

УДК 541.67:536.2

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОВ, ДОПИРОВАННЫХ ОРТОФOSФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

³Танганов Б.Б., ^{1,2,3}Могнонов Д.М., ^{1,2}Стельмах С.А.,

³Балданова Д.М., ²Очиров О.С., ¹Тоневицкий Ю.В.

¹ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет», Улан-Удэ;

²ФГБУН «Байкальский институт природопользования» СО РАН,

Улан-Удэ, e-mail: S_stelmakh@bk.ru;

³ФГБОУ ВПО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»

На основании известных принципов электродинамики предложена теоретическая модель оценки протонной проводимости полибензимидазолов (ПБИ), допированных ортофосфорной кислотой. Используя неполную проводимость λ , напряженность внешнего электрического поля E , скорость движения зарядов V и плотность носителей тока n , авторы трансформируют необходимые расчеты в формулу Друде для проводимости твердых тел. Квантовомеханическим расчетом ММ+ с оптимизацией геометрии, определены параметры (расстояние между атомами азота) элементарного звена макромолекулы ПБИ. Определив концентрацию ионов при диссоциации ортофосфорной кислоты, авторы решают формулу Друде путем раздельного анализа плотности носителей тока и времени свободного пробега носителя тока. Определив проводимость ПБИ в электростатической системе единиц и разделив ее на размерный коэффициент, получили значение протонной проводимости ПБИ, допированного ортофосфорной кислотой, $\lambda = 6,9 \cdot 10^{-3}$ См/см. Экспериментальное значение протонной проводимости ПБИ, допированного ортофосфорной кислотой ($C = 11$ моль/л), составляет $6,7 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Ключевые слова: протонная проводимость, полибензимидазол, ортофосфорная кислота, формула Друде

THE THEORETICAL MODEL FOR EVALUATING THE PROTON CONDUCTIVITY POLYBENZIMIDAZOLES DOPED WITH PHOSPHORIC ACID

³Tanganov B.B., ^{1,2,3}Mogonov D.M., ^{1,2}Stelmakh S.A., ³Baldanova D.M.,

²Ochirov O.S., ¹Tonevitskiy Yu.V.

¹Buryat State University, Ulan-Ude;

²Baikal Institute of Nature management, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,

Ulan-Ude, e-mail: S_stelmakh@bk.ru;

³East Siberia State University of Technology and Management

Based on the known principles of electrostatics, offer a theoretical model estimates the proton conductivity of polybenzimidazole (PBI) doped with phosphoric acid. Using partial conductivity λ , the strength of the external electric field E , velocity V and charge density of carriers n , the authors transformed in the Drude formula for the conductivity of solids. The quantum mechanical calculation of the MM+ optimization of the geometry and the parameters (the distance between nitrogen atoms) elemental unit of macromolecule BRP. Determine the concentration of ions in the dissociation of phosphoric acid, the authors solve the Drude formula by a separate analysis of the density of carriers and the time of free path of the carrier current. After determining the conductivity of PBI in the electrostatic system of units and dividing it into the size coefficient, the obtained value of the proton conductivity of PBI doped phosphoric acid $\lambda = 6,9 \cdot 10^{-3}$ Cm/cm. The experimental value of the proton conductivity of PBI doped phosphoric acid ($C = 11$ mol/l) amounts to $6,7 \cdot 10^{-3}$ Cm/cm.

Keywords: proton conductivity, polybenzimidazole, orthophosphoric acid, the Drude formula

Для получения теоретической модели проводимости различных объектов (газовая плазма, растворы электролитов, твердое тело, в том числе и полимерные материалы), требуется привлечение наиболее общих принципов.

В решаемой задаче представляется естественным использование известного принципа электродинамики для эквивалентных представлений i через искомую проводимость λ , напряженность внешнего электрического поля E , числа Фарадея F , скорости движения зарядов V и плотности носителей тока n :

$$i = I \cdot E = n \cdot e \cdot V \quad (1)$$

и четырехмерного уравнения движения в ковариантной форме:

$$m \cdot c \cdot \frac{dU_i}{dS} = \frac{e}{c} \cdot F_{ik} \cdot U^k, \quad (2)$$

где $U_i = \frac{X_i}{dS}$ – четырехмерная скорость;

$dS = c \cdot dt \cdot \left(1 - \frac{V^2}{C^2}\right)^{1/2}$ – пространственный

интервал при $V \ll C$, $dS = cdt$ и F_{ik} –

антисимметричный ковариантный тензор электромагнитного поля. Скорость определяется четырьмя радиус векторами:

$$X^k = (ct, r); \quad X^l = (ct, r). \quad (3)$$

Из равенства (1) видно, что основной проблемой для нахождения λ является установление скорости движения зарядов V , возможное строго лишь на основе уравнения (2), где тензор F_{ik} для наглядности последующих рассуждений можно представить в виде

$$F_{ik} = \begin{Bmatrix} i/k & 0 & 1 & 2 & 3 \\ 00 & E_x & E_y & E_z \\ 1 & -E_x & 0 & -H_z & H_y \\ 2 & -E_y & -H_z & 0 & H_x \\ 3 & -E_z & H_y & H_x & 0 \end{Bmatrix}. \quad (4)$$

Полагаем, что, электрическое поле E направлено вдоль оси E_y и магнитное поле H – вдоль оси $z(H_z)$.

Уравнение (2) можно представить покомпонентно в развернутом виде и учитывать, что под дважды повторяющимся немым индексом подразумевается суммирование:

$$m \cdot c \cdot \frac{dU_i}{dt} = \frac{e}{c} \cdot (F_{i0} \cdot U^0 + F_{i1} \cdot U^1 + F_{i2} \cdot U^2 + F_{i3} \cdot U^3). \quad (5)$$

Соотношение (5) допускает отдельный анализ для временной координаты $I=0$ и пространственных $K=1, 2, 3$. Для временной координаты имеет место при

$$U_0 = \frac{1}{(1-V^2/c^2)^{1/2}} = \frac{d}{dS} \left(\frac{m \cdot c^2}{\sqrt{1-\frac{V_y^2}{c^2}}} \right) = e \cdot E_y \cdot \frac{V_y}{c}. \quad (6)$$

Из матрицы видно, что при $i=0$ магнитное поле H отсутствует, скорость V_y направлена вдоль поля E_y . Движение ионов или зарядов подчиняется условию $V_y \ll c$, где c – скорость света. Возможно разложение V_0 , приведенное выше в ряд под степенями V_y/c , т.е. справедливо

$$U_0 = \frac{1}{\sqrt{1-\frac{V_y^2}{c^2}}} = 1 + \frac{V_y^2}{c^2}. \quad (7)$$

Тогда для истинных траекторий движения зарядов с потенциалами

$$U_0 = \frac{\int \rho dV}{R},$$

где ρ – плотность зарядов; $dV = 4\pi r^2 dr$ – элемент объема; R – расстояние от точки наблюдения до dV , для левой части (7) имеет место аппроксимация:

$$\frac{m \cdot c^2}{\sqrt{1-\frac{V_y^2}{c^2}}} = m \cdot c^2 + \frac{m \cdot V_y^2}{2} + e \cdot \varphi, \quad (8)$$

что формализует обобщенный импульс P_i [4]. Далее подставляя (8) в (7), при $\frac{d}{dS}(m \cdot c^2) = 0$ и последующем интегрировании выражения

$$\frac{d\left(\frac{m \cdot V^2}{2} + e \cdot \varphi\right)}{dS} = \frac{e}{c} \cdot E_y \cdot V_y.$$

Приводим к равенству вида

$$\frac{m \cdot V^2}{2} + l \cdot \varphi = e \cdot E_y \cdot U + \text{const.}$$

По определению $i \cdot E_y \cdot U = -e\varphi$ работа электрических сил, тогда const является внутренней энергией [5], поскольку слева – сумма кинетической и потенциальной энергий.

Отсюда, учитывая Максвелловское распределение по скоростям $f_m = \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right)$, получаем требуемое выражение для скорости движения зарядов:

$$V = \left[\frac{2}{m} \cdot (U - 2) \cdot e \cdot \varphi \right]^{1/2} \cdot f_m, \quad (9)$$

где m – масса носителя тока; U – полная внутренняя энергия; f_m – Максвелловское распределение по скоростям. Детальное описание этих величин приведено в работах [1, 2].

Следующий вариант анализа (5) связан с пространственными координатами $I=1, 2, 3$ при заданной координате сил. Поскольку выбраны направления электрических и магнитных полей E_y и H_z при $I=2$, то из уравнения (5) и матрицы (4) следует

$$m \frac{dV_y}{dt} = e \cdot E_y - e/c \cdot H_z \cdot V_x; \quad (10)$$

$$m \frac{dV_x}{dt} = e/c \cdot H_z \cdot V_y. \quad (11)$$

Здесь учитывается, что $U_1 = U_2 = -V_y/c^n$; $U_i = U_1 = V_x/c$ как ковариантные компоненты U – скорости.

Для решения уравнений (10) и (11) умножаем (9), мнимую единицу i складываем с уравнением (10). Это стандартная процедура в теории поля [1], при этом получаем уравнение

$$\frac{d}{dt}(V_x + i \cdot V_y) + i \cdot \omega = i \cdot e \cdot E_y \cdot \frac{1}{m}, \quad (12)$$

где $\omega = \frac{e \cdot H}{m \cdot c}$ – частота циклотронных колебаний.

Последующий анализ этого уравнения дан в [3]. Но если иметь в виду, что «компоненты скорости являются периодическими функциями от времени», то в (12) возможна стандартная аппроксимация $\frac{d}{dt} = i \cdot \omega$.

В этом случае, после очевидных преобразований, имеет место уравнение

$$V_x = \frac{c \cdot E_y}{2 \cdot H_z} = i \cdot V_y. \quad (13)$$

Подставляя это значение V_x в (9), можно получить следующее равенство:

$$V_y = \frac{c \cdot E_y \cdot t}{2 \cdot m} \frac{1}{1 - i \cdot \omega \cdot t}. \quad (14)$$

Таким образом, найденные значения скоростей (13) и (14) для временной и пространственной компонент уравнения (4), при их последовательном использовании в (2), приводят к равенствам

$$\lambda_y = \frac{F \cdot V_y}{E_y} \left[\frac{2}{m} \cdot (U - 2) \cdot m \cdot \varphi \right]^{1/2} \cdot f_m; \quad (15)$$

$$\lambda_y = \frac{n \cdot e \cdot V_y}{E_y} = \frac{n \cdot e^2 \cdot t}{2 \cdot m} \frac{1}{1 - i \cdot \omega \cdot t}. \quad (16)$$

Очевидно, что при $H = 0$ имеет место $\omega = 0$ и выражение (16) трансформируется в формулу Друде для проводимости твердых тел:

$$\lambda = \frac{n \cdot e^2 \cdot t}{2 \cdot m}. \quad (17)$$

Эта формула справедлива при классическом подходе и из квантовой механики. Поэтому её можно использовать для любых твердых тел, в т.ч. полимерных, полибензидазолов (ПБИ).

В формуле Друде величина t является временем релаксации, т.е. временем свободного пробега носителя тока. Оно определяется выражением

$$t = \frac{L}{V_y}, \quad (18)$$

где расстояние L соответствует расстоянию между атомами азота в элементарном звене макромолекулы ПБИ, равному $\sim 9,11 \cdot 10^{-18}$ см (квантовомеханический метод расчёта ММ+ с оптимизацией геометрии). Скорость движения V_y является тепловой:

$$V_y = \sqrt{\frac{kT}{m} \left[\frac{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 298 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{19} \right]^{1/2}} \approx \approx 3,6 \cdot 10^4 \text{ см/с.}$$

При этих значениях L и V_y время релаксации равно

$$t = \frac{9,11 \cdot 10^{-8}}{3,6 \cdot 10^4} = 2,53 \cdot 10^{-12} \text{ см.}$$

Диссоциация $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^{\oplus} + \text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}$ дает концентрацию ионов:

$$[\text{H}_3\text{O}^{\oplus}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^{\ominus}] =$$

$$= \sqrt{K_d^1 \cdot C_0} = \sqrt{6,31 \cdot 10^{-3} \cdot 10} = 8 \cdot 10^{-2}$$

(при $C_0 = 10$ моль/л = $4,8 \cdot 10^{19}$ см⁻³).

Эти ионы ориентируются на свободные вакансии δ^{\oplus} и δ^{\ominus} на атомах азота в молекуле ПБИ. Их концентрации оцениваются из плотности:

$$n = \frac{\rho_{\text{ПБИ}}}{M_{\text{эл.звена ПБИ}}} \cdot 2 = \frac{0,3}{397} \cdot 2 \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ 1/см}^3;$$

$$\lambda = \frac{U \cdot e^2 \cdot t}{m},$$

где U – плотность носителей тока или их число в 1 см³ объема ПБИ; t – время релаксации и m – протона, равная $1,66 \cdot 10^{-24}$ г.

Формула Друде для решаемой задачи предполагает раздельный анализ n , t .

1. Для оценки n , предварительно можно оценить число свободных вакансий (атомы N), δ^{\oplus} и δ^{\ominus} , в 1 г ПБИ. По экспериментальной плотности $\rho \approx 1$ г/см³

$$N = \frac{1,0 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{199} = 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^3,$$

где 199 – эквивалентная масса элементарного звена полимера.

Эти вакансии занимают ионы образующиеся при диссоциации H_3PO_4 на первой стадии:



Молекулярные концентрации $[H^{\oplus}]$ и $[H_2PO_4^{\ominus}]$ оцениваются по Закону Оствальда по известной константе диссоциации для первой ступени $K_d^1 = 6,31 \cdot 10^{-3}$. В частном случае выбираем концентрацию кислоты $C_0 = 11$ моль/л. Тогда

$$\begin{aligned} [H^+] &= [H_2PO_4^-] = \\ &= \sqrt{6,31 \cdot 10^{-3} \cdot 11} = 2,63 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

или число ионов в 1 см^3 будет равно

$$\frac{2,63 \cdot 10^{-1} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{10^3} = 1,58 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}.$$

Видно, что эти величины достаточно близки $N = 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Для достаточного объема допирующего раствора H_3PO_4 все вакансии будут заняты ионами H^{\oplus} и $H_2PO_4^{\ominus}$, проводимость ПБИ – минимальна.

При числе ионов H^{\oplus} и $H_2PO_4^{\ominus}$ больше чем $N = 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, возможен процесс: $H_2PO_4^{\ominus} + H_2PO_4^{\ominus} = HPO_4^{2-} + H_3PO_4$ причем один ион $H_2PO_4^{\ominus}$, в положении δ^{\oplus} , а второй $H_2PO_4^{\ominus}$ образуется при диссоциации избытка H_3PO_4 образующий протон H^{\oplus} является по существу свободным и может рассматриваться как носитель тока. Концентрация этих ионов оценивается по закону Оствальда для второй ступени диссоциации H_3PO_4 , при $K_d^2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$.

$$[H^+] = \sqrt{6,3 \cdot 10^{-8} \cdot 0,261} = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л,}$$

где $0,261 = [H_2PO_4^{\ominus}]$. Если эту величину трансформировать в число ионов в 1 см^3 , то получаем значение n в формуле Друде:

$$n = \frac{1,28 \cdot 10^{-4} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{10^3} = 7,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}.$$

2. Значение времени релаксации t в формуле Друде находится по формуле

$$t = \frac{L}{V},$$

где L – расстояние между соседними δ^{\oplus} или δ^{\ominus} вдоль макромолекулярной цепи, и

$$V = \sqrt{\frac{kT}{m}} = \sqrt{\frac{1,38 \cdot 10^{-26} \cdot 298}{1,66 \cdot 10^{-24}}} = 15,7 \cdot 10^4 \text{ см/с.}$$

Расчеты методом ММ+ показывают, что $L = 9,11 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, тогда

$$t = \frac{9,11 \cdot 10^{-8}}{15,7 \cdot 10^4} = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

Подставляя найденные значения в формулу Друде, можно получить проводимость ПБИ в электростатической системе единиц, для которой λ :

$$\lambda = \frac{7,75 \cdot 10^{16} \cdot 23 \cdot 10^{-20} \cdot 0,58 \cdot 10^{-12}}{1,66 \cdot 10^{-24}} = 62 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}.$$

Для перевода этой величины См/см надо разделить её на размерный коэффициент $9 \cdot 10^{11}$:

$$\lambda = \frac{62 \cdot 10^8}{9 \cdot 10^{11}} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ См/см.}$$

Экспериментальное определение протонной проводимости ПБИ, допированного 11 моль/л H_3PO_4 , составляет

$$\lambda = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ См/см [6].}$$

Таким образом, теоретически рассчитанное значение протонной проводимости ПБИ хорошо коррелирует с экспериментально полученными значениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке Бурятского государственного университета № гранта 2016-16Е.

Список литературы

1. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. // Журнал физической химии. – 1990. – Т. 64. – С. 88.
2. Балданов М.М., Танганов Б.Б., Мохосоев М.В. // Журнал физической химии. – 1991. – Т. 65. – С. 362.
3. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 360 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. – М.: Наука, 1988. – 510 с.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Госиздат, Физ.мат.лит., 1959. – 526 с.
6. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров // Успехи химии. – 2002. – № 71. – Т. 9. – С. 873–875.