

О.І. Демчина, І.Ю. Євчук, Р.Й. Мусій

Синтез наноструктурованих органо-неорганічних плівок для застосування в сонячних колекторах і паливних елементах

Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Лутвиненка НАН України, 3а, вул. Наукова, Львів, 79053, Україна; e-mail: rostyslav_musiy@ukr.net

Синтезовано наноструктуровані органо-неорганічні плівки методом фотоініційованої полімеризації акрилатної композиції в присутності золь-гель системи на основі тетраетоксисилану (ТЕОС), а також при проведенні золь-гель процесу *in situ* в полімерній матриці полівініліденфториду (ПВДФ). Визначено кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації діакрилатної композиції залежно від складу полімеризаційних систем. Методом імпедансної спектроскопії виміряна протонна провідність синтезованих плівок.

Розроблено нанокомпозитні покриття для застосування в сонячних теплових колекторах. Визначена їхня ефективність у засвоєнні сонячної теплової енергії при опроміненні природною сонячною радіацією та при опроміненні імітатором сонячного випромінювання за максимальною температурою нагріву пластин з нанесеним покриттям.

Ключові слова: органо-неорганічна наноструктурована плівка, золь-гель технологія, тетраетоксисилан, полівініліденфторид, фотоініційована полімеризація, протонпровідна мембрана, теплопоглинаюче покриття.

Стаття постуила до редакції 16.03.2013; прийнята до друку 15.06.2013.

Вступ

Необхідність синтезу наноструктурованих плівок з різноманітними властивостями викликана потребами сучасних високих технологій і пов'язана в першу чергу з прикладними завданнями. Наноструктуровані плівки мають широкий спектр застосування, вони використовуються при розробці багатошарових інтерференційних фільтрів, напівпровідникових сенсорів, фоторезистів та діелектричних шарів у мікросхемах, покриттів магнітних дисків, екранів дисплеїв, антивідбиваючих покриттів телевізійних трубок та ін. [1].

Значні зусилля дослідників зосереджені на проблемі одержання наноструктурованих плівок, які володіють протонною провідністю. Такі матеріали застосовують як протонпровідні мембрани в паливних елементах, газових сенсорах, сонячних елементах [2, 3]. Наноструктуровані матеріали можуть бути використані і як теплопоглинаючі покриття в сонячних елементах. Розробка нових матеріалів з метою застосування їх в сонячних колекторах і паливних елементах набуває чимраз більшої актуальності, що пов'язано з вичерпанням природних запасів енергоресурсів, а також у зв'язку із посиленням екологічних вимог.

Гібридні органо-неорганічні нанокомпозити

дозволяють досягнути поєднання у матеріалі різних властивостей, що диктується експлуатаційними вимогами. Одним з перспективних методів отримання гібридних наноструктурованих матеріалів є золь-гель технологія. Під час синтезу нанокомпозитів золь-гель методом формування неорганічної нанорозмірної сітки відбувається з використанням прекурсорів, серед яких найбільш поширеними є алкоксиди кремнію і металів.

При використанні органо-неорганічних наноструктурованих плівок як мембран паливних елементів найчастіше як полімерну матрицю використовують протонпровідні полімери. Як правило, це полімери, які містять у своєму складі сульфогрупи. Протонна провідність у них відбувається завдяки дисоціації сульфогруп у присутності води з подальшим перенесенням гідратованих форм протона.

Комерційно найуспішніші перфторовані електролітні мембрани Nafion (Du Pont, США), які є гребенеподібними полімерами з фторвуглеводневим основним ланцюгом і короткими боковими ланцюгами, що містять сульфогрупи [4]. Вони відзначаються високою іонною провідністю, що може досягати 10⁻² См/см. Проте широке використання їх у паливних елементах стримується високою вартістю та можливістю експлуатації у вузькому інтервалі температур (333 – 363 К). Крім

того, їхнє виробництво є складним і токсичним.

Недоліки існуючих полімерних іонопровідних матеріалів зумовлюють необхідність пошуку альтернативних способів розв'язання цієї проблеми. Використовують підхід, пов'язаний із введенням у матеріал мембрани нанодисперсних неорганічних наповнювачів. У [5] до складу тріазолвмісних протонпровідних мембран додавали наночастинки оксиду титану (IV). Автори [6] підвищували провідність сульфованого поліариленафіркетону введенням нанодисперсної присадки кислого фосфату цирконію. У [7] запропоновано вводити в матеріал мембрани неорганічні фосфосилікати, а в [8] – функціоналізовані сульфогрупами наночастинки оксиду кремнію.

Великий потенціал для створення композитних мембран має золь-гель технологія, яка дає змогу одержувати неорганічні та органо-неорганічні дво- і багатокомпонентні композити. Завдяки поєднанню в гібридних нанокompозитах органічної і неорганічної складових вдається досягнути необхідних властивостей, що диктується експлуатаційними вимогами. Під час синтезу нанокompозитів за цією технологією формування неорганічної нанорозмірної сітки відбувається з використанням прекурсорів, серед яких найбільш поширеними є алкоксиди кремнію і металів. Прекурсори піддають каталітичному гідролізу. Подальша конденсація продуктів гідролізу веде до утворення гелю, який за відповідної термообробки переходить у ксерогель. У роботі [9] на основі тетраетоксисилану й ортофосфорної кислоти одержали силікофосфатні ксерогелі, з яких при тиску 5000 кг/см^2 були спресовані електролітні мембрани з високою протонною провідністю (10^{-3} - 10^{-2} См/см). Однак, ці мембрани мають низьку механічну міцність.

Золь-гель перетворення можна проводити у середовищі органічного полімера або в мономері при одночасному проведенні полімеризації. Цими методами можна одержувати гібридні органо-неорганічні матеріали, які мають високу протонну провідність і механічну міцність. Синтезу протонпровідних наноструктурованих матеріалів за цими методами присвячене дане дослідження.

I. Методики експериментів

Всі використовувані реактиви були високого ступеня очистки. Для синтезу органо-неорганічного нанокompозита методом фотоініційованої кополімеризації використали полімеризаційну суміш акрилових мономерів акриламід, акрилонітрилу і калієвої солі 3-сульфопропіл акрилату. Фотоініціатором полімеризації служив 2,2-диметокси-2-фенілацетофенон. Для формування сітчастої структури кополімера використовували зшивач *N,N'*-метиленбісакриламід.

Кінетику фотоініційованої полімеризації досліджуваних систем вивчали методом лазерної інтерферометрії. Тонкий шар фотокомпозити поміщали під покрівельним склом для уникнення

інгібуючої дії кисню повітря. Фотозатвердження відбувалось при дії УФ опромінення ртутно-кварцевої лампи ДРТ-400 інтенсивністю 14 Вт/м^2 . Зміну інтенсивності інтерференційної картини під час контракції композиції, яка полімеризується, реєстрували послідовно в часі фотоприймачем і записували на діаграмній стрічці потенціометром у вигляді інтерферограми. Відносний інтегральний ступінь перетворення мономера або конверсію P обчислювали як відношення контракції шару в певний момент часу до гранично досяжної:

$$P = H_t / H_0, \quad (1)$$

де H_t – контракція шару в момент часу t ; H_0 – гранично досяжна контракція, визначена за кількістю піків на інтерферограмі.

Протонну провідність зразків визначали аналізом кривих Найквіста, які знімали на імпедансному спектрометрі “AUTOLAB” (Ecochem, Голландія) з програмним забезпеченням FRA в інтервалі частот $10 - 10^5$ Гц. Досліджувані зразки товщиною ~ 1 мм затискали між двома платиновими електродами діаметром 1 см. За величину протонної провідності приймали значення $1/R_F$; R_F – відсічка на осі дійсного опору [2]. Питому протонну провідність обчислювали за формулою

$$y = 1 / RS, \quad (2)$$

де R – опір зразка, Ом; l – товщина зразка, см; S – площа електродів, см^2 .

II. Результати та обговорення

Синтез органо-неорганічного композита проводили із застосуванням золь-гель технології. Формування неорганічної структури відбулося *in situ* у полімерній матриці ПВДФ. Для цього в розчин ПВДФ у диметилформаміді (10 % ваг.) вводили золь-гель систему – водно-спиртовий розчин ТЕОС (ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О = 2,2:7,24:0,2:0,36 об. ч.). Як каталізатор гідролізу ТЕОС була використана ортофосфорна кислота. Готували суміші з різним співвідношенням ПВДФ:ТЕОС.

Внаслідок гідролізу ТЕОС утворювався золь нанорозмірних полісилоксанових частинок у полімерній матриці. Золь витримували за температури 40°C , при цьому відбувалось структурування золю, що приводило до формування плівок органо-неорганічного композита. Таким чином, завдяки утворенню силосанової сітки в матриці ПВДФ відбувалось формування органо-неорганічної наноструктури матеріалу. Одержані плівки відмивали від непрореагованих мономерів у достатній кількості дистильованої води.

За другим методом органо-неорганічні композити синтезували фотоініційованою полімеризацією акрилатної композиції (мономери акрилонітрил, акриламід і 3-сульфопропілакрилат) та золь-гель системи ТЕОС:С₂Н₅ОН:Н₃РО₄:Н₂О. При фотоініційованій полімеризації даної суміші мономерів у присутності золь-гель системи золь-гель перетворення відбувається одночасно з процесом утворення полімерних ланцюгів. У результаті

Таблиця 1

Кінетичні параметри процесу фотоініційованої полімеризації системи ПК :ЗГС

№	ПК : ЗГС, % об.	Час досягн. w_{max} , t, с	Конверсія при w_{max} , Р	Макс. швидкість w_{max} , с ⁻¹
1	100 : 0	22	0,51	0,034
2	90 : 10	25	0,43	0,033
3	80 : 20	27	0,42	0,031

формується спільна органо-неорганічна структура композиту, в якій органічна і неорганічна складові поєднані на нанорівні. Присутність зшивача *N,N'*-метиленбісакриламід у забезпечує утворення кополімера зшитої структури. Внаслідок такої структури, що містить нано- і мікропори, кополімер може утримувати значний об'єм води.

Кінетику процесу фотоініційованої полімеризації вивчали в залежності від вмісту золь-гель системи у вихідній полімеризаційній суміші. На рис. 1 наведені інтегральні (а) і диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої кополімеризації

полімеризаційної композиції (ПК) і цієї ж суміші із золь-гель системою (ПК : ЗГС) при різному вмісті золь-гель системи. Кінетичні криві полімеризації в усіх випадках мають характерний S-подібний вигляд і складається з початкової ділянки, інтенсивної ділянки автоприскорення і повільної ділянки автогальмування. Максимальна швидкість полімеризації і конверсія системи при максимальній швидкості зменшуються із зростанням вмісту ЗГС, а час досягнення максимальної швидкості зростає (табл. 1.).

Як бачимо, процес полімеризації відбувається з великою швидкістю. Із збільшенням вмісту золь-гель системи у вихідному складі композиції зростає час досягнення максимальної швидкості полімеризації, в той час як максимальна швидкість полімеризації дещо зменшується.

Протонну провідність полімерних нанокompatитних плівок визначали вимірюванням електричного імпедансу комірки Pt – зразок – Pt. Активна (дійсна) та реактивна (уявна) складові вектора імпедансу дозволяють визначати провідні характеристики матеріалу. На рис. 2 як приклад зображена діаграма Найквіста для зразка ПВДФ:ТЕОС = 30:70 (% ваг.) в інтервалі частот 10 – 10⁵ Гц.

Протонна провідність досліджуваних зразків, одержаних на основі ПВДФ і на основі акрилатної композиції, має значення порядку 10⁻⁴ См/см. Чіткої залежності протонної провідності від вмісту золь-

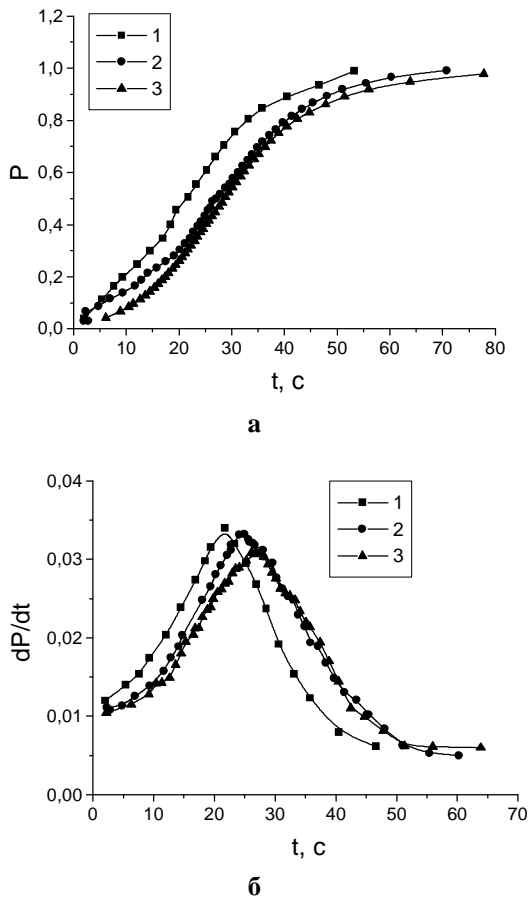


Рис. 1. Інтегральні (а) та диференційні (б) кінетичні криві фотоініційованої полімеризації: 1 – ПК; 2 – ПК : ЗГС = 90 : 10 % ваг.; 3 – ПК : ЗГС = 80 : 20 % ваг.

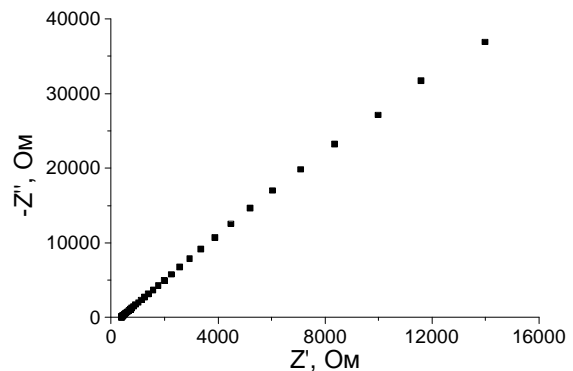


Рис. 2. Діаграма Найквіста для системи ПВДФ:ТЕОС.

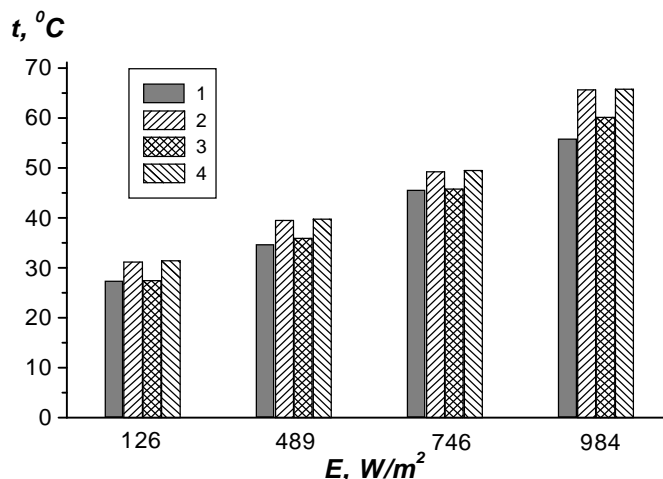


Рис. 3. Залежність температури зразків з ефективними покриттями від щільності сонячного теплового потоку: покриття, одержані золь-гель методом, 1 - (на основі тетраетоксисилану); 2 – (на основі тетраетокси-силану та метилтриметоксисилану); 3 – чорне анодоване покриття на алюмінієвій поверхні (АД 31); 4 – селективне покриття фірми SunSelect (Німеччина).

Таблиця 2

Результати порівняльних вимірювань теплопоглинаючої здатності досліджуваних покриттів

Досліджу- ваний зразок	№1 (S1)	№2 (S1)	№ 3 (S2)	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11
t, °C	54,2	56,3	46,8	51,6	47,7	63,4	48,4	42,2	67,5	55,8	47,3

гель системи не виявлено.

Із застосуванням золь-гель методу синтезу було також розроблено декілька типів селективних покриттів для сонячних колекторів. Покриття одержано з вуглецевих наночастинок, диспергованих в діелектричних матрицях SiO_2 та NiO . Композиції наносили на алюмінієві та мідні зразки розміром 40x40 мм методом spin-coating та поливом пластин з подальшою сушкою при різних температурах.

Отримані експериментальні зразки покриттів можна оцінювати за багатьма параметрами, одним з яких може бути максимальна температура нагріву пластини з нанесеним на неї досліджуваним покриттям при її опроміненні.

Для оцінки ефективності синтезованих нами матеріалів визначалась максимальна температура нагріву пластин з нанесеними досліджуваними покриттями при опроміненні їх природною сонячною радіацією, а також при опроміненні їх імітатором сонячного спектра. Були проведені порівняльні дослідження синтезованого нами покриття із зразком фірми SunSelect (Німеччина). Покриття фірми SunSelect у даний час використовується для виготовлення сонячних колекторів. Однак, це покриття виготовляється високовартісною технологією вакуумного напылення.

Результати вимірювань, представлені на рис. 3, показали стабільні відхилення рівноважної температури одного зразка відносно іншого при різних показниках щільності сонячного теплового потоку. Значення температури нагріву найкращого із

синтезованих нами композитів, одержаного золь-гель методом (зразок №2), практично не відрізняється від значень для селективного покриття фірми SunSelect.

Додатково тестування отриманих покриттів проводили при нагріві імітатором сонячного спектра. Заміна сонячного випромінювання штучним однакової інтегральної інтенсивності істотно не впливає на механізми та режими енергетичних перетворень опромінюваних зразків [10, 11].

Як джерело світла використали галогенні лампи з температурою нитки розжарювання близько 2900 °C. Для реєстрації сигналів вимірювальної термопари використано реєстратор-вимірювач РТ-0102 виробництва НВО "Термоприлад" з функціями багатоканального автоматичного вимірювання, архівування, регулювання і сигналізації.

Експериментальні результати вимірювань рівноважної температури досліджуваних зразків при їх опроміненні лампою розжарення з інтенсивністю пучка 1000 Вт/м² подано в табл. 2.

Як бачимо, еталонний зразок має вищу рівноважну температуру порівняно з нашими зразками. Однак, рівноважна температура зразка № 6 практично не відрізняється від показника еталонного зразка.

Висновки

Синтезовані золь-гель методом наноструктуровані органо-неорганічні плівки володіють значною протонною провідністю, що

робить можливим подальші їх дослідження з метою одержання мембран паливних елементів. Склад та методика приготування і нанесення нанокompозитного покриття для сонячних теплових колекторів (зразок №6) можна вважати перспективними для подальшого вдосконалення.

Мусій Р.Й. – к.х.н., ст.н.с. Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України;

Євчук І.Ю. – к.х.н., ст.н.с. Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України;

Демчина О.І. – аспірантка.

- [1] A.I. Maksimov, V.A. Moshnikov, Ju.M. Tairov, O.A. Shilova, *Osnovy zol'-gel' tehnologii nanokompozitov* (S.-Pb.: Izd-vo SPbGJeTU "LJeTI", 2007).
- [2] T.V. Mal'ceva, *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii* 2(3), 875 (2004).
- [3] Ju.A. Dobrovol'skij, A.V. Pisareva, L.S. Leonova ta in., *Al'ternativnaja jenergetika i jekologija* 12(20), 36 (2004).
- [4] Z. Shi, S. Holdcroft, *Macromolecules* 37(6), 2084 (2004).
- [5] O.I. Daniliv, V.V. Konovalova, A.F. Burban, *Naukovi zapiski. 92, Himichni nauki i tehnologii. NU "Kievo-Mogiljans'ka akademija"* ("Pul'sari", Kiiv, 2009).
- [6] A.I. Fomenkov, I.Ju. Pinus, A.S. Peregudov ta in., *Vysokomol. soed. Ser. B* 49(7), 1299 (2007).
- [7] Jin Yonggang, C. Joao, Diniz da Costa et al., *Solid State Ionics* 178, 937 (2007).
- [8] A. Martinelli, A. Matic, P. Jacobsson. et al., *Solid State Ionics* 177, 2431 (2006).
- [9] V.V. Shilov, O.A. Shilova, L.N. Єfimova ta in., *Perspektivnye materialy* 3, 31 (2003).
- [10] *Modelirovanie teplovyh rezhimov kosmicheskogo apparata i okružhajushhej sredy. Pod red. G.I. Petrova. (Mashinostroenie, Moskva, 1971).*
- [11] S.M. Vugman, V.I. Volkov, *Galogennye lampy nakalivaniya ("Jenergija", Moskva, 1980).*

О.І. Демчина, І.Ю. Євчук, Р.Й. Мусій

Synthesis of Nanostructured Organic-Inorganic Films for Application in Solar Collectors and Fuel Cells

Department of Physico-chemistry of Combustible Minerals L.M. Lytvynenko Institute of Physico-organic Chemistry and Coal Chemistry NAS of Ukraine, 3a, Naukova Str., Lviv, 79053, Ukraine e-mail: rostyslav_musiy@ukr.net

Nanostructured organic-inorganic films were synthesized by method of photoinitiated polymerization of acrylate composition in the presence of sol-gel system on the basis of tetraethoxysilane (TEOS), as well as at conducting of sol-gel process in situ in poly(vinylidene fluoride) matrix. Kinetic parameters of the process of photoinitiated polymerization were determined depending on the initial composition of polymerization system. Proton conductivity of the synthesized films was evaluated using impedance spectrometry.

Nanocomposite coatings for application in solar collectors have been proposed. Their effectiveness in thermal energy absorption at irradiation by native solar radiation as well as at irradiation by imitator of solar radiation has been determined after maximal temperature of heating of the plates with investigated coatings.

Keywords: nanostructured organic-inorganic film, sol-gel technique, tetraethoxysilane, poly(vinylidene fluoride), photoinitiated polymerization, protonconducting membrane, thermoabsorbing coating.