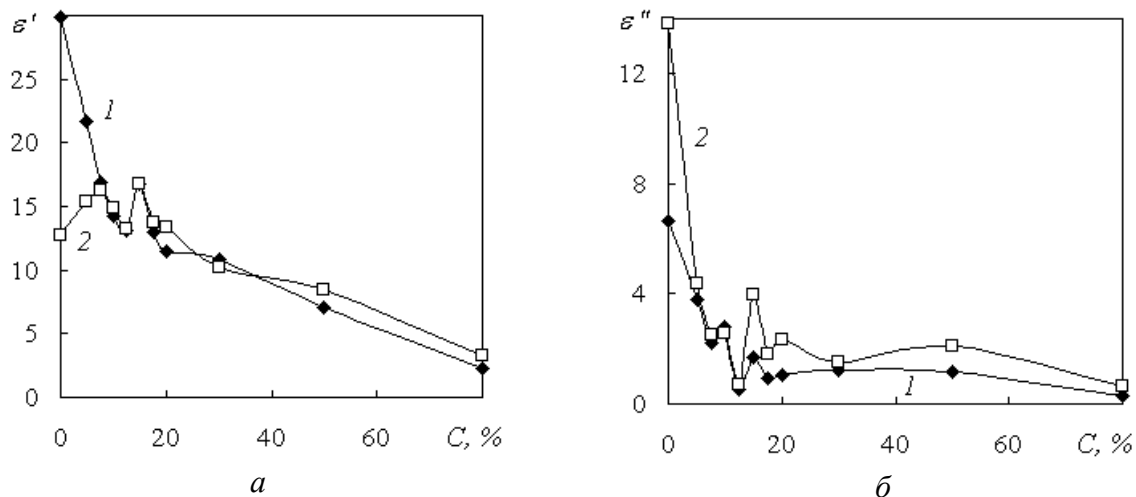


**Рис. 2.** Зависимости действительной  $\epsilon'$  (а) и мнимой  $\epsilon''$  (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от концентрации диоксида кремния для системы  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ –ВДК двух серий образцов, полученных: 1 – из физической смеси, 2 – из суспензии.

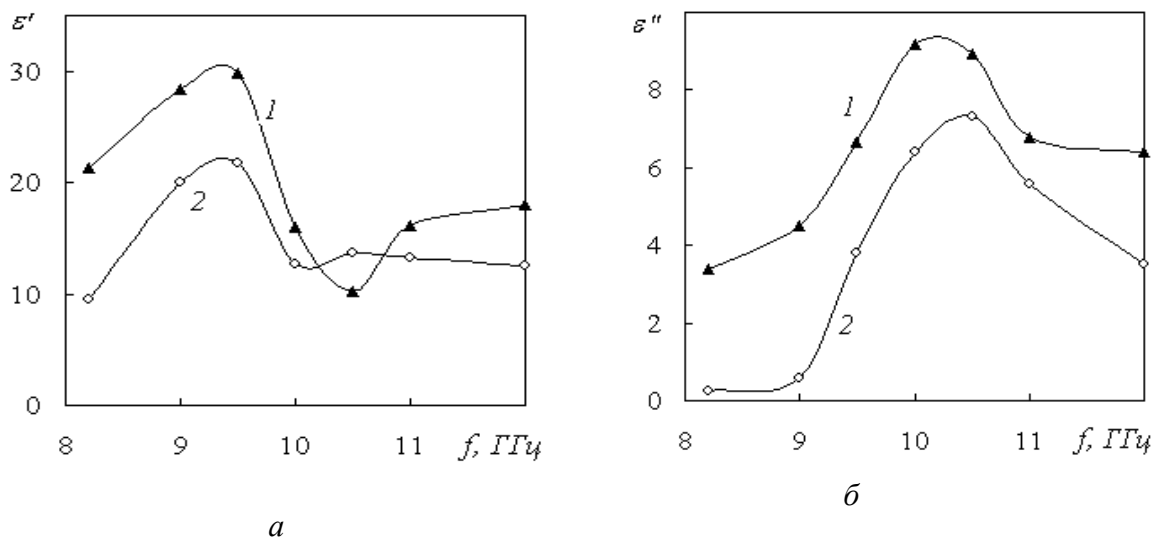
Концентрационные зависимости составляющих комплексной диэлектрической проницаемости (на частотах 9,5 и 10 ГГц), для образцов, изготовленных из суспензии, при больших концентрациях ВДК ( $C \geq 20\%$ ) имеют линейный характер (рис. 3). При меньшем содержании ВДК на зависимости  $\epsilon'(C)$  наблюдался максимум значений в области 7,5 – 17,5 %. Резкое уменьшение значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  (в 2,5 и 7 раз соответственно), указывает на осуществление перколяционного перехода в системе с порогом перколяции около 10 %.

Исследованы электрофизические характеристики ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ) в частотном диапазоне 8 – 12 ГГц (рис. 4) для исходного  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (1) и с добавлением ВДК (2).

Зарегистрированы изменения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  от частоты для обоих образцов. Уменьшение значений составляющих диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации объясняется особенностями взаимодействия компонентов системы на поверхности раздела фаз. Положение максимумов на рис. 4 свидетельствует об интерференционных эффектах.



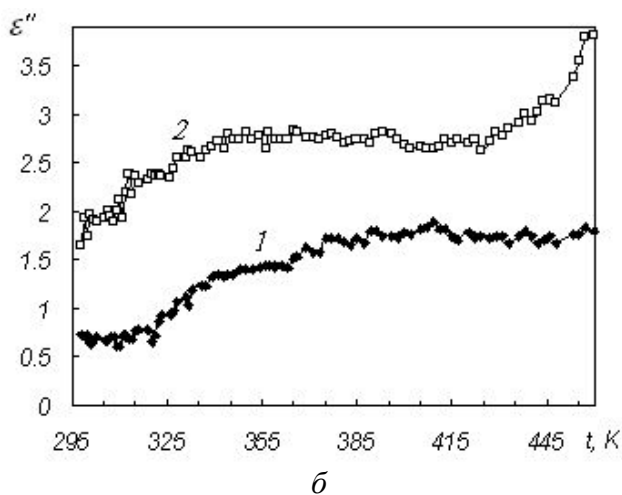
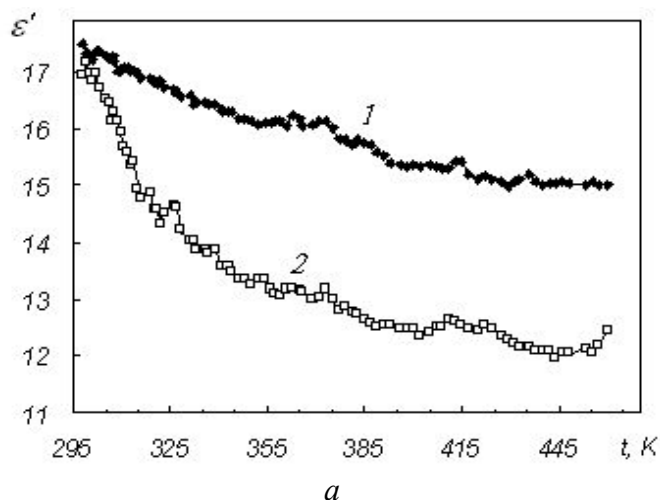
**Рис. 3.** Зависимости действительной  $\varepsilon'$  (а) и мнимой  $\varepsilon''$  (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от концентрации ВДК в системе  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  – ВДК, определенные на частотах 9,5 (1) и 10 ГГц (2).



**Рис. 4.** Зависимость действительной  $\varepsilon'$  (а) и мнимой  $\varepsilon''$  (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости от частоты, для систем: 1 –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 2 –  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ –5 % ВДК.

Полимерные соединения давно используются в качестве наполнителей в композиционных материалах с целью улучшения комплекса физико-механических свойств. Как правило, полимеры – хорошие диэлектрики, что связано с особенностями их химического строения. Известно [6, 11], что в составе композиционного материала электрофизические свойства исходных материалов могут изменяться существенным образом не только благодаря технологии получения, но и взаимодействию на поверхности раздела фаз компонентов. Поэтому с научной и практической точек зрения актуально сравнение электрофизических параметров исходных соединений с соответствующими характеристиками композиционного материала, а также параметров нескольких композитов, имеющих сходный состав. С этой целью рассмотрены две полимерные системы, основой для которых служит фосфорнокислый калий, обладающий свойством протонной проводимости. В качестве наполнителей выбраны ПХТФЭ – диэлектрик ( $\approx 10^{-14} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) и ПВС, имеющий разветвленную сеть водородных связей и, как следствие, протонную проводимость ( $\approx 10^{-8} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

Температурные зависимости составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для исследуемых систем представлены на рис. 5.

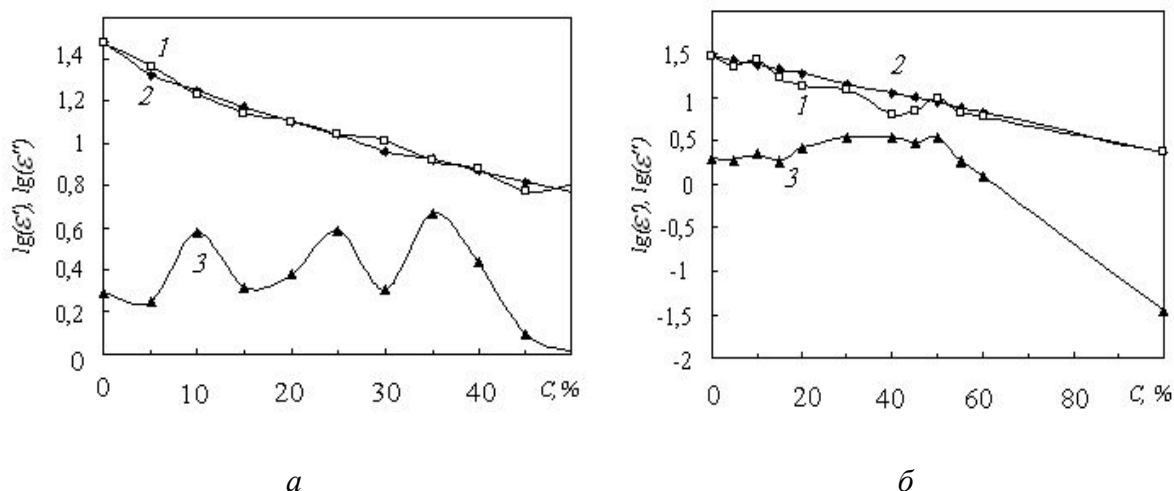


**Рис. 5.** Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  (а) и мнимой  $\epsilon''$  (б) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости для образцов 90 %  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ –10 % ПВС (1) и 90 %  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ – 10 % ПХТФЭ (2).

Особенностью температурного поведения  $\epsilon'$  указанных систем является то, что начальные значения совпадают, но с ростом температуры зависимость, соответствующая системе с полихлортрифторэтиленом убывает быстрее, что свидетельствует о более высокой температурной стабильности свойств системы  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – ПВС в широком интервале температур.

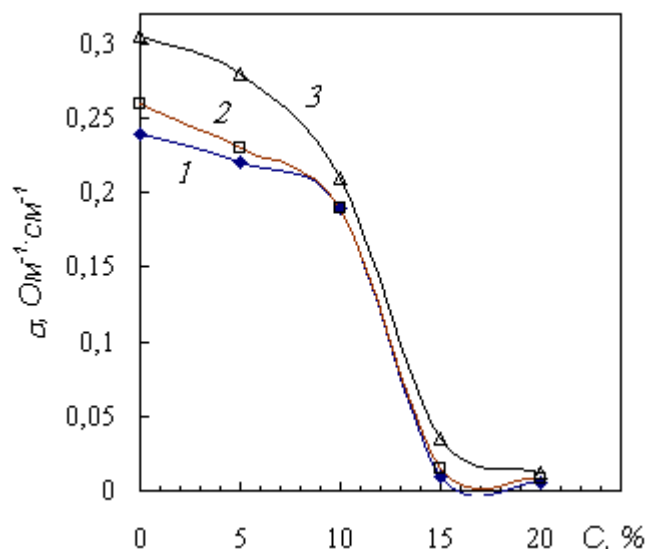
Получены частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  комплексной диэлектрической проницаемости для систем  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – ПХТФЭ и  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – ПВС с содержанием полимера до 60 %, на основании которых построены концентрационные зависимости (рис. 6) в полулогарифмических координатах. Теоретически полученные зависимости в пределах погрешности согласуются с экспериментальными. Сравнительный анализ соответствующих кривых для двух систем свидетельствует, что значение  $\epsilon'$  для системы с поливиниловым спиртом несколько выше, чем с полихлортрифторэтиленом. Значения мнимой составляющей  $\epsilon''$ , которая характеризует степень поглощения электромагнитного излучения, для большинства образцов системы с ПВС превышают соответствующие значения для системы с ПХТФЭ. На концентрационной зависимости для системы  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  – ПВС наблюдается излом, что указывает на существование перколяционного перехода в системе.

Результаты свидетельствуют об увеличении электропроводности поливинилового спирта в присутствии  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , что связано с особенностями структуры данного полимера.



**Рис. 6.** Зависимости логарифма комплексной диэлектрической проницаемости для систем  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -ПВС (а) и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -ПХТФЭ (б) от концентрации полимера: 1 –  $\epsilon'$  теоретическая; 2 –  $\epsilon'$  экспериментальная; 3 –  $\epsilon''$  экспериментальная.

Практическое применение функциональных элементов с протонной проводимостью в водородной энергетике предусматривает их использование в качестве мембран с заданными электрофизическими и механическими параметрами. С этой целью получены пленки системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -ПВС и проведены низкочастотные исследования их проводимости. Получена концентрационная зависимость электропроводности системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -ПВС на низких частотах (0,1; 1; 10 кГц) (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимость электропроводности системы  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  – ПВС на низких частотах от концентрации ПВС: 1 – 0,1 кГц; 2 – 1 кГц; 3 – 10 кГц.

Показано, что введение полимерного наполнителя до 10 % сохраняет показатели проводимости базового компонента, при этом существенно улучшаются механические показатели образцов системы. Снижение электропроводности при увеличении концентрации полимера до массовой доли 15 % (что отвечает 21 % по объему), очевидно, обусловлено образованием перколяционного кластера полимера в протонопроводящей

компоненте. Введение в систему данного полимера целесообразно и необходимо с точки зрения практического использования полученных пленок в качестве функциональных элементов в альтернативной энергетике.

### Выводы

Таким образом, применение технологии получения композитов системы  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ –ВДК из суспензии способствует увеличению протонной проводимости и плотности по сравнению с механической смесью. Композиционные материалы, полученные из суспензии в интервале концентраций 5–17,5 % диоксида кремния, перспективны для практического использования в качестве мембран топливных элементов. Композиты системы  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ –ПВС обладают более высокой температурной стабильностью свойств в широком интервале температур, чем  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ –ПХТФЭ. Введение полимера в систему  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ –ПВС до 10 % сохраняет показатели электропроводности протонного проводника и обеспечивает существенное улучшение механических свойств композитов.

### Литература

1. Сенсоры водорода для контроля и оптимизации работы водородных топливных элементов / Л.С. Леонова, А.В. Левченко, И.В. Треглазов, Э.А. Астафьев, А.Э. Укше. 2-я Росс. конф. «Физические проблемы водородной энергетики»: Тез. докл., 21–23 ноября 2005 г. – Санкт-Петербург – С.117 – 118.
2. Новые гетерогенные и гомогенные мембраны для низкотемпературных топливных элементов / Ю.А. Добровольский, Л.С. Леонова, А.В. Писарева, И.В. Треглазов. 7-е Междунар. совещ. "Фундаментальные проблемы ионика твердого тела": Тез. докл. 16–18 июня 2004 г. – Черногоровка. – С. 49.
3. Гуревич Ю.Я. Суперионные проводники. – М.: Наука, 1992. – 288 с.
4. Асланов Л.А., Кудрявцев И.К., Безуглый Б.А. Протонная проводимость и синтез на твердых электролитах // Журн. неорг. химии. – 1993. – Т.38, № 7. – С. 1160 – 1182.
5. Synthesis, proton conductivity and methanol permeability of a novel sulfonated polyimide from 3-(2',4'-diaminophenoxy)propane sulfonic acid / К. Tanaka, К. Okamoto, J. Fang, Y. Cui, Y. Yin, H. Kita // Polymer. – 2003. – V. 44, № 16. – P. 1022 – 1025.
6. Шукла А.К. Ионный перенос в композитных электролитах // Изв. Сибирского отделения АН СССР. – 1987. – № 19. – С. 62 – 73.
7. Присяжный В.Д., Загоревский Г.М., Приходько Г.П. Физико-химические свойства систем кислая соль ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) – аэросил // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 2. – С. 133 – 136.
8. Электрическая проводимость композиционных солевых стекол системы  $\text{KHSO}_4$  –  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  –  $\text{SiO}_2$  / Г. М. Загоревский, В. Д. Присяжный, Г. П. Приходько, В.М. Огенко, А. А. Крамаренко // Журн. прикл. химии. – 1999. – Т. 72, № 4. – С. 690 – 692.
9. Merinov V., Bourenkov G., Bismayer U. High-temperature superionic phase of mixed proton conductor  $(\text{Rb}_{0.5}[(\text{NH}_4)_{0.43}]_3\text{H}(\text{Se}_4)_2)$ : Dynamic twinning and anomalous display of dynamically disordered hydrogen atoms // Phys. Stat. Sol. (B). – 2000. – V. 218, № 2.– P. 365 – 378.
10. Дослідження діелектричних властивостей волокнистого матеріалу / Л.М. Ганюк, В.Д. Ігнатков, С.М. Махно, П.М. Сорока // Укр. фіз. журн. – 1995. – Т. 40, № 6.– С. 627 – 629.
11. Электрофизические свойства системы полихлортрифторэтилен – дисперсный иодид серебра в сверхвысокочастотном диапазоне / О.М. Гаркуша, П.П. Горбик, Л.С. Дзюбенко, В.В. Левандовский, С.Н. Махно, М.В. Бакунцева // Металлофизика и новейшие технологии. – 2000. – Т. 22, № 8. – С. 12 – 18.