

# PROTONSKO PREVODNI ELEKTROLITI Z ORGANSKO-ANORGANSKO HIBRIDNO STRUKTURO

## PROTON CONDUCTING ELECTROLYTES WITH ORGANIC-INORGANIC HYBRID STRUCTURE

Urška Lavrenčič Štangar<sup>1</sup>, Neva Grošelj<sup>1</sup>, Boris Orel<sup>1</sup>, † Andreas Schmitz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup>Fraunhofer institute for solar energy systems, Oltmansstr. 5, D-79100, Freiburg, Germany

Prejem rokopisa - received: 2000-10-10; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-11-29

Organsko modificirane silane (ormosile) smo pripravili po sol-gel postopku z reakcijo med 3-izocianatopropiltrioksi silanom in poli(propilenglikol)bis(2-aminopropil etrom). Z vnosom soli (Li-triflat, LiClO<sub>4</sub>), močnih kislin (fosfovolframova kislina - PWA, silikovolframova kislina - SiWA) ali redoks sistemov (KI, I<sub>2</sub>) pridobijo ormoliti vrsto lastnosti, ki jih izkoriščamo za pripravo različnih sistemov in naprav, kot so npr.: Li-baterije, gasokromna okna (peroksopolivolframova kislina, dopirana s paladijem), membrane za gorivne celice (PWA, SiWA) in trde ionske prevodnike v Grätzllovih celicah (I/I<sub>3</sub>). V prispevku bomo predstavili dopirane organsko-anorganske hibride s PWA in SiWA, v katerih sta kislini vir protonov, zaradi česar se protonske prevodnosti gelov povečajo na 10<sup>-3</sup> S/cm (sobna temperatura). Za ugotavljanje stopnje hidrolize in kondenzacije anorganskega dela ter za določitev interakcijskih mest med polieterskim delom HPP - matrike in dopanti (PWA, SiWA) smo uporabili IR spektroskopsko metodo.

Delovanje membran, pri sobni temperaturi, smo preverili v direktni metanolni gorivni celici (DMFC). Rezultati, ki smo jih dobili, kažejo v primerjavi s komercialnimi membranami Nafion<sup>®</sup> 117 izboljšano napetost odprtega kroga (~ 850 mV) na račun zmanjšane prepustnosti metanola skozi membrano (cross-over effect), vendar nižje tokovne gostote.

Ključne besede: sol-gel sinteza, organsko-anorganski hibridni materiali, fosfovolframova kislina, silikovolframova kislina, gorivne celice, membrane, IR spektroskopija, protonska prevodnost

Organically modified silicate (ORMOSIL)/heteropoly acid (HPA) hybrids were made via the sol-gel process from 3-isocyanatopropyltriethoxy silane, and poly(propyleneglycol)bis(2-aminopropyl ether). This ormosil was recognized as a potential host for various salts (Li-triflate, LiClO<sub>4</sub>), strong acids (phosphotungstic acid (PWA) and silicotungstic acid (SiWA)) or redox systems (KI, I<sub>2</sub>). Phosphotungstic acid (PWA) and silicotungstic acid (SiWA) were incorporated as a source of protons. The gels with a high heteropoly acid loading show protonic conductivities of about 10<sup>-3</sup> S/cm at room temperature. The process of crystallisation and agglomeration of Keggin units with increasing PWA concentration was followed by infrared (IR) spectroscopy. The membranes were applied in a direct methanol fuel cell (DMFC) at room temperature, showing an improved open-circuit voltage (850 mV) due to the reduced "cross-over" of methanol, but lower current densities when compared to commercial Nafion<sup>®</sup> 117 membranes.

Keywords: sol-gel synthesis, organic-inorganic hybrid materials, phosphotungstic acid, silicotungstic acid, fuel cells, membranes, IR spectroscopy, protonic conductivity

## 1 UVOD

Sol-gel postopki se čedalje bolj uporabljajo pri sintezi novih spojin, ki jih dobimo z mešanjem organskih in anorganskih komponent na molekularni ravni. Organsko modificirani elektroliti se uvrščajo med hibridne organsko-anorganske materiale<sup>1-3</sup> (tako imenovane ORMOLITE)<sup>4-6</sup> z ionsko prevodnostjo in jih lahko uporabljamo v elektrokemijskih sklopih, kot so elektrokromna ("smart") okna<sup>7,8</sup>, litijeve baterije<sup>9</sup> in gorivne celice<sup>10-13</sup>. Ena od prednosti hibridnih ionskih prevodnikov (litijevih ali protonskih) je njihova dimenzijska stabilnost, ki omogoča pripravo ionsko prevodnih membran. Protonsko prevodna membrana za gorivne celice mora biti elektronski izolator, vendar istočasno zelo dober prevodnik za vodikove ione. Materiali, ki se uporabljajo v gorivnih celicah, so narejeni na osnovi fluorogljikovih polimerov z vezanimi skupinami sulfonske kisline<sup>14,15</sup>.

Značilni predstavnik je nafion<sup>®</sup>, ki ima odlično protonsko prevodnost (10<sup>-2</sup> S/cm) in dobro mehansko

stabilnost, vendar je njegova uporaba zmanjšana zaradi dveh razlogov: visoke cene in v primeru metanolnih gorivnih celic zaradi previsoke prepustnosti membrane za metanol ("cross-over effect"). Ta povzroči zmanjšanje izkoristka metanolne gorivne celice zaradi depolarizacije katode, ki reducira kisik.

V našem laboratoriju smo pričeli s pripravo hibridnih sol-gel membran z vključenimi heteropoli-kislinami (HPA)<sup>16,17</sup> v hibridni prekurzor (HPP). V tem prispevku smo se osredotočili na študij membran za metanolne gorivne celice, ki smo jih pripravili v obliki samostoječih membran in tankih prevlek, ki smo jih nanесли na komercialne nafionske membrane. V nadaljnjem opisujemo vlogo, ki jo imata H<sub>2</sub> in metanol v gorivnih celicah, opremljenih s temi sol-gel membranami, ter lastnosti sol-gel hibridov, ki smo jih opredelili z infra rdečo (IR) in impedančno spektroskopijo.

Osnovna izhodna spojina, iz katere smo pripravili hibridne sol-gel matrike, je bil reaktivni silicijev alkoksidni prekurzor (3-izocianatopropiltrioksi silan)<sup>4</sup>.

Vanj smo vključili heteropoli-kislino. Razlog, zaradi katerega smo uporabili heteropoli-kislino – fosfovolframovo (PWA) in silikovolframovo kislino (SiWA) – je njuna visoka protonska prevodnost pri sobni temperaturi (0,02-0,1 S/cm)<sup>18</sup>, relativno majhna velikost aniona (~ 1 nm) in njuna visoka topnost v vodi in mnogih drugih organskih topilih, kar omogoča pripravo kompozitov z visoko vsebnostjo kislin in s tem visoko ionsko prevodnostjo. Glavni razlog, zaradi česar smo pripravili hibridne membrane, je bil v tem, da bi preprečili izcejanje kisline iz celice med njenim delovanjem. Uporaba vodnih raztopin heteropoli-kislin je zaradi tega namreč preveč tvegana<sup>19</sup>, čeprav je protonska prevodnost ustrezno visoka ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$  S/cm).

Za rešitev problema izcejanja heteropoli-kislin iz celic in s tem daljšanja trajnostne dobe gorivne celice so že drugi avtorji pripravili membrane s fosfovolframovo kislino (PWA), ki so jo imobilizirali v silika-gelu<sup>20</sup>, nedavno tega pa tudi v matriko, narejeno iz sulfoniranega polietereketona (SPEEK)<sup>21</sup>.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Priprava protonsko prevodnih gelov, membran in prevlek HPA (PWA, SiWA)/HPP (HPP4000, HPP2000)

Nehidroliziran hibridni prekurzor HPP4000 smo pripravili v skladu s postopkom, objavljenim v literaturi<sup>4</sup>: 20 g poli(propilenglikol)bis(2-aminopropil etra) ( $M_r$ ~4000 g/mol) (Aldrich) smo dodali 3-izocianatopropiltrioksosilan (ABCR) in 20 g tetrahidrofurana (THF) ter pod refluxom (64 °C) mešali 6 ur.

Podobno smo pripravili nehidroliziran hibridni prekurzor s krajšo polimerno verigo (HPP2000) iz poli(propilenglikol)bis(2-aminopropil etra) ( $M_r$ ~2000 g/mol). Iz tako pripravljene prekurzorja smo odstranili THF z vakuumskim uparjanjem. Za pripravo protonskega prevodnika smo hibridnemu prekurzorju dodali PWA ali SiWA v etanolu. Koncentracija heteropoli-kislino v vzorcih je izražena z množinskim razmerjem volframa in silicija kot  $n(W)/n(Si)$ .

#### Primer I: sinteza gelov za strukturno karakterizacijo in za določitev protonske prevodnosti

6,3 g PWA, ki vsebuje 11 % kristalinične vode (Aldrich), smo raztopili v etanolu (3 ml) in dodali 1 g hibridnega prekurzorja HPP. Po mešanju smo vzorec pustili v čaši ali prelili v teflonsko posodo in pustili, da gelira.

#### Primer II: sinteza membran za preskus v gorivni celici

0,5 g HPP2000 smo raztopili v 1,5 g absolutnega etanola in zmešali z 0,13 g 3-glicidoksiipropiltrimetoksi silana (GLYMO, Aldrich). Po petminutnem mešanju smo dodali raztopino SiWA (2 g) (13 % kristalne vode,

Aldrich) v etanolu (1,5 g). Tako pripravljen sol smo takoj prelili na teflonski podstavek s premerom 10 cm in pustili na zraku, da je zgeliral. Pred preskusom v gorivni celici smo membrano posušili pri temperaturi 60 °C. Debelina tako pripravljene membrane je bila 230  $\mu$ m.

Membrane izgubijo elastičnost s staranjem na zraku (1 teden), zato morajo biti za preskuse na novo pripravljene ali shranjene v vlažni atmosferi.

#### Primer III: Prevlaka na membrani Nafion® za preskuse v gorivni celici

3 g HPP4000 smo raztopili v 60 g etanola in zmešali z 0,8 g GLYMA. Med mešanjem smo dodali raztopino PWA (14 g) v etanolu (60 g). Tako pripravljen sol smo uporabili za potapljanje in vlečenje membran Nafion®.

Vzorci z nanosenim ormosilom smo sušili pri temperaturi 60 °C. Prevlako smo nato na eni strani mehansko odstranili (z brusilnim papirjem).

Okrogle vzorce s premerom 4 cm smo pred preskusom v gorivni celici namočili v vodi. Analiza ICP-AES je pokazala, da se le okoli 3 % vključene heteropoli-kislino izloči po 24-urnem namakanju membran HPA/HPP v vodi. Debelina prevleke na nafionu je bila od 0,5 do 1  $\mu$ m.

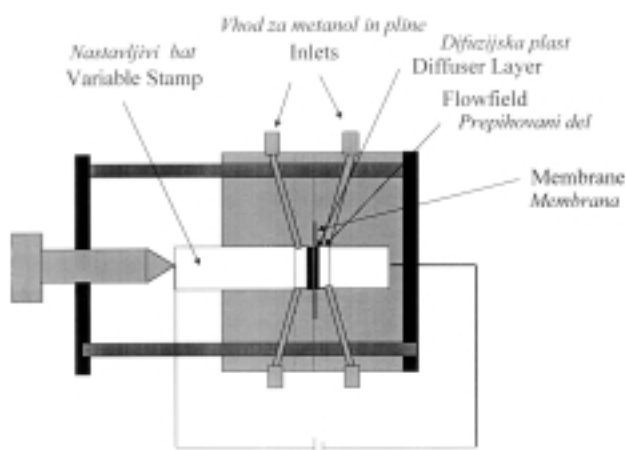
### 2.2 Instrumentalne in merilne tehnike

*Infra rdeče spektre* smo posneli s spektrometrom FT-IR Perkin Elmer System 2000 v spektralnem območju 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Spektre PWA/HPP smo dobili z direktnim nanašanjem sola na ploščice CdTe.

Za *termogravimetrično (TG)* določitev vsebnosti vode v PWA in SiWA smo uporabili TG951 MODULE TA2000, TA Instrument INC Castle Point, DE, ZDA.

*Impedančne* meritve gelov smo izvedli na merilnikih 1286 Solartron Electrochemical Interface in 1250 Solartron Frequency Response Analyser. Impedančne spektre smo merili v območju med 65000 in 0,001 Hz. Pri merjenju prevodnosti gelov smo kot elektrodi uporabili dve stekli, prekrite s prevodno plastjo F:SnO<sub>2</sub>, ki smo ju vzporedno potopili v sol, preden je le-ta geliral. Razdalja med elektrodama je bila 0,2 cm, medtem ko je bila aktivna površina elektrod določena za vsak vzorec posebej in je bila približno 1  $\text{cm}^2$ .

Membrane, pripravljene kot je navedeno v Primeru II in III, smo uporabili kot elektrolit oz. separator v gorivni celici, ki je shematsko prikazana na **sliki 1**. Celico sestavljata dve ohišji z dovodoma in odvodoma za pline oziroma metanol. Membrana premera 40 mm je postavljena v središču med obema ohišjema. Na vsaki strani membrane je katalizator z difuzijsko plastjo za pline. Pri opisanih eksperimentih smo uporabili komercialno dostopne difuzijske elektrode ELAT (E-Tek Inc.), katerih ena stran je oplaščena s katalizatorjem. Za katalizator na anodi smo vzeli (Pt-Ru)O<sub>x</sub> (5 mg/cm<sup>2</sup>), ki je optimiziran za elektrooksidacijo metanola, vendar je primeren tudi za vodik. Katodni katalizator za redukcijo


**Slika 1:** Shema gorivne celice

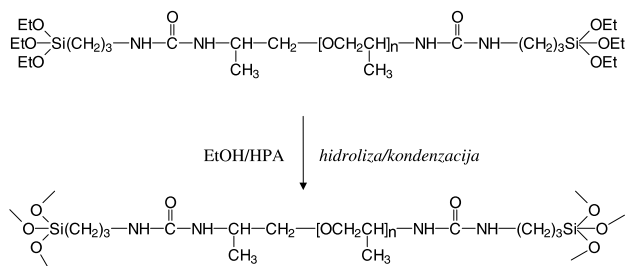
**Figure 1:** Experimental fuel-cell setup

kisika je bila Pt (5 mg/cm<sup>2</sup>). Polarizacijske meritve smo izvedli na potenciostatu BANK HP88. Pretok plina, ki smo ga nadzorovali s pretočnim regulatorjem MKS, je bil 40 ml/min za vodik in 20 ml/min za kisik. Metanol smo dovajali s črpalko, ki smo jo med samimi meritvami izklapljali.

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

#### 3.1 Struktura kompozitov in njihovi vibracijski spektri

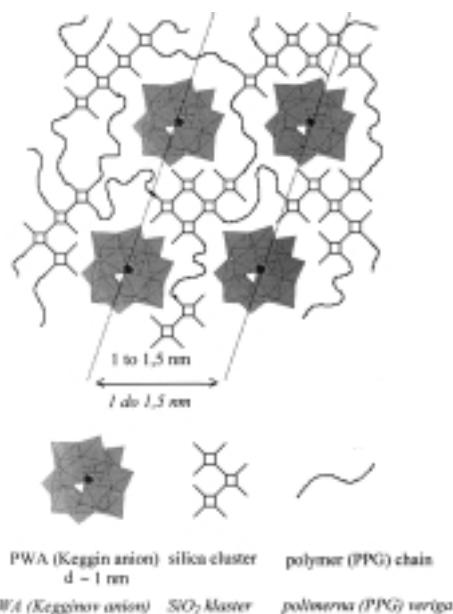
Sol-gel reakcija prekurzorja HPP4000/2000 (n ~ 68, 33) je naslednja:



Heteropoli-kislina (PWA, SiWA) delujejo tudi kot katalizator pri hidrolizni/kondenzacijski reakciji prekurzorja. Končni produkt je sol-gel matrika (ORMOSIL) z vključenimi polioksometalati (**slika 2**). Hibridna mreža je sestavljena iz "trdega" anorganskega dela, ki daje dobre mehanske lastnosti, in "mehkega" organskega polimera, ki daje materialu elastične in obdelavne lastnosti.

Pripravili smo dva različna prekurzorja tega tipa, ki se med seboj razlikujeta po različno dolgih polipropilen-glikolnih (PPG) verigah (HPP4000 in HPP2000).

**Slika 3a** predstavlja vrsto IR-spektrov prekurzorja HPP4000, ki smo mu dodali različne količine PWA (izražene kot n(W)/n(Si)). Spektri so predstavljeni v območjih od 4000 do 2500 cm<sup>-1</sup> in od 1900 do 1200


**Slika 2:** Shematska predstavitev heteropoli anionov, razporejenih v silika-polimerni matriki

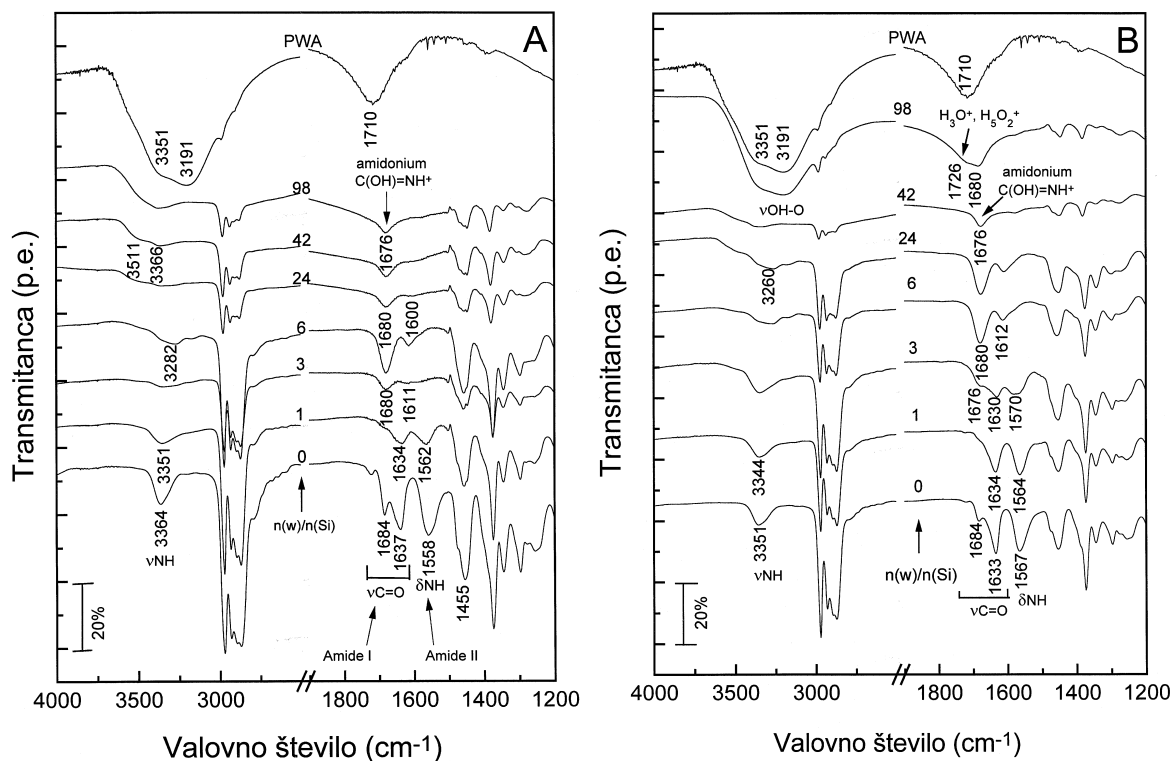
**Figure 2:** Schematic representation of heteropoly anions dispersed in the silica-polymer host

cm<sup>-1</sup>. V spektru nehidroliziranega prekurzorja HPP4000 najdemo karakteristična nihanja skupin urea v območju med 1700 in 1500 cm<sup>-1</sup>; pri 1684 in 1637 cm<sup>-1</sup> se pojavlja dublet valenčnega nihanja C=O (Amid I), pri 1558 cm<sup>-1</sup> pa deformacijsko nihanje NH, sklopljeno z valenčnim nihanjem C-N (Amid II)<sup>18</sup>. Prisotnost dveh trakov, asigniranih kot nihanje Amid I, v spektru nehidrolizirane matrike pomeni, da sta dve vrsti nihanj kisika v skupinah C=O: nihanje pri višjih valovnih številih izvira iz prostih skupin C=O, nihanje pri nižjih valovnih številih pa ustreza skupinam C=O, ki so preko kisikov vezane s šibkimi vodikovimi vezmi na sosednje urea-skupine v sol-gel matriki. Dodajanje PWA že v majhni količini (n(W)/n(Si) = 1) povzroči, da se vse skupine C=O povežejo prek vodikovih vezi povečini z vodo, ki je bila uvedena v matriko z dodajanjem kisline. Posledica tega je en sam trak pri 1634 cm<sup>-1</sup>, ki je značilen za vodikovo vezane skupine C=O<sup>18, 22</sup>. Pri množinskem razmerju n(W)/n(Si) ≥ 3 se pojavi nov trak pri 1680 cm<sup>-1</sup>, ki kaže na protonacijo skupin C=O in pretvorbo skupin C=(O)NH v amidonijeve ione (C(OH)=NH<sup>+</sup>)<sup>22</sup>.

Predpostavljamo, da so pozitivni amidonijeve ioni, ki pripadajo "trdemu" delu hibrida, interakcijska mesta za negativne Kegginove ione heteropoli-kislina. Te interakcije so eden od možnih vzrokov za učinkovito imobilizacijo visokih količin PWA (do 75 mas.%) v sol-gel mrežo.

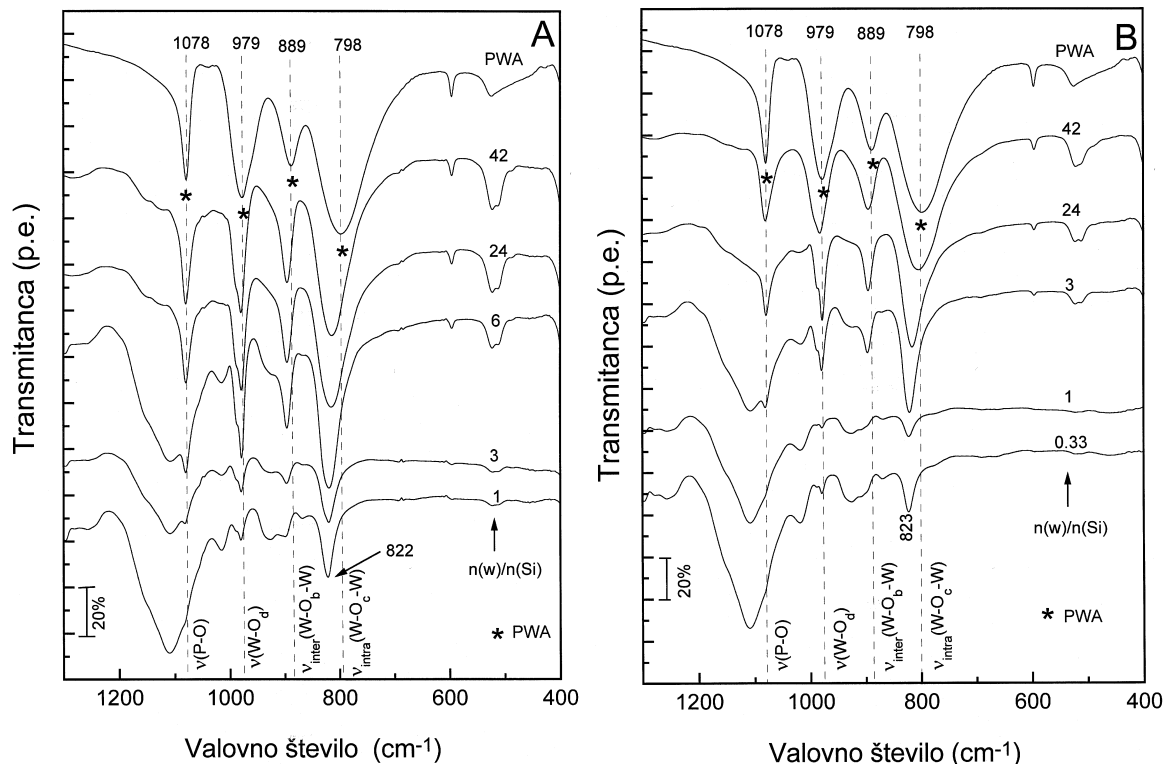
**Slika 3b** prikazuje podobno vrsto IR-spektrov. Razlikujejo se le po tem, da smo uporabili prekurzor HPP2000, ki ima krajšo polimerno (PPG) verigo.

Skladno z IR-spektri na **sliki 3a** opazimo tudi tu dva trakova za valenčno nihanje skupine C=O (Amid I),



**Slika 3:** Transmisijski spektri PWA, PWA/HPP4000 (A) in PWA/HPP2000 (B) (z različnimi množinskimi razmerji  $n(W)/n(Si)$ ), v spektralnem območju od  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  in  $1900-1200\text{ cm}^{-1}$

**Figure 3:** IR transmittance spectra of PWA, PWA/HPP4000 (A) and PWA/HPP2000 (B) (with different  $n(w)/n(Si)$  molar ratios) in the spectral range  $4000-2500\text{ cm}^{-1}$  and  $1900-1200\text{ cm}^{-1}$



**Slika 4:** Transmisijski spektri PWA, PWA/HPP4000 (A) in PWA/HPP2000 (B) (z različnimi množinskimi razmerji  $n(W)/n(Si)$ ), v spektralnem območju od  $1300-450\text{ cm}^{-1}$

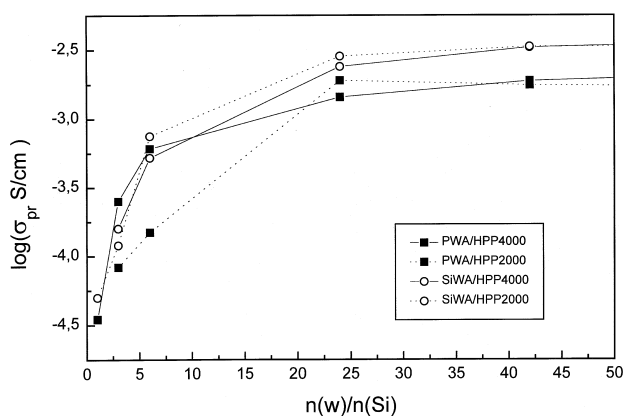
**Figure 4:** IR transmittance spectra of PWA, PWA/HPP4000 (A) and PWA/HPP2000 (B) (with different  $n(w)/n(Si)$  molar ratios) between  $1300-450\text{ cm}^{-1}$

vendar je v tem primeru količina prostih skupin C=O manjša v primerjavi s HPP4000. To je posledica večje možnosti vezave skupin C=O z vodikovo vezjo na sosednje urea-skupine zaradi krajših PPG-verig.

Po dodatku PWA-ja pride do povečane interakcije skupin C=O preko vodikovih vezi s sosednjimi urea-skupinami in z dodano vodo. Podobno kot v primeru HPP4000 pride tudi tu do tvorbe amidonijevega iona pri molskem razmerju  $n(W)/n(Si) \geq 3$ , s čimer je potrjena vloga, ki jo imajo urea-skupine in vodikove vezi pri imobilizaciji polioksometalata v sol-gel matriki. Ko koncentracijo heteropoli-kislina zvišamo na  $n(W)/n(Si) = 98$  pride do tvorbe oksonijevih ionov, to pa se kaže v nastanku novega traku pri  $1720 \text{ cm}^{-1}$ . Podoben trak opazimo v spektru čiste PWA z 19 kristalnimi vodami ( $1710 \text{ cm}^{-1}$ ). Tudi področje valenčnih nihanj OH ( $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ ) je podobno pri obeh spektrih. Ta nihanja so značilna za sekundarno strukturo hidratirane in kristalinične PWA, v kateri pride do nastanka močnih vodikovih vezi med ioni in s tem do značilnih valenčnih nihanj OH-O in deformacijskih nihanj oksonijevih ionov<sup>23</sup>.

V spektralnem območju pod  $1200 \text{ cm}^{-1}$  so skeletna nihanja Kegginovih enot. **Slika 4a** prikazuje spektre čiste PWA in vpliv dodajanja prekursorja HPP4000 na skeletna nihanja Kegginovega aniona. V čisti PWA vidimo valenčna nihanja terminalnih  $\nu(W-O_d)$  ter preko robov  $\nu_{inter}(W-O_b-W)$  in ogljišč  $\nu_{intra}(W-O_c-W)$  vezanih skupin  $WO_6$ <sup>24</sup> pri  $979 \text{ cm}^{-1}$ ,  $889 \text{ cm}^{-1}$  in  $798 \text{ cm}^{-1}$ . Nihanje P-O centralnega tetraedra v Kegginovi enoti se pojavi pri  $1078 \text{ cm}^{-1}$ . Vsa ta nihanja so tudi v spektrih kompozitov in kažejo na ohranitev geometrije Kegginovih ionov v matriki.

Zelo zanimiva posledica dodajanja HPP4000 k PWA je premik in ožjenje traku, ki ustreza nihanju vezi  $\nu_{intra}(W-O_c-W)$  pri  $798 \text{ cm}^{-1}$ . Do opaznega premika glede na čisto PWA pride že v spektru z molarnim razmerjem  $n(W)/n(Si)=42$ . Zožitev širine tega traku lahko razložimo s šibkejšimi interakcijami dipol-dipol med sosednjimi



**Slika 5:** Dekadni logaritem protonske prevodnosti kot funkcija  $n(W)/n(Si)$  v PWA/ormosil in SiWA/ormosil gelih

**Figure 5:** Decadic logarithm of conductivity as a function of  $n(w)/n(Si)$  in PWA/ormosil and SiWA/ormosil gels

Kegginovimi enotami, do katerih zmanjšanja pride zaradi povečanja razdalj pri tem, ko narašča koncentracija HPP4000<sup>17</sup>.

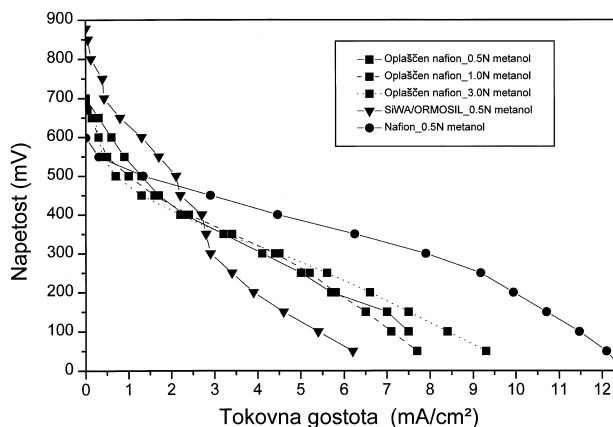
Podobno je razvidno iz spektrov, kjer smo uporabili za matriko HPP2000 (**Slika 4b**), da je pri enakem množinskem razmerju  $n(W)/n(Si)=42$  ta premik manj opazen. To vedenje lahko razložimo z vplivom krajših polimernih verig, se pri visoki koncentraciji heteropoli-kislina Kegginove enote med seboj ne ločijo tako dobro, kot to naredijo polimeri z daljšimi verigami (HPP4000).

### 3.2 Protoska prevodnost

**Slika 5** prikazuje protosko prevodnost ( $\sigma_{pr}$ ) vzorcev gelov, ki smo jih dobili iz impedančnih spektrov. Vrednosti  $\sigma_{pr}$  postopno naraščajo s koncentracijo heteropoli-kislina v gelu od  $10^{-5} \text{ S/cm}$  do  $10^{-3} \text{ S/cm}$ . V primerjavi s PWA/HPP dobimo pri gelih SiWA/HPP boljše prevodnosti pri višjih koncentracijah heteropoli-kislina ( $n(W)/n(Si) > 20$ ). To si lahko razložimo z višjo koncentracijo protonov v materialu, saj ima SiWA ( $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ) en proton več kot PWA ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ). Vrsta sol-gel matrike (HPP4000 ali HPP2000) nima sistematičnega vpliva na  $\sigma_{pr}$ . Protoske prevodnosti so podobne za oba tipa kompozitov v koncentracijskem območju  $20 < n(W)/n(Si) < 50$ , ki je najbolj primerno za uporabo. Vodne molekule, ki so vključene v kompozit z vnašanjem heteropoli-kislina, so glavni izvir protonov, ki prispevajo k ionski prevodnosti kompozitov.

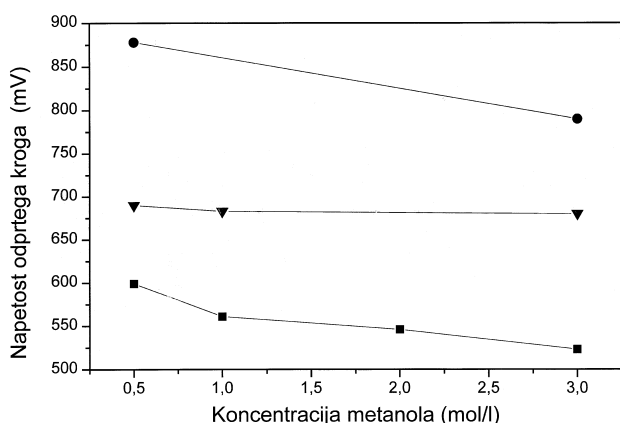
### 3.3 Delovanje gorivnih celic

Na **slikah 6 in 7** je prikazan preizkus, ki smo ga izvedli z gorivno celico (**Slika 1**). Kot referenco smo uporabili membrano Nafion<sup>®</sup> 117 in primerjali delovanje



**Slika 6:** Polarizacijske krivulje za membrane Nafion<sup>®</sup> 117, prevlečene s PWA/ormosil-om, ter membrani SiWA/ormosil in Nafion<sup>®</sup> 117 pri različnih koncentracijah metanola

**Figure 6:** Polarization curves for coated Nafion<sup>®</sup> 117 membrane with PWA/ormosil, SiWA/ormosil membrane and Nafion<sup>®</sup> 117 membrane from DMFC measurements



**Slika 7:** Potencial odprtega kroga kot funkcija koncentracije metanola za membrano SiWA/ormosil (krog) in membrano Nafion<sup>®</sup> 117, prevlečeno s PWA/ormosil-om (trikotnik), in membrano Nafion<sup>®</sup> 117 (kvadrat)

**Figure 7:** Open-circuit voltage as a function of methanol concentration for SiWA/ormosil membrane (circles), PWA/ormosil coated Nafion<sup>®</sup> 117 membrane (triangles) and pure Nafion<sup>®</sup> 117 membrane (squares)

celice, opremljene s SiWA/ormosilno membrano (narejeno kot je navedeno v primeru II), ter membrano Nafion<sup>®</sup> 117, prevlečeno s PWA/ormosilom (primer III). Poudariti moramo, da smo vse preizkuse opravili pri sobni temperaturi in ne pri povišanih tlakih in temperaturah kot je sicer navada. Temu primerno nižje so tako napetosti odprtega kroga kot tudi gostote tokov<sup>25,26</sup>. Membrane, ki so bile narejene iz nafiona, prevlečene s PWA/ormosilom, so imele prevleko na katodni strani, s čimer je druga stran omogočala neposreden stik nafiona<sup>®</sup> z mešanico vode in metanola, zaradi česar se je protonska prevodnost ustrezno povečala<sup>27</sup>.

Na **sliki 6** so prikazane polarizacijske krivulje za celico s SiWA/ormosilno membrano in za nafionsko membrano, prevlečeno s PWA/ormosilom. Kot referenčno vrednost smo vzeli rezultate, dobljene z nafionsko membrano, pri koncentraciji metanola 0,5 mol/l. Nafion<sup>®</sup>, prevlečen s PWA/ormosilom, kaže sicer nižje napetosti odprtega kroga (690-680 mV) zaradi tanke plasti ormosila, vendar višje tokovne gostote v primerjavi s čisto SiWA/ormosilno membrano. Visok potencial odprtega kroga za SiWA/ormosilno membrano posredno dokazuje manjši prehod metanola skozi. Tokovna gostota za prevlečeno nafionsko membrano s PWA/ormosilom pri oskrbovanju z 0,5 mol/l metanola doseže 75 % vrednosti tokovne gostote, ki jo kaže nafionska membrana v primerjavi s polovično vrednostjo, ki smo jo določili z uporabo čiste SiWA/ormosilne membrane. Tokovna gostota za prevlečeno nafionsko membrano s PWA/ormosilom, ki je po velikosti med tokovi za SiWA/ormosil in Nafion<sup>®</sup> 117, je rezultat kombinacije sorazmerno debele membrane Nafion<sup>®</sup> 117 (175  $\mu\text{m}$ ) z visoko protonsko prevodnostjo ( $10^{-2}$  S/cm) in tanke plasti PWA/ormosila z nižjo protonsko prevodnostjo.

Na **sliki 7** je prikazana odvisnost spremembe potenciala odprtega kroga s povečanjem koncentracije metanola. Hitrost padanja je večja za čisto membrano Nafion<sup>®</sup> 117 (30,4 mV/mol) kot pa za prevlečeno nafionsko membrano s PWA/ormosilom (4 mV/mol), kar dodatno kaže na učinkovitost zaporne ormosilne plasti za metanol.

#### 4 SKLEPI

Rezultati so pokazali, da lahko anorganski-organski hibridni prekursor, ki vsebuje različno dolge polipropilenske verige, uporabimo kot matriko za vključevanje visokih koncentracij heteropoli-kislin (SiWA ali PWA).

Ugotovili smo, da je količina vključene heteropolikislina (HPA) odvisna od dolžine PPG-verige. V optično homogenih membranah HPA/HPP je bila homogena porazdelitev kisline v prekursorju HPP4000 dosežena pri  $n(\text{W})/n(\text{Si}) \leq 42$ , v membranah, pripravljenih s prekursorjem HPP2000, pa pri nižjih koncentracijah kisline ( $n(\text{W})/n(\text{Si}) \leq 24$ ). Pri višjih množinskih razmerjih  $n(\text{W})/n(\text{Si})$  od navedenih je prišlo do aglomeracije HPA-ja v matriki HPP, posledica tega pa je bil nastanek neprosojnih in motnih membran.

Za preučevanje imobilizacije HPA v sol-gel matriki smo uporabili IR spektroskopijo. Z IR-spektri smo spremljali interakcije med nihanji HPA (tj.  $\nu_{\text{intra}} \text{W-O}_c\text{-W}$ ,  $\nu_{\text{inter}} \text{W-O}_b\text{-W}$  in terminalno nihanje  $\text{W-O}_d$ ) in nihanji urea-skupin v območju med 1500-1700  $\text{cm}^{-1}$  (nihanja Amid I in Amid II), kar vodi pri povečanih koncentracijah HPA-ja do tvorbe amidonijevih ionov ( $\text{C}(\text{OH})=\text{NH}^+$ ). V IR-spektrih membran z visokimi množinskimi razmerji  $n(\text{W})/n(\text{Si})$  smo opazili vibracijska nihanja oksonijevih ionov, ki kažejo na nastajanje vodne strukture, podobne tisti, ki je značilna za kristalinično HPA.

Protonske prevodnosti smo izmerili z impedančno spektroskopijo. Te naraščajo z naraščanjem koncentracije HPA v kompozitih in dosežejo vrednosti do  $10^{-3}$  S/cm pri  $n(\text{W})/n(\text{Si})=20$ .

V metanolnih gorivnih celicah smo preizkusili dva tipa samo-stoječih membran, ki smo jima dodali 3-glicidoksi propiltrimetoksi silan: membrani SiWA/HPP2000 ( $n(\text{W})/n(\text{Si})=18$ ) in Nafion<sup>®</sup> 117 membrano, prevlečeno s PWA/HPP4000 ( $n(\text{W})/n(\text{Si})=39$ ). Najbolj opazen dosežek je visoka napetost odprtega kroga za membrane HPA/HPP (880-790 mV) glede na čisti Nafion<sup>®</sup> 117 (600-520 mV).

Po pričakovanju so tokovne vrednosti manjše od že znanih, kar pa je posledica dejstva, da smo meritve opravili pri sobni temperaturi in ne pri temperaturah, višjih od 80 °C, pri katerih se tokovi ustrezno povečajo.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> J. Livage, J. Curr. Opin. in Solid State & Mater. Sci. 2 (1997), 132
- <sup>2</sup> U. Schubert, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1996), 3343

- <sup>3</sup> P. Judeinstein, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 6 (1996), 511
- <sup>4</sup> K. Dahmouche, M. Atik, N. C. Mello, T. J. Bonagamba, H. Panepucci, M. A. Aegerter, P. Judeinstein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 8 (1997), 711
- <sup>5</sup> M.-H. Lee, S. Taeko, K. S. Lee, S. B. Rhee, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 294 (1997), 229
- <sup>6</sup> Q. Deng, Y. Hu, R. B. Moore, C. L. McCormick, and K. A. Mauritz, *Chem. Mater.* 9 (1997), 36
- <sup>7</sup> B. Orel, U. Opara Krašovec, U. Lavrenčič Štangar, P. Judeinstein, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 11 (1998), 1
- <sup>8</sup> B. Orel, U. Opara Krašovec, M. Maček, F. Švegl, U. Lavrenčič Štangar, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56 (1999), 343
- <sup>9</sup> V. de Zea Bermudez, L. Alcácer, J. L. Acosta, E. Morales, *Solid State Ionics* 116 (1999), 197
- <sup>10</sup> I. Honma, Y. Takeda, J. M. Bae, *Solid State Ionics* 120 (1999), 255
- <sup>11</sup> O. Savadogo, *J. New Mater. Electrochem. Systems* 1 (1998), 47
- <sup>12</sup> G. Alberti, M. Casciola, R. Palombari, *J. Membrane Sci.* 172 (2000), 233
- <sup>13</sup> Proton conductors: Solids, membranes and gels - materials and devices (Ph. Colomban, ed.), Cambridge University Press 1992
- <sup>14</sup> K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Nemčija, 1996
- <sup>15</sup> Ph. Colomban, *Ann. Chim. Sci. Mat.* 24 (1999), 1
- <sup>16</sup> U. Lavrenčič Štangar, N. Grošelj, U. Opara Krašovec, M. Gaberšček, B. Orel, v *Functional Materials, EUROMAT 99 - Volume 13* (K. Grassie, E. Teuckhoff, G. Wegner, J. Haußelt, H. Hanselka, eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, str. 462
- <sup>17</sup> U. Lavrenčič Štangar, N. Grošelj, B. Orel and Ph. Colomban, *Chem. Mater.* (submitted for publication)
- <sup>18</sup> N. Grošelj, M. Gaberšček, U. Opara Krašovec, B. Orel, G. Dražič, P. Judeinstein, *Solid State Ionics* 125 (1999), 125
- <sup>19</sup> U. Mioč, M. Davidović, N. Tjapkin, Ph. Colomban, A. Novak, *Solid State Ionics* 46 (1991), 103
- <sup>20</sup> P. Staiti, A. S. Aricò, S. Hočevar, V. Antonucci, *J. New Mater. Electrochem. Systems* 1 (1998), 1
- <sup>21</sup> P. Staiti, S. Freni, S. Hočevar, *J. Power Sources* 79 (1999), 250
- <sup>22</sup> J. Grondin, D. Rodriguez, J. C. Lassègues, *Solid State Ionics* 77 (1995), 70
- <sup>23</sup> U. B. Mioč, S. K. Milonjić, D. Malović, V. Stamenković, Ph. Colomban, M. M. Mitrović, R. Dimitrijević, *Solid State Ionics* 97 (1997), 239
- <sup>24</sup> C. R. Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorg. Chem.* 22 (1983), 207
- <sup>25</sup> A. K. Shukla, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, *Power Sources* 76 (1998), 54
- <sup>26</sup> K. Scott, W. M. Taama, P. Argyropoulos, *Appl. Electrochem.* 28 (1998), 1389
- <sup>27</sup> T. A. Zawodinski, S. Gottesfeld, *Electrochem. Soc.* 140 (1993), 1041