

Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства

С.С.Иванчѐв, С.В.Мякин

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
197198 Санкт-Петербург, просп. Добролюбова, 14, факс (812)323–0557

Проанализировано современное состояние исследований в области получения, модифицирования структуры и практического применения полимерных мембран для топливных элементов. Рассмотрены методы синтеза, физико-химические характеристики и особенности состава, микрофазового разделения и структуры водосодержащих ионных каналов для различных типов протонпроводящих материалов, а также подходы к улучшению их эксплуатационных характеристик. Основное внимание уделено нафтиону и другим фторированным полимерам как материалам, занимающим лидирующее положение по уровню разработок и широте использования в малогабаритных топливных элементах. Рассмотрены также новейшие разработки в области создания альтернативных нефторированных мембранных материалов, в частности поликонденсационных полимерных систем и гибридных органо-неорганических полимеров.

Библиография — 148 ссылок.

Оглавление

I. Введение	117
II. Мембраны для твердополимерных топливных элементов	119
III. Заключение	132

I. Введение

В настоящее время в промышленно развитых странах обострились проблемы, связанные с производством, распределением и экологическими последствиями использования различных сырьевых ресурсов в энергетике и на транспорте. Эти проблемы стали объектом международной политики и предметом обсуждения на саммитах «большой восьмерки».¹

Выброс огромного количества токсичных отходов в результате привычных методов использования энергетических ресурсов негативно влияет на окружающую среду, вызывает необратимые климатические изменения и т.д. На преодоление указанных экологических проблем направлены решения, принятые в рамках соглашения о сотрудничестве между

Европейским Сообществом и США по стратегии развития и внедрения концепции по водородной энергетике и топливным элементам.² Это соглашение дало существенный импульс исследованиям по энергосбережению и развитию водородной энергетике, в том числе по использованию твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ).

Интенсификация и расширение исследований в указанной области привели к резкому увеличению числа публикуемых работ; появились обзоры, по-новому освещающие проблему.

Топливный элемент — это химический источник тока, длительная и непрерывная работа которого обеспечивается благодаря постоянному подводу к электродам новых порций реагентов и отводу продуктов реакции.

Возможность непосредственного получения электричества в результате химической реакции была впервые продемонстрирована У.Гроувом в 30-х гг. XIX в. В течение последующего столетия происходило развитие соответствующих теоретических представлений и создавались топливные элементы различных типов. В СССР особенно значительный вклад в эту область внесли работы Давтяна, который в 1947 г. опубликовал первую в мире монографию по ТЭ.

Значительным событием стало создание в 1962 г. топливного элемента с полимерной мембраной на основе сульфированного полистирола. С этого момента начался первый интенсивный этап исследований по разработке ТПТЭ и, соответственно, по созданию необходимых для их функционирования полимерных мембран.³

С.С.Иванчѐв. Член-корреспондент РАН, профессор, директор Санкт-Петербургского филиала ИК СО РАН.
Телефон: (812)323–0985, e-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu
Область научных интересов: процессы радикальной и каталитической полимеризации олефинов в гомогенных и гетерогенных условиях.

С.В.Мякин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же организации. Телефон: (812)323–0985, e-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu
Область научных интересов: кинетика и катализ процессов полимеризации, химия поверхности.

Дата поступления 24 апреля 2009 г.

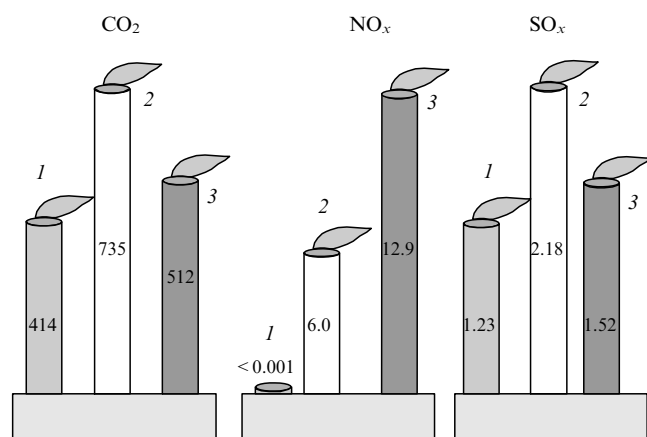


Рис. 1. Сопоставление уровня выбросов (в $\text{г} \cdot (\text{л.с.})^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) от различных типов генераторов энергии.⁴
1 — корабельный ТЭ, 2 — батарея газотурбинных генераторов, 3 — батарея дизельных генераторов.

Топливные элементы и созданные на их основе энергоустановки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с тепловыми генераторами:

- возможность снижения вредных выбросов более чем на порядок;
- высокий КПД (вплоть до 90%) превращения топлива в электрическую энергию;
- бесшумность работы;
- возможность использования различных видов топлива.

На рис. 1 наглядно сопоставлены уровни выбросов от различных типов генераторов энергии.⁴

В качестве топлива в ТЭ чаще всего используется водород (получаемый из различных источников), а в качестве окислителя — кислород или воздух. Существуют разные классификации ТЭ; одна из них основана на природе применяемого электролита (табл. 1).^{5,6} Во всех перечисленных установках окислителем служит кислород или воздух, однако для щелочных ТЭ воздух должен быть очень тщательно очищен от CO_2 во избежание карбонизации электролита. В системах на основе полимерных электролитов чистый кислород используют для повышения эффективности ТЭ.

Недостатком фосфорнокислотных ТЭ является трудность предотвращения деградации слоев катализатора на электродах и разрушения пористой матрицы, используемой для иммобилизации H_3PO_4 . Применение карбонатно-расплавных ТЭ ограничено сложностью удержания карбонатного расплава в пористой матрице и недостаточной

Таблица 1. Основные типы и некоторые характеристики топливных элементов.^{5,6}

Тип ТЭ	Электролит	Рабочая температура, К	Топливо	Срок эксплуатации, ч	Производители, мощность	Проблемы
Щелочной	~30%-ный КОН	353–370	Чистый H_2	до 10 000	United Technology Co., Уральский электрохимический комбинат в сотрудничестве с РКК «Энергия», 27 и 100 кВт	Чувствительность к отравляющим примесям в H_2 ; необходимость использования Pt
Фосфорнокислотный	98%-ная H_3PO_4	463–490	Технический H_2	до 50 000	United Technology Co., Toshiba, IFC, 12 кВт – 11 МВт	Необходимость использования Pt; коррозия катода; чувствительность к отравляющим примесям
Карбонатно-расплавный	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	893–923	$\text{H}_2 + \text{CO}$, CH_4 и др.	до 20 000	США, Япония, Германия, Нидерланды, Россия (Институт химии высоких температур УрО РАН)	Коррозия катода; миграция электролита; изменение увлажненности электродов
Твердооксидный	$\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1073–1273	$\text{H}_2 + \text{CO}$, CH_4 и др.	до 60 000	США, Япония, Германия, Италия, Франция, Россия (Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, РФЯЦ-ВНИИТФ, ^a «СКБ котлостроения» (Санкт-Петербург)), ~ 100 кВт	Взаимодействие между твердыми слоями; технологические проблемы
Твердополимерный	Полимерная мембрана (нафийон и др.)	343–363	H_2 , MeOH	до 20 000 – 30 000	Du Pont, Ballard Power Systems, до 500 кВт	Необходимость использования Pt; высокая чувствительность к отравляющим примесям и увлажненности мембраны

^a Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. акад. Е.И.Забабихина (г. Снежинск).

устойчивостью конструкционных материалов при рабочих температурах 700–1000°C. Для мембранных ТЭ, напротив, желательное повышение рабочей температуры, так как при этом уменьшается сорбция CO, содержащегося в техническом водороде, на платиновом катализаторе; тем самым предотвращается отравление последнего. Применение мембранных систем типа нафийон при высоких температурах малоэффективно, что, по-видимому, связано не столько с собственно термической устойчивостью полимерного электролита, сколько со способностью мембраны сохранять воду в этих условиях.

Эффективность работы ТЭ всех типов определяется следующими общими факторами:

- особенностями конструкции и возможностями ее усовершенствования;
- эффективностью катализатора;
- особенностями функционирования электролита.

Электролит является одним из основных компонентов ТЭ: он обеспечивает перенос ионов между электродами и в то же время препятствует переносу топлива из анодной области в катодную и диффузии окислителя в противоположном направлении, что предотвращает их прямое взаимодействие. Твердые электролиты на основе оксидов и полимерные электролиты предпочтительны по сравнению с жидкими ввиду более широких возможностей в конструировании ТЭ и их эксплуатации.

В настоящее время наиболее существенные успехи достигнуты в создании ТЭ на основе полимерных электролитов в виде тонких мембран. Развитие данного направления обусловлено широким применением полимерных мембранных ТЭ, главным образом в качестве малогабаритных источников тока. Применение твердооксидных ТЭ, по-видимому, ограничено созданием установок большой мощности, в которых можно свести к минимуму теплотери в окружающее пространство.

Существенный импульс к активации работ в области мембранных ТЭ в России дало соглашение по водородной энергетике, заключенное между Российской академией наук и комбинатом «Норильский никель». ⁷ В соответствии с этим соглашением, в программу работ входил широкий спектр исследований по водородной энергетике и топливным элементам, включая разработку полимерных протонпроводящих электролитных мембран (ППЭМ) для ТЭ, совершенствование каталитических систем на электродах, улучшение конструкции ячейки ТЭ.

Авторы настоящего обзора — специалисты в области физической химии полимеров, поэтому основная цель работы — анализ проблемы создания полимерных мембран как одной из ключевых научных задач в разработке ТЭ. При этом существенное внимание уделено созданию и совершенствованию полимерных мембран типа нафийон, разработанных в 70-х гг. XX в. и производимых в промышленном масштабе в США, поскольку технология получения материалов данного класса длительное время не рассматривалась в открытых публикациях. Тем не менее рассмотрены и другие полимерные системы, изучаемые и предлагаемые для использования в качестве ППЭМ в составе ТЭ.

В обзоре в основном обобщена научная информация, опубликованная за последние 6–7 лет, из более ранних исследований упомянуты только наиболее важные, сохраняющие до сих пор актуальность и значимость.

II. Мембраны для твердополимерных топливных элементов

Основные требования, предъявляемые к материалам для полимерных электролитов, таковы:

- высокая ионная (протонная) проводимость;
- устойчивость в окислительно-восстановительных средах, в том числе при повышенных температурах;
- индифферентность по отношению к применяемому катализатору, носителем для которого служит материал;
- низкая проницаемость по отношению к используемому топливу или его компонентам и окислителю (водороду, метанолу, кислороду и др.);
- механическая прочность, поскольку в составе ТЭ полимерный электролит используется в виде тонкой мембраны; механическая прочность должна сохраняться на достаточно высоком уровне в процессе эксплуатации мембраны в гидратированном состоянии в течение длительного времени (до 30 000 ч);
- способность удерживать воду в условиях эксплуатации, поскольку перенос протонов происходит в гидратированной форме мембраны;
- стабильность характеристик в условиях длительной эксплуатации (десяtkи тысяч часов);
- относительно низкая стоимость.

Соответствие перечисленным требованиям в основном определяется химическим строением элементарного звена полимерной основы мембраны. Так, протонную проводимость обуславливает наличие в структуре способных к диссоциации функциональных групп, чаще всего кислотных. Практически ими могут быть сульфогруппы, фосфатные или карбоксильные группы. По способности к диссоциации предпочтительны сульфогруппы (по сравнению с фосфатными и карбоксильными). При этом имеет значение также структура органического фрагмента, с которым связана сульфогруппа: протонная проводимость убывает в ряду фторированные группы > ароматические группы > алифатические группы. Кроме того, на протонпроводящие свойства влияет также способность соответствующей группы к разложению (декарбокслирование).

С учетом перечисленных требований наилучшими свойствами для применения в качестве полиэлектролитной мембраны обладают функционализированные соответствующими кислотными группами перфторированные полимерные системы или ароматические полимерные системы типа полибензимидазолов (ПБИ), полиэфирэфиркетонов и др.

1. Фторированные полимерные протонпроводящие мембраны. Нафийон

Первой стабильной по многим критериям ППЭМ явилась разработанная и запатентованная в 1966 г. фирмой Du Pont мембрана на основе сополимера тетрафторэтилена (ТФЭ) и перфторированного сульфосодержащего мономера общей формулы

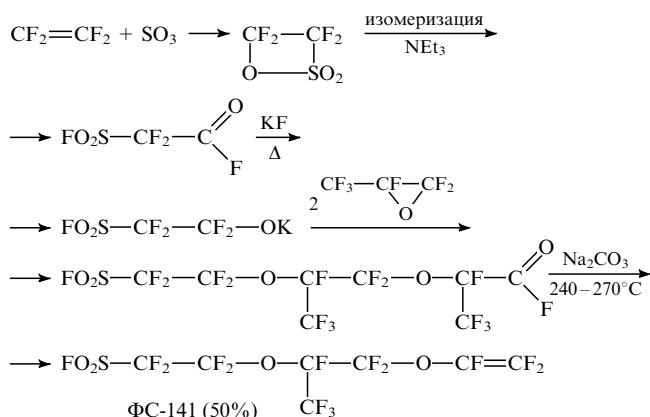


Y = F или CF₃; R = F или C_mF_{2m+1} (m = 1–10);
Z = F, OH, OMe, NH₂; n = 1–3.

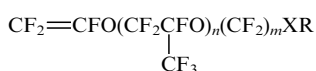
Сополимер получил коммерческое название нафийон (Nafion).^{8,9}

Получение указанного функционализованного мономера было описано ¹⁰ позднее и сводилось к пятистадийному

синтезу, схема которого приведена ниже на примере перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида (т.е. $Y = CF_3$, $R = F$, $n = 1$), получившего в России техническое название ФС-141. После ректификации получался конечный продукт чистоты 99.9%.



Близкий по химической структуре сульфосодержащий мономер для получения мембраны ациплекс (аналога нафiona) несколько позже был запатентован фирмой Asahi Chemical (Япония):¹¹

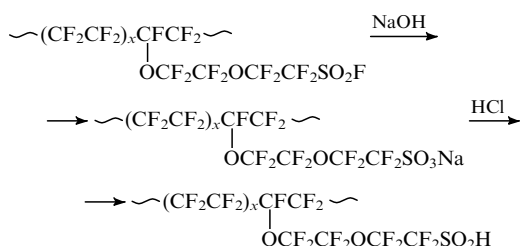


$R = C_kH_{2k+1}$ или C_kF_{2k+1} ($k = 1-10$); $n = 0, 1$; $m = 3-5$; $X = S, SO_2$.

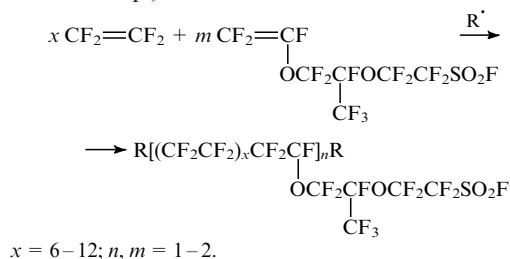
Фирма Asahi Glass Technology разработала¹² полифторированный сульфомономер перфтор(3-оксагекс-5-ен-1-сульфонилфторид) и соответствующий мембранный полимер на его основе. Фирма Dow Chemical разработала и запатентовала¹³ сульфосодержащий мономер с сульфогруппой, расположенной ближе к двойной связи, — $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$. Сополимер на его основе получил название даулекс, однако из-за низкой эффективности данного мономера при сополимеризации мембрана на его основе широкого применения не нашла.

В обзоре¹⁴ приведены схемы синтеза указанных выше перфторированных сульфомономеров (в том числе содержащих карбоксильные или эфирные группы).

Отметим, что перечисленные перфторированные сульфосодержащие мономерные системы содержат не сульфокислотные, а сульфонилфторидные группы (их можно назвать мономеры-предшественники). Это позволяет избежать побочных реакций в процессе сополимеризации и при хранении. При получении мембранного полимера после сополимеризации осуществляют щелочной гидролиз, при этом образуется соль сульфокислоты, которая затем при обработке сополимера неорганической кислотой превращается в сульфокислоту, например:



Процессы сополимеризации перфторированных сульфосодержащих мономеров-предшественников (например, ФС-141) с тетрафторэтиленом, как правило, проводят во фторуглеродном растворителе (хладоне 318, 350 или 113) с использованием радикальных инициаторов различного строения (алкилпероксидов, перфторированных алкилпероксидов и др.).^{3, 6, 8-14}



Существенной проблемой при сополимеризации ТФЭ с ФС-141 является большое различие в активностях мономеров. В открытой литературе данные по активности ТФЭ и сульфомономера долгое время не публиковались. Поэтому при выборе условий сополимеризации использовали данные по сополимеризационной активности близких по строению фторированных виниловых эфиров.¹⁰ В недавно опубликованной работе¹⁵ определены константы сополимеризации (r) ТФЭ и ФС-141 при $35^\circ C$: $r_{ТФЭ} = 9.0$ и $r_{ФС-141} = 0.04$, а также параметры Алфея-Прайса для ФС-141 ($l = 2.23$, $Q = 0.019$); таким образом, различие в активностях мономеров достигает двух порядков. Поэтому при сополимеризации в реактор загружают все количество менее активного сульфосодержащего фторомономера, а ТФЭ дозируют в ходе процесса, поддерживая его постоянное давление. В связи с существенным изменением вязкости полимеризационной системы, невозможностью ее перемешивания и сохранения условий, обеспечивающих получение сополимера требуемого состава, сополимеризацию прекращают при глубине превращения $\sim 20-25\%$, после чего отмывают сополимер от непрореагировавшего мономера. При этом довольно сложно избежать потери дорогостоящего сульфомономера, что сказывается на стоимости получаемого нафiona.

Для количественной оценки состава сополимеров при определении свойств нафiona используется понятие «эквивалентная масса» (ЭМ) — молекулярная масса фрагмента полимерной цепи, приходящегося на одну сульфокислотную группу. Опыт показал, что ЭМ образующегося сополимера должна находиться в интервале между двумя предельными значениями. Верхнее связано с перколяционным порогом, т.е. минимальным содержанием ионогенных групп, при котором в мембране реализуется ионная (протонная) проводимость как результат формирования ионных кластеров. Нижний предел обусловлен ухудшением физико-механических свойств полимера из-за существенного набухания и водопоглощения, переходящего в растворение нафiona в воде. По результатам работы¹⁶, величина ЭМ должна составлять около 1100. Согласно данным, приведенным в обзорах¹⁷⁻²², оптимальные свойства нафiona достигаются при ЭМ 950–1100.

Недавно было показано,²³⁻²⁵ что структура пероксидного инициатора, фрагменты которого входят в виде концевых групп в сополимер, может существенно влиять на термостабильность и долговечность сополимеров и, соответственно, на эксплуатационные свойства получаемых ППЭМ. Экспериментально подтверждено, что при использовании перфторированных пероксидных инициаторов сополи-

меризации мембраны характеризуются улучшенной термостабильностью.

В ряде патентов^{26–30} отмечается возможность проведения водоземulsionной сополимеризации ТФЭ с перфторированными мономерами, содержащими сульфонилфторидные группы. При этом чаще всего используются водорастворимые инициаторы (например, персульфаты) или окислительно-восстановительные иницирующие системы на основе персульфатов, а в качестве стабилизаторов эмульсии — перфторированные эмульгаторы (например, соли перфторпелларгоновой кислоты). Сополлимер получают в виде водной дисперсии. Процесс отличается возможностью проведения полимеризации до степеней конверсии ~ 50% (а согласно данным патента²⁹, даже выше) по сульфомономеру. Хотя метод эмульсионной полимеризации представляется весьма перспективным, он пока не нашел промышленного применения для производства полиэлектролитов типа нафийон.

Недавно был запатентован^{31,32} способ сополимеризации ТФЭ с ФС-141 в водной эмульсии с использованием радикального инициатора и соли перфторкарбоновой кислоты в качестве стабилизатора эмульсии, позволивший получить сополимер типа нафийон с оптимальной ЭМ и удовлетворительными индексами расплава. Перед проведением полимеризации осуществляется предварительное эмульгирование системы с использованием гомогенизатора типа ротор–статор при скорости вращения ротора 8000–12 000 об·мин⁻¹. Глубину превращения при сохранении постоянной ЭМ удастся доводить до 70% по сульфомономеру. Такой вариант проведения сополимеризации характеризуется большей безопасностью, что обусловлено исключением использования хладонов и переводом реакции в водную среду. Кроме того, повышение степени конверсии позволяет повысить экономичность процесса за счет более полного использования дорогостоящего мономера ФС-141.

Сополимеризацию в хладоне как растворителе обычно проводят при температурах 30–80°C в зависимости от типа используемого инициатора. Давление подаваемого в систему ТФЭ, чаще всего составляющее 0.3–0.8 МПа, не является критическим параметром.^{8–14} Оно обеспечивает в жидкой фазе реакционной системы концентрацию ТФЭ и, соответственно, соотношение мономеров, необходимые для получения сополимера требуемого состава.

Рассмотренные принципы лежат в основе технологий, используемых в производстве перфторированных мембран типа нафийон (Du Pont), флемийон (Asahi Glass Technology), ациплекс (Asahi Chemical), даулеск (Dow Chemical). Возможности таких материалов обсуждаются в обзорах^{6, 10, 16–22}. К достоинствам данного класса мембран следует отнести их высокую химическую стойкость, механическую прочность и высокую протонную проводимость в температурном интервале 40–90°C.

Ниже приведены некоторые свойства мембран рассматриваемого типа на примере материала нафийон-117 (ЭМ = 1100, толщина 178 мкм).^{16, 19}

Свойство	Средние значения
Обменная емкость	~ 0.91 (до 1.0) мг-экв
Поверхностное сопротивление	~ 0.09–0.12 Ом·см ⁻²
Длительность работы	тысячи (десятки тысяч) часов
Протонная проводимость	~ 10 ⁻¹ –10 ⁻² См·см ⁻¹ (~ 0.1 См·см ⁻¹ при 80°C)

Свойство	Средние значения
Плотность тока при напряжении 0.45 В	~ 250–640 мА·см ⁻²
Коэффициент диффузии метанола	2·10 ⁻⁶ см ² ·с ⁻¹
Водопоглощение	~ 15%
Удельная мощность	600–800 мВт·см ⁻²
Стоимость	~ 700 \$ за 1 м ²

Для совершенствования структуры и эксплуатационных характеристик нафийона и подобных протонпроводящих мембран очень важны исследования их морфологической структуры. История развития этих исследований подробно рассмотрена в обзоре²⁰. Большой вклад в представления о морфологии нафийона внес Гирке, впервые предложивший кластерную модель для описания структуры этого материала.³³ Использование усовершенствованных методов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов позволило проанализировать анизотропию внутренней структуры нафийона и выявить размеры и распределение кластеров, каналов и гидратированных сульфогрупп в этих каналах.

На рис. 2 приведен «сэндвичевый» структурный элемент морфологической организации нафийона по данным исследования³⁴. На рис. 3 схематично изображена структура ионных каналов в нафийоне.³⁵

В настоящее время общепризнано, что в случае нафийона каналы формируются благодаря фазовому разделению между гидрофобной в исходном состоянии полимерной цепью и связанными с ней гидрофильными сульфокислотными группами. Перенос протонов осуществляется по этим каналам, содержащим воду, молекулы которой либо связаны с кислотными группами, либо заполняют пространство каналов.^{20–22, 33–38}

На уровень протонной проводимости оказывают влияние такие факторы, как плотность распределения кислотных групп в мембране, структура и морфология полимерной основы мембраны и ее водосодержание. Попытки лучше понять взаимосвязь между структурой и протонной проводимостью мембраны предпринимались в исследованиях^{39–51}.

Микроструктура нафийона и подобных ППЭМ изучена методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов в довольно широком диапазоне соотношений полимер–растворитель.^{20, 35–37} Отмечено,¹⁹ что при нанофазном разделении ППЭМ возможно образование взаимопроникающих доменов. В тех же работах указывается, что изменение транспортных характеристик каналов нафийона можно регулировать, изменяя растворитель при отмывке мембраны или влияя на ориентацию образующихся каналов (например, воздействием электрического поля).

Недавно методом малоуглового рассеяния нейтронов выполнено сравнительное исследование тонкой структуры нафийона производства фирмы Du Pont и его российского аналога МФ-4СК.³⁶ С целью выявления различий во внутренней структуре этих материалов образцы мембран были исследованы в трех состояниях: 1) в исходном состоянии, 2) после высушивания при 100°C, 3) после насыщения высушенных образцов D₂O. Изучение интенсивности рассеяния в зависимости от переданного импульса (*q*) показало, что в области импульсов > 0.2 нм⁻¹ интенсивности рассеяния в нафийоне и МФ-4СК близки. При малых импульсах (*q* < 0.2 нм⁻¹) отмечено заметное увеличение рассеяния в образце МФ-4СК, в то время как в нафийоне это изменение

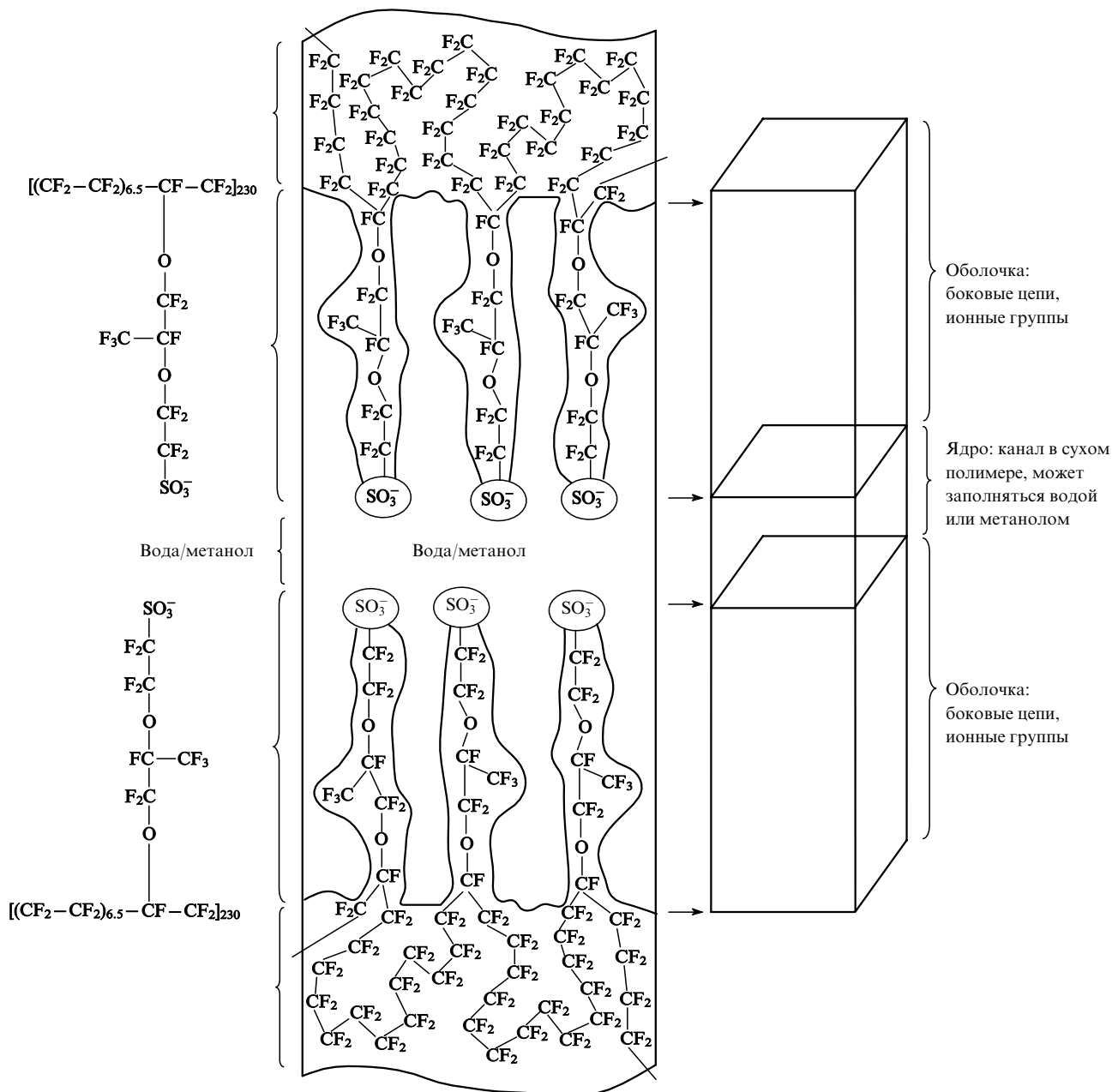


Рис. 2. «Сэндвичевый» структурный элемент морфологической организации нафiona.³⁴

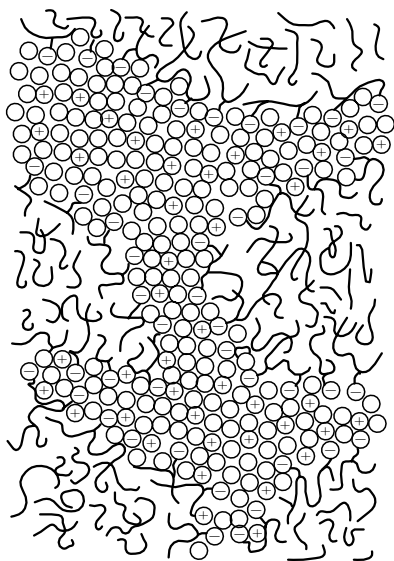
невелико. Такие результаты указывают на то, что в нафione преобладают рассеиватели (поры) небольших размеров, в то время как в МФ-4СК заметен вклад более крупных пор. Расчеты на основе экспериментальных данных показали, что число малых пор в нафione примерно в семь раз больше, чем в МФ-4СК.

Различие в количестве крупных пор также существенно. При их сопоставимом размере (~ 20 нм) их количество в сополимере МФ-4СК значительно выше. Однако при насыщении D_2O полимерная матрица МФ-4СК насыщается намного медленнее, чем нафion: за 2.5 ч в нафion входит 17.2% D_2O , а в МФ-4СК — только 12.3%. Это свидетельствует о том, что в МФ-4СК не все крупные поры соединены каналами, из-за чего часть пор не заполняется и, соответственно, не дает вклада в протонную проводимость. В результате мембрана МФ-СК в силу особенностей изготовления

(или хранения) данного материала обладает несколько более низкой проводимостью.

В работе⁴⁵ проводимость мембран на основе нафiona проанализирована методом импедансной спектроскопии в зависимости от температуры и условий подготовки образцов, в частности после горячего прессования. Показано, что в зависимости от водосодержания и размера пор существуют два режима проводимости мембраны с изменением энергии активации в интервале температур приблизительно от -50 до -15°C . В дальнейшем было установлено, что при более высоких температурах энергия активации изменяется мало и при $25 - 75^\circ\text{C}$ составляет ~ 130 мэВ.⁴⁶ Влияние распределения пор по размерам на характеристики мембран рассмотрено также в работе⁴⁷.

Подробное исследование субмикрорегерогенного распределения сульфокислотных групп и соединяющих их каналов



○ SO₃⁻, ⊕ протонсодержащий носитель заряда, ○ H₂O.

Рис. 3. Микроструктура нафiona.³⁵

также оказалось очень важным для объяснения механизма протонной проводимости нафiona.

Новые данные, характеризующие транспортные свойства каналов в нафione, были представлены в докладе Родунера с соавт.⁵² на Европейской полимерной конференции в 2008 г. Авторы изучили распределение протонной проводимости по поперечному сечению мембраны, используя метод сканирующей силовой микроскопии (ESFM) с наноразмерными электродами, которые подключали к различным каналам в поперечном сечении с определенной скоростью сканирования. Полученные данные анализировали совместно с результатами определения микроструктуры нафiona методами дифракции рентгеновских лучей и малоуглового рассеяния нейтронов. Измерения при различной относительной влажности показали, что поверхность мембраны из нафiona неоднородна и между активными каналами протонной проводимости существуют широкие промежутки неактивных («спящих») каналов. Были изучены профили распределения активных центров в площади сечения, их изменение с течением времени и изменение активности отдельно взятого канала с течением времени (активация и затухание). Показано, что при низкой влажности в качестве каналов протонной проводимости преобладают одиночные поры, а при высокой влажности — ассоциированные каналы типа «бутылочного горлышка». Полученные данные позволили сделать вывод о том, что нафion состоит из сети взаимосвязанных кластеров размером ~3 нм, представляющих собой обратные мицеллы, активность которых в процессах протонной проводимости может быть неоднородной.⁵²

При определении работоспособности мембран типа нафion существенное значение имеют водосодержание и процессы переноса воды. В работе⁵³ были изучены сорбция и десорбция воды, а также водопроницаемость мембран разной толщины на основе нафiona-112, -115, -1110 и -1123 в зависимости от температуры в интервале 30–90°C. Подчеркивая важную роль сорбции и переноса воды в полиэлектролите в процессе работы топливного элемента, авторы указывают на необходимость изучения распределения в топливной

ячейке воды, влияющей на локальную протонную проводимость. Результаты эксперимента подтвердили возрастание водопроницаемости с увеличением температуры. Сорбция воды мембраной и водопроницаемость определяются межфазным массопереносом, диффузией и способностью полимера к набуханию. Скорость переноса воды в нафione зависит не только от температуры, но и от толщины мембраны и от того, в каком виде присутствует вода (в жидком состоянии или в виде пара). При этом для тонких мембран при низких температурах водопроницаемость лимитируется межфазным переносом на границе раздела мембрана–газ. При более высоких температурах и большей толщине мембран повышается диффузионное сопротивление в поперечном сечении мембраны. При пониженном водосодержании проницаемость мембраны уменьшается, этим обусловлена более высокая водопроницаемость нафiona, находящегося в контакте с жидкой фазой, по сравнению с проницаемостью такого же образца в потоке увлажненного газа.

Десорбция воды из насыщенных мембран лимитируется сопротивлением межфазному массопереносу на границе раздела мембрана–газ. Сорбция из увлажненного газа лимитируется набуханием мембраны с накоплением воды.

Представленные в литературе результаты ряда экспериментов по измерению скорости различных процессов при переносе воды характеризуются большими различиями коэффициентов диффузии. Сорбция воды определяется сочетанием скоростей набухания нафiona и диффузии воды, десорбция — сочетанием скоростей межфазного массопереноса на границе нафion–газ и диффузии воды, а водопроницаемость — сочетанием межфазного массопереноса и диффузии. Определение скоростей отдельных процессов при массопереносе возможно только при тщательном анализе данных по проницаемости и сорбции при различной толщине мембраны и различных температурах.

Таким образом, протонная проводимость нафiona и подобных ему материалов непосредственно связана с водосодержанием в ионных каналах ППЭМ⁵¹ и сопровождается переносом воды от анода к катоду. Для компенсации потерь воды часто используется подача паров воды вместе с водородом. Потерей воды определяется также оптимальный температурный интервал функционирования топливного элемента при использовании простого немодифицированного нафiona (до 90°C).

Ограничение рабочего температурного интервала выявило еще один недостаток функционирования нафiona в ТЭ, связанный с отравлением платинового катализатора на электроде примесями в водороде. Малейшие примеси СО (> 10 млн⁻¹) в водородном топливе адсорбируются на поверхности катализатора, снижая его работоспособность. При температурах выше 130°C равновесие сорбции СО и Н₂ на платиновом катализаторе смещается в сторону Н₂ по термодинамическим причинам, что предотвращает отравление катализатора. Однако при повышенных температурах (~120–140°C) протонная проводимость мембран существенно снижается из-за дегидратации нафiona.

Таким образом, несмотря на ряд важных достоинств протонпроводящих мембран типа нафion (химическая стойкость, механическая прочность, высокая протонная проводимость), для выбора оптимального температурного режима их эксплуатации с учетом сохранения водосодержания, пористости и структуры протонпроводящих каналов, влияния примесей в топливе возникает потребность в модифицировании структуры и свойств нафiona. Дополнительными стимулами для развития работ по модифицированию нафiona

были высокая стоимость материала и использование вместо водорода других видов топлива, в частности спиртов.

2. Модифицирование структуры нафiona

а. Модифицирование неорганическими добавками

Распространенным подходом к улучшению эксплуатационных характеристик мембран типа нафion является их модифицирование неорганическими компонентами, направленное на повышение водоудерживающей способности мембран и предотвращение их дегидратации за счет гидрофильности модифицирующей неорганической составляющей и ее способности к связыванию воды. Такое модифицирование нафiona позволяет снизить водопотери при эксплуатации мембран при повышенных температурах.

В работах^{54–58} изучена возможность модифицирования нафiona введением в его состав диоксида кремния посредством обработки мембраны в H^+ -форме раствором тетраалкоксисилана с последующим гидролизом. Показано, что модифицированные мембраны способны эффективно функционировать при температурах выше $100^\circ C$ (до $140^\circ C$). Протонная проводимость мембраны возрастает с увеличением содержания SiO_2 до максимума при 10–12% добавки и снижается при дальнейшем росте ее концентрации.

Одновременно с исследованием влияния добавок SiO_2 на свойства нафiona было изучено влияние добавок гетерополикислот, характеризующихся высокой собственной протонной проводимостью, — фосфорновольфрамовой кислоты $H_3PW_{12}O_{40}$ (ФВК), кремнийвольфрамовой кислоты и др.^{3,57–63} Показано, что гетерополикислоты при комнатной температуре обладают высокой протонной проницаемостью и могут быть иммобилизованы в нафione, образуя композиции с хорошей протонной проводимостью ($> 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) при комнатной температуре. Однако из-за высокой растворимости гетерополикислот в воде их обычно иммобилизуют в силикагеле.⁵⁷ Иммобилизованная в силикагеле ФВК в сочетании с полиэтиленоксидом образует гибридную протонпроводящую систему с проводимостью $10^{-3}–10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в интервале температур от комнатной до $140^\circ C$. Эти возможности были использованы авторами работы⁶², которые заменили полиэтиленоксид на нафion и получили композицию нафion– SiO_2 –ФВК; последняя была успешно испытана в топливной ячейке, работающей на метаноле, при $145^\circ C$. В этой же работе описана возможность усовершенствования композитных мембран аналогичного состава методом повторной отливки с использованием раствора нафiona, предварительно смешанного с SiO_2 и ФВК под действием ультразвука. Характеристики синтезированного материала были сопоставлены со свойствами композиции нафion– SiO_2 , полученной с использованием аналогичной процедуры смешения. Исследование методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа, термографического, дифференциального термического анализа и фурье-ИК-спектроскопии позволило выявить существенные преимущества описанного выше метода формирования композиционной мембраны за счет повышения степени кристалличности и водопоглощения. Кристалличность повторно отлитой мембраны из нафiona повысилась на 18%, композиции нафion– SiO_2 — на 25%, а системы нафion– SiO_2 –ФВК — на 20%. Увеличение водопоглощения для указанных систем после повторной отливки составило от 26 до 32% для исходной мембраны, до 34% для

композиции нафion– SiO_2 и до 38% для системы нафion– SiO_2 –ФВК.

Наблюдаемый эффект может объясняться такими факторами, как гидрофильный характер SiO_2 и ФВК, изменение кристалличности мембраны и более сильное взаимодействие между поглощенной водой и модифицированной матрицей.

Ранее было показано,³ что протонная проводимость мембраны типа нафion характеризуется приблизительно линейным увеличением с ростом водопоглощения мембраны. Повторно отлитая мембрана из нафiona может иметь более высокое водопоглощение по сравнению с исходным промышленным материалом. Результаты изучения свойств модифицированных рассматриваемым способом мембран приведены в табл. 2.⁶² Видно, что ультразвуковая обработка мембранных композиций, модифицированных системой SiO_2 –ФВК, приводит к повышению их протонной проводимости в три раза.

Повторная отливка мембраны способствует не только увеличению водопоглощения, но и улучшению других свойств по сравнению с исходным материалом. Так, при использовании композитных мембран состава нафion– SiO_2 и нафion– SiO_2 –ФВК были достигнуты более высокие значения плотности тока, составляющие соответственно 320 и $540 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ по сравнению с $95 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$ для исходной мембраны из нафiona-115 при тех же внешних нагрузках.

В работе⁶³ сопоставлено влияние различных неорганических модификаторов (SiO_2 , SiO_2 –ФВК, Al_2O_3 и ZrO_2) на протонную проводимость мембран типа нафion в зависимости от водоудерживающей способности модификаторов и кислотно-основных свойств их поверхности. Подтверждена наибольшая эффективность системы SiO_2 –ФВК, что связано с ее собственной кислотностью и большим числом молекул кристаллизационной воды в ФВК ($H_3PW_{12}O_{40} \cdot 36 H_2O$). Установлен экстремальный характер зависимости сопротивления мембраны от температуры с минимумом при $\sim 140–150^\circ C$ для большинства указанных наполнителей, что обусловлено десорбцией находящейся в порах и физически сорбированной на поверхности наполнителей воды.

Проанализировано^{64–66} влияние добавок высокодисперсных порошков TiO_2 на свойства композитных мембран из нафiona. В этих же работах описана возможность модифицирования материала мембран посредством введения в структуру нафiona фторированного монтмориллонита. Полученные композиционные мембраны характеризуются улучшением барьерных свойств без ухудшения протонной проводимости.

Таблица 2. Протонная проводимость мембран типа нафion, модифицированных повторной отливкой и обработанных ультразвуком.⁶²

Тип мембраны	Толщина, мкм	Поверхностное сопротивление, Ом·см ⁻²	Протонная проводимость, См·см ⁻¹ (см. ^а)
Нафion-115	100	1.23	$8.13 \cdot 10^{-3}$
Нафion-115– SiO_2	100	0.92	$1.07 \cdot 10^{-2}$
Нафion-115– SiO_2 –ФВК	120	0.45	$2.67 \cdot 10^{-2}$

^а При $110^\circ C$ и относительной влажности 70%.

Авторы работы⁶⁷ высказали предположение, что возможно повышение протонной проводимости по энергетически маловероятному механизму диссоциации молекул воды под действием иммобилизованных на поверхности мембраны неорганических материалов, которые содержат группы, способные к эффективному взаимодействию с OH^- и H^+ (в частности, гидроксид-оксид железа и золь SiO_2).

Предпринимались попытки⁶⁸ модифицировать мембраны типа нафион различными фосфорсодержащими соединениями. Были получены композиционные мембраны состава нафион-($7 \text{SiO}_2 - 2 \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$), нафион-($\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$), нафион-($\text{SiO}_2 + \text{ФВК}$) и нафион-ZrP (ZrP — гидрофосфат циркония). Все композитные мембраны, за исключением нафион-ZrP, имели лишь незначительно более высокую проводимость по сравнению с исходным нафионом при высокой температуре. Модифицированный нафион-ZrP характеризуется пониженной подвижностью протонов при более высокой энергии активации. Полученные результаты показывают, что улучшение характеристик топливных ячеек, ранее отмеченное для композитных мембран нафион-($7 \text{SiO}_2 - 2 \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrO}_2$) и нафион-ZrP, обусловлено не только улучшением гидрофильных свойств; большую роль играют также структура материала и ее влияние на подвижность протонов. Аналогичный подход был использован^{69, 70} при введении в состав мембран фосфатов циркония и гидросульфата цезия.

Особый интерес представляет введение в нафион высокодисперсного SiO_2 , поверхностно-модифицированного группами SO_3H (получают функционализацией исходного аэросила 2-гидрокси-1,2,2-трифтор-1-трифторметилэтансульфокислотой).^{71, 72} При смешении с нафионом такого модифицированного SiO_2 формируется мембрана с повышенной протонной проводимостью, которая зависит от концентрации вводимого модификатора (максимальное значение достигнуто при содержании модификатора 3% и составляет $0.12 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Модифицированная мембрана характеризуется также улучшенными барьерными свойствами.

В заключение этого раздела отметим, что протонную проводимость нафиона можно повысить посредством физических воздействий в процессе отливки мембраны, в частности действием электрического поля, что приводит к формированию направленно ориентированных ионных каналов.⁷³

Таким образом, мы видим, что в последнее десятилетие исследователями достигнуты существенные успехи в области улучшения эксплуатационных характеристик протонпроводящих мембран типа нафион путем модифицирования их структуры неорганическими компонентами. Показана возможность расширения температурного интервала эксплуатации мембран в область более высоких температур, повышения протонной проводимости, улучшения водоудержания и, отчасти, барьерных свойств.

б. Модифицирование нафиона и родственных материалов полимерными системами

Ранее было отмечено, что уменьшение ЭМ базового сополимера при получении мембран из нафиона сопровождается не только повышением протонной проводимости, но и повышением водопоглощения, набухания полимерной мембраны и снижением ее прочности. Для улучшения этих характеристик проведены исследования по структурным изменениям нафиона, смягчающим или устраняющим указанные недостатки.

Кроме того, необходимость использования водорода, очищенного от примесей CO , заставила исследователей рассмотреть возможность применения других видов топлива (например, метанола). В результате встала проблема проницаемости мембраны для таких веществ. Это послужило второй причиной модифицирования структуры нафиона, направленного на улучшение структурных характеристик и изменение проницаемости нафиона для новых видов топлива, более доступных по сравнению с водородом.

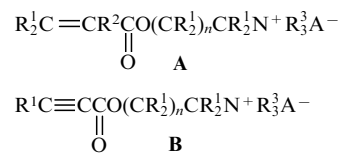
Для улучшения физико-механических характеристик мембран предложено модифицирование поверхности нафиона радиационной прививкой стирола⁷⁴ или прививкой стирола в сверхкритическом CO_2 с последующим сульфированием в концентрированной серной кислоте.⁷⁵ Исследование полученных привитых систем показало повышение температуры стеклования материала мембраны и некоторое снижение кристалличности (за счет внедрения аморфных фрагментов полистирола). Одновременно отмечено повышение ионной проводимости модифицированной системы по сравнению с исходным немодифицированным нафионом.⁷⁵

Изучено⁷⁶ модифицирование мембран из нафиона водонепроницаемыми полимерами — полиэтиленом, полигексафторпропиленом, сополимерами гексафторпропилена с пропиленом или этиленом, сополимерами винилиденфторида с тетрафторэтиленом и др. Прививка инициируется облучением ускоренными электронами. Полученные водонепроницаемые мембраны перспективны для применения в ТЭ, в которых в качестве топлива используется метанол.

Для поверхностного модифицирования мембран использован метод импрегнирования нафиона полипирролом;⁷⁷ за счет проводящих свойств последнего улучшается эффективный отвод электронов с платинового слоя электрода. Предлагается⁷⁸ также вариант электрохимического введения полипиррола *in situ* внутрь пор мембраны, что предотвращает сквозное проникновение метанола через мембрану при использовании ее в метанольных системах.

Для повышения прочности мембран из нафиона в систему вводили мономеры, содержащие аминогруппу, а также сшивающие мономеры с двумя или более оксидными либо изоцианатными функциональными группами.⁷⁹ Их совместное растворение в нафионе и последующее образование частично сшитого полимера улучшают свойства мембраны.

Описан⁸⁰ способ модифицирования протонпроводящей мембраны на основе нафиона полимеризацией *in situ* наносимых на поверхность мембраны катионных мономеров типа **A** или **B**



$\text{R}^1 = \text{F}$ или H ; $\text{R}^2 = \text{H}$, Me или Hal ; $\text{R}^3 = \text{Me}$, Et ; $\text{A}^- = \text{SO}_3^-$, Cl^- .

Химическое или радиационное инициирование полимеризации таких мономеров приводит к образованию защитного слоя, предотвращающего частичное растворение кремневых контактов при взаимодействии с входящей в состав мембраны перфторсульфоновой кислотой, и существенному повышению сопротивления мембраны.

Запатентован⁸¹ способ получения мембран с повышенной механической прочностью и повышенной ионной проводимостью при малой толщине (0.025 мм) за счет сочетания

инертного высокопористого политетрафторэтилена с пропиткой протонпроводящим нафионом. В патенте⁸² предложен подход, основанный на создании двух- и трехслойных конструкций протонпроводящих мембран с внутренним слоем с высокой (~800–1500) ЭМ и тонким наружным слоем с пониженной (~600–900) ЭМ с одной (прилегающей к катоду ТЭ) или с обеих сторон. Как показали исследования, оптимальные структуры мембран указанной конструкции несколько превосходят однослойные аналоги по плотности тока.

Описаны⁸³ различные варианты получения композиционных двухкомпонентных мембран, основанные на пропитке растворами (дисперсиями) полимерных электролитов (нафиона и др.) инертных полимеров (перфторированных полимеров и сополимеров, поливинилхлорида, поливинилфторстирола, полиэфиркетона, полиэфирсульфона и др.) или пористых неорганических материалов (стекловолокна, оксидов, силикатов). При этом существенна совместимость инертного полимера и полимера-электролита (или его предшественника). В случае использования предшественника его переводят в ионпроводящую форму. Получение полимерной мембраны по этому методу обеспечивает регулирование физико-химических свойств за счет изменения соотношения компонентов или варьирования степени превращения предшественника в активную форму.

В работе⁸⁴ описана возможность модифицирования нафиона-115 феноло-формальдегидной смолой с целью улучшения свойств мембран для использования в ТЭ, работающих на метаноле. После введения в нафион смола подвергается сульфированию. Показана хорошая диспергируемость феноло-формальдегидной смолы в нафине. По протонной проводимости такие композиционные мембраны близки к нафиону, а с точки зрения проницаемости по метанолу более пригодны для использования в составе ТЭ, работающих на данном топливе. Композиционная мембрана существенно превосходит нафион-115 по максимальной плотности энергии (соответственно 114 и 78 мВт·см⁻²).

В Университете Упсалы (Швеция) получены⁸⁵ композиционные мембраны диффузией полибензимидазола в нафион при различных концентрациях раствора и температурах сушки. Показана возможность повышения проводимости до 50% по сравнению с чистым нафионом в сочетании с улучшением барьерных свойств по метанолу.

Продемонстрирована⁸⁶ возможность получения ионообменных мембран методом иницированной предварительным облучением привитой полимеризации стирола или смеси стирола с дивинилбензолом (сшивающий агент) на структурированные пленки политетрафторэтилена (RX-ПТФЭ) с последующим сульфированием привитых полимеров. Достигнутые значения ионообменной емкости мембран находятся в пределах 1.5–2.8 мэкв·г⁻¹.

Изучена⁸⁷ возможность получения мембран прививкой на политетрафторэтилен полистиролов или подобных полимерных систем под действием УФ-излучения с последующим сульфированием. Такой подход позволяет сохранить фторированный скелет макромолекул и изготовить мембранные системы с высокой термостабильностью.

Несколько позже те же авторы применили аналогичный подход для прививки виниловых мономеров на политетрафторэтиленовые или сополимерные пленки.⁸⁸ Так, виниловый мономер, содержащий триметоксисилильную группу (в частности, триметокси-*n*-стирилсилан) прививали на пленки сополимера этилена с ТФЭ, подвергнутые предварительному γ -облучению. Затем пленки с привитым

триметокси-*n*-стирилсиланом сульфировали, подвергали гидролизу и конденсации с образованием силанольных сшивок между привитыми цепями. Таким образом была получена сшитая протонпроводящая полимер-электролитная гибридная мембрана, сочетающая высокую протонную проводимость и высокую термическую стабильность. Определены оптимальные условия получения (прививки и сульфирования) и свойства полимер-электролитной мембраны (ионообменная емкость, протонная проводимость, водопоглощение и термическая стабильность) и возможности ее использования в составе топливных элементов. Показано, что новая гибридная мембрана по свойствам сопоставима с нафионом и превосходит мембраны с привитым стиролом.

Протонпроводящая мембрана для ТЭ, работающих на метаноле, была получена на основе композиции нафион–поли-*n*-фениленвинилена.⁸⁹ Структура композиции была охарактеризована методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, а также определены проводимость, смачиваемость и водоудерживающая способность изготовленных мембран.

В работе⁹⁰ рассмотрено модифицирование нафиона-117 органическими силанами, содержащими тиольные группы. Отмечено снижение проницаемости по метанолу на 50%, однако протонная проводимость мембраны при этом несколько снижалась.

Описано⁹¹ получение на основе нафиона-117 композиционной системы сульфированный полистирол–нафион, сформированной по принципу полувзаимопроникающей сетки (полу-ВПС). Такие композиционные мембраны обладали повышенной протонной проводимостью при температурах выше 110°C.

Авторы работы⁹² создали многослойную протонпроводящую мембранную композицию на основе нафиона и сульфированного полибензимидазола методом импрегнирования пленок последнего раствором нафиона.

В работе⁹³ описано получение протонпроводящих мембран для метанольных ТЭ на основе нафиона, экструдированного совместно с углеродными нанотрубками. Установлено снижение проницаемости полученного материала по метанолу без уменьшения протонной проводимости.

Завершая обзор публикаций, касающихся нафиона и фторированных ППЭМ, интересно отметить некоторые обобщенные данные из отчетов за 2003–2005 гг. по реализуемой в США программе по водородной энергетике с участием национальных лабораторий и ведущих университетов.^{94,95} Основные успехи в рамках выполнения данной программы были достигнуты в следующих направлениях.

1. Определение механизма пероксидной атаки в процессе функционирования мембраны, приводящей к сокращению срока ее эксплуатации.

2. Обоснование преимуществ использования фторированных иницирующих систем, обеспечивающих при сополимеризации образование фторированного сульфосодержащего мембранного сополимера с фторированными концевыми группами.

3. Улучшение физико-механических свойств мембран в результате различных приемов модифицирования:

- введения в полимерную матрицу дисперсного модифицированного сульфогруппами наноразмерного диоксида кремния,

- модифицирования матрицы нафиона введением дендритных структур.

4. Разработка смешанных с нафионом водонерастворимых органо-неорганических гибридных систем, обладающих

термостабильностью до 300°C, протонной проводимостью $0.35 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 80°C и относительной влажностью 5%,

5. Создание полиблочных полимерных систем с высокой протоной проводимостью, использование ионных жидкостей в качестве протонпроводящих сред.

Перечисленные результаты, по-видимому, представляют собой неполный список достижений программы, но они показывают, что полимерные мембраны типа нафион сохраняют высокую конкурентоспособность в ряду разработанных на данный момент протонпроводящих материалов и лидирующее положение как по уровню их разработки, так и по величине протонной проводимости и срокам эксплуатации.

В ряде стран (США, Германия, Япония, Франция) технологически и технически обеспечен и организован выпуск компактных источников электроэнергии с полимерными мембранными ТЭ на основе нафиона мощностью от 50 до 500 кВт. Одним из перспективных применений является их объединение в энергоисточники мощностью порядка 1000 кВт для подводных лодок.⁹⁶ Так, еще в 2003 г. были спущены на воду новые субмарины водоизмещением 1700 т с батареями топливных элементов, обеспечивающими автономное плавание в течение приблизительно двух недель на глубине порядка 400 м без шума и повышения температуры механизмов. На таких подводных лодках используются комбинации дизельной и электрической силовых установок в сочетании с запасными аккумуляторами. Топливные элементы работают на чистом водороде, получаемом непосредственно на субмарине из металлгидридов, которые в управляемом режиме при нагревании выделяют не содержащий примесей водород. После выделения водорода система может быть регенерирована в исходный металлгидрид поглощением водорода при пониженных температурах.

3. Нефторированные полимерные системы для протонпроводящих мембран

В последнее время возобновились попытки создания новых типов ППЭМ с заменой привычных перфторированных сульфосодержащих полимерных систем на другие промышленно производимые полимеры с арильным скелетом (полистиролы, поликарбонаты, полисульфоны и др.), подвергаемые сульфированию соответствующими реагентами.⁹⁷ Синтезированные мембраны были исследованы различными физико-химическими методами с целью идентификации каналов транспорта протонов, определения термостабильности полученных систем, сорбции и десорбции воды. Измеренные значения ионообменной емкости оказались соизмеримы со значениями для промышленных мембран типа нафион. Наилучшие характеристики продемонстрировали сульфированные поликарбонаты: их обменная емкость достигает $0.57 \text{ экв} \cdot \text{г}^{-1}$, прочность при растяжении — $157 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-2}$, а температура стеклования — 120°C при низком сродстве к метанолу (сорбция 2.97%). Полученные результаты позволяют надеяться на возможность разработки новых недорогих протонпроводящих мембран.

В обзорной работе¹⁷ выполнен сравнительный анализ уровня разработки и потенциальных возможностей использования различных классов ППЭМ — нафиона, сульфированного трифторполистирола (ВАМ-3G), сульфированных полиэфирэфиркетона, ПБИ и полифосфазена для классических водородно-кислородных ТЭ, а также ТЭ, работающих на метаноле, и высокотемпературных ТЭ (рис. 4). Из приведенных рисунков видно, что в случае водородно-кислород-

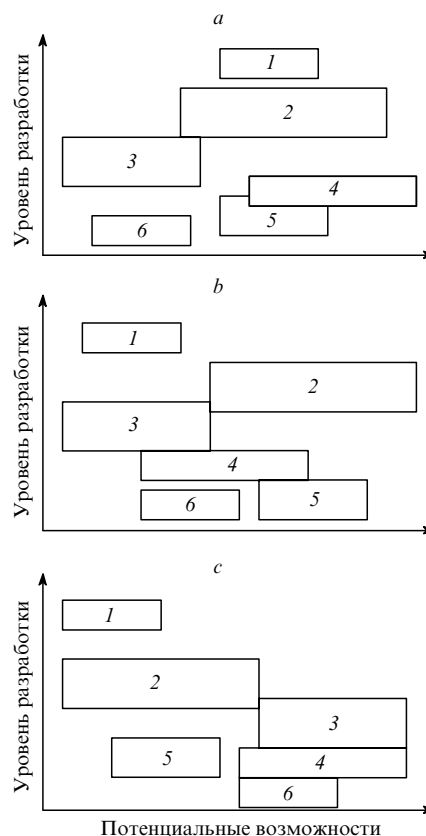


Рис. 4. Соотношение уровня разработок и потенциальных возможностей различных материалов для применения в виде мембран в составе водородных (а), метанольных (b) и высокотемпературных ТЭ (с).¹⁷

1 — нафион, 2 — сульфированные полиэфирэфиркетоны и полиэфиркетоны, 3 — полибензимидазолы, 4 — твердые кислоты, 5 — полифосфазены, 6 — полиимидазолы.

ных ТЭ нафион занимает первое место как по уровню разработок, так и по потенциальным возможностям. Для метанольных ТЭ по потенциальным возможностям предпочтительнее сульфированные поликонденсационные системы (полиэфирэфиркетоны и полифосфазены), а для высокотемпературных систем — полибензимидазолы.

В обзоре¹⁸ рассмотрены результаты экспериментальных исследований поликонденсационных полимерных мембран различной структуры и впервые сопоставлены их характеристики с таковыми для нафиона. В целом показано, что по протонной проводимости большинство мембран на основе поликонденсационных полимеров уступают нафиону и лишь при высоких температурах мембраны на основе ПБИ более предпочтительны.

За последние годы опубликован целый ряд обзоров, касающихся синтеза и исследования поликонденсационных полимерных систем в качестве протонпроводящих материалов. В серии обзоров Русанова с соавт.^{98–104} подробно описаны подходы к синтезу многих классов поликонденсационных полимеров (полибензимидазолов, полиэфирэфиркетонов, полиэфирсульфидов, полиарилфосфазенов, полинафтилимидов) и полимераналогичные превращения поликонденсационных систем. Однако анализ взаимосвязи протонной проводимости со структурой и химическим строением рассматриваемых полимерных систем и возможностей

оптимизации их эксплуатационных характеристик представлен очень кратко и в недостаточном объеме для существенных выводов.

Авторы обзора¹⁴ рассмотрели возможности использования и свойства различных по структуре сульфированных полиимидов,^{103–110} сульфированных полибензимидазолов,^{18, 111–115} сульфированных полиарилэфиркетонов,^{116–119} сульфированных полифосфазенов¹²⁰ и даже сульфированных силикатов.¹²¹

В целом следует подчеркнуть, что поликонденсационные полимерные мембранные системы характеризуются высокой термостабильностью (вплоть до 500°C), толерантностью к примесям CO и CO₂ и низкой проницаемостью для различных видов топлива, в том числе и метанола, а также отличаются более высокой механической прочностью по сравнению с нафионом. Так, мембраны на основе системы ПБИ–H₃PO₄ сохраняют стабильность при температурах до 500°C и характеризуются достаточно высокой протонной проводимостью, возрастающей с увеличением температуры и содержания фосфорной кислоты. Проводимость ПБИ с добавкой H₃PO₄ в количестве 500 мол.% (т.е. 5 молекул H₃PO₄ на одну структурную единицу ПБИ) при 190°C составляет 3.5·10⁻² См·см⁻¹. Кроме того, материалы данного типа характеризуются на порядок более низкой проницаемостью компонентов топлива через мембрану по сравнению с перфторированными полимерными электролитами, а по механической прочности в три раза превосходят мембраны на основе нафина.

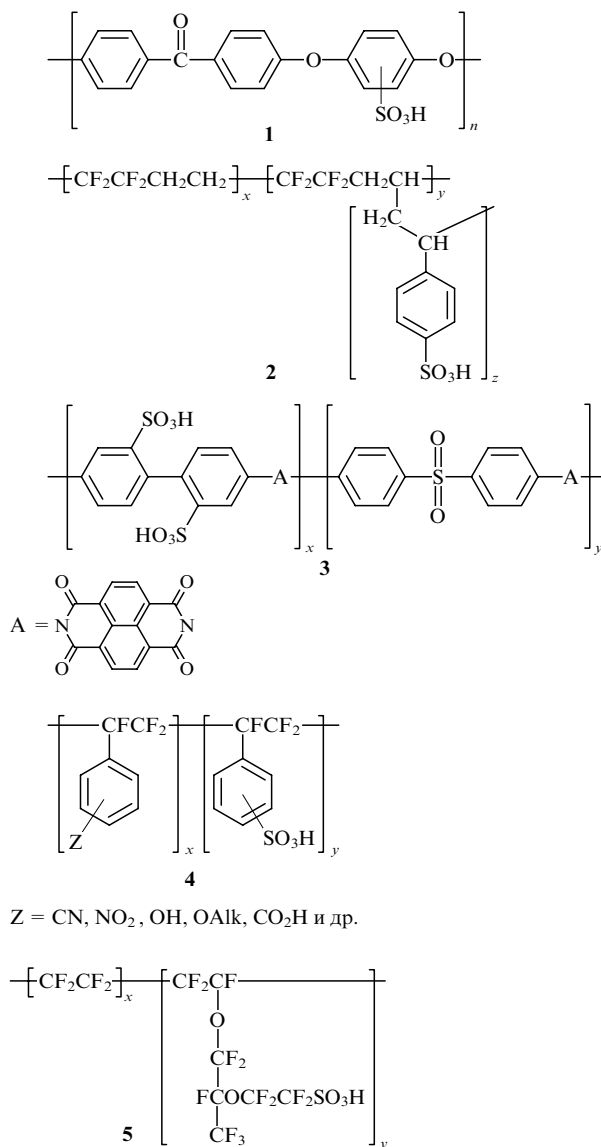
Первые успехи в патентовании и организации выпуска полибензимидазольных мембран и ТЭ на их основе, работающих на этаноле, были достигнуты фирмой Pemeas Fuel Cell Technologies. Этой фирмой была создана пилотная установка для получения мембран, запущенная в 2004 г.¹²² Разработанная фирмой мембрана на основе поли(2,2'-м-фенилен-5,5'-добензимидазола) под названием Celtex-MEA была испытана в ТЭ на топливной системе, состоящей из 35% H₂, 64.8% N₂, 2000 млн⁻¹ CO и примесей CO₂ и H₂O, и обеспечила работоспособность в температурном интервале 120–200°C, толерантность к CO в концентрациях свыше 50 000 млн⁻¹ и срок эксплуатации более 8000 ч. Другой вариант мембраны под названием Celtex-V предназначен для использования в метанольных ТЭ.

Исследования по созданию новых усовершенствованных мембранных систем на основе поликонденсационных полимеров продолжаются. Так, предложены⁷² сульфированные поли(фталазионэфиркетоны), наполненные сульфированными наночастицами SiO₂. В работе¹²³ получены сульфированные полиарилэфиркетоны, содержащие звенья бензофенона и метильные группы, связанные с ароматическими циклами; эти Me-группы обеспечивают способность блок-сополимера к сшиванию под действием УФ-излучения. Описаны¹²⁴ также сшивающиеся сульфированные полиариленафиры, растворимые в органических растворителях и способные образовывать гибкие и прозрачные мембраны при отливке из растворов.

В недавно опубликованной работе¹²⁵ сообщается о получении новой сульфированной полиимидной мембраны, содержащей триазольные группы. Ее работоспособность и высокая стабильность были продемонстрированы в одиночной топливной ячейке при 80°C в течение 5000 ч, после чего наблюдались лишь незначительные изменения ионообменной емкости. Вместе с тем отмечено уменьшение молекулярной массы на 10% и, соответственно, снижение механической прочности. Эти изменения связаны с гидролизом сульфиро-

ванного полиимида и деградацией мембраны в результате реакции с образующимися свободными радикалами.

В работе¹²⁶ выполнен углубленный анализ зависимости протонной проводимости ряда статистически сульфированных полимерных мембран различного строения от концентрации кислотных групп, эффективной подвижности протонов, характера и жесткости полимерной цепи и водосодержания. Данное исследование было проведено с целью выявления фундаментальных закономерностей взаимосвязи между структурой, морфологией и свойствами этих материалов при разработке новых и совершенствовании используемых в настоящее время мембран. Были изучены следующие полимерные системы: сульфированный полиэфирэфиркетон (СПЭЭК, **1**), привитый сополимер этилентетрафторэтилена с полистиролсульфоновой кислотой (**2**), линейный сульфированный полиимид (**3**) и промышленная мембрана ВАМ производства Ballard Power System — замещенный сульфированный поли(α,β,β-трифтор)стирол. Для сравнения рассматривали нафион (**5**) как материал, характеризующийся наилучшим сочетанием эксплуатационных характеристик (надежности и длительности эксплуатации) и степени изученности.



По химической структуре системы **1** и **3** могут быть отнесены к полиароматическим полимерам, при этом полиимид **3** является жесткоцепным полимером. Материалы **2** и **4** представляют собой виниловые полимеры с сульфосодержащими боковыми цепями.

Поскольку метод проб и ошибок не привел к существенным достижениям при разработке мембранных систем, авторы работы¹²⁶ попытались найти взаимосвязь между структурой и свойствами рассмотренных мембранных полимерных систем и предложить на этой основе научные принципы выбора ППЭМ с оптимальными характеристиками. В основу такого анализа были положены результаты изучения способности материалов к формированию ионных каналов для перемещения протонов от анода к катоду, проявляющейся в фазовом разделении между гидрофобной частью полимерной матрицы и гидрофильной частью полимера, содержащей сульфокислотные группы.^{127–129} При этом существенное значение имеет не только количество сульфогрупп, но и особенности их распределения в полимерной матрице, а также водосодержание каналов.

Рассмотрим несколько важных результатов, отмеченных в исследовании¹²¹.

Сопоставление микроструктуры нафiona (**5**) и СПЭЭК (**1**) (рис. 5) показывает, что в случае нафiona гидратированные каналы шире и характеризуются более высокой связностью. В более узких каналах СПЭЭК протоны вынужденно расположены ближе к связанным с полимерной матрицей

SO₃-группам и находятся под действием более сильного притяжения, усиливающегося основностью полимера **1**. Этим объясняется меньшая подвижность протонов в СПЭЭК по сравнению с нафionом.

Результаты ряда опубликованных работ подтвердили рассмотренные выше особенности функционирования мембран данных типов. Так, в исследовании¹³⁰ было достигнуто микрофазное разделение в мембранах на основе сульфированных полиимидов посредством отделения сульфокислотных групп от основной цепи короткими привитыми цепочками. Авторы работы¹³¹ продемонстрировали возможность повышения протонной проводимости полиимидов с сульфогруппами в боковых цепях.

Сопоставление микроструктурных характеристик материалов **2**, **4** и **5** показало, что если у последнего (нафiona) наблюдаются явные признаки микрофазного разделения в виде ионных агрегатов, то в полимере **2** большинство ионных каналов распределено равномерно, а для мембраны ВАМ (**4**) характерно ионное агрегирование с однородным диспергированием и менее развитой локализацией ионных доменов.^{43,45} В целом система **2** отличается как более четким микрофазным разделением, так и более высокой проводимостью по сравнению с системой **4**.¹²⁶

Установлен^{52, 121, 126} сложный характер зависимости протонной проводимости от структурных особенностей ППЭМ — строения доменов, концентрации сульфогрупп в мембране, водосодержания, эффективной подвижности про-

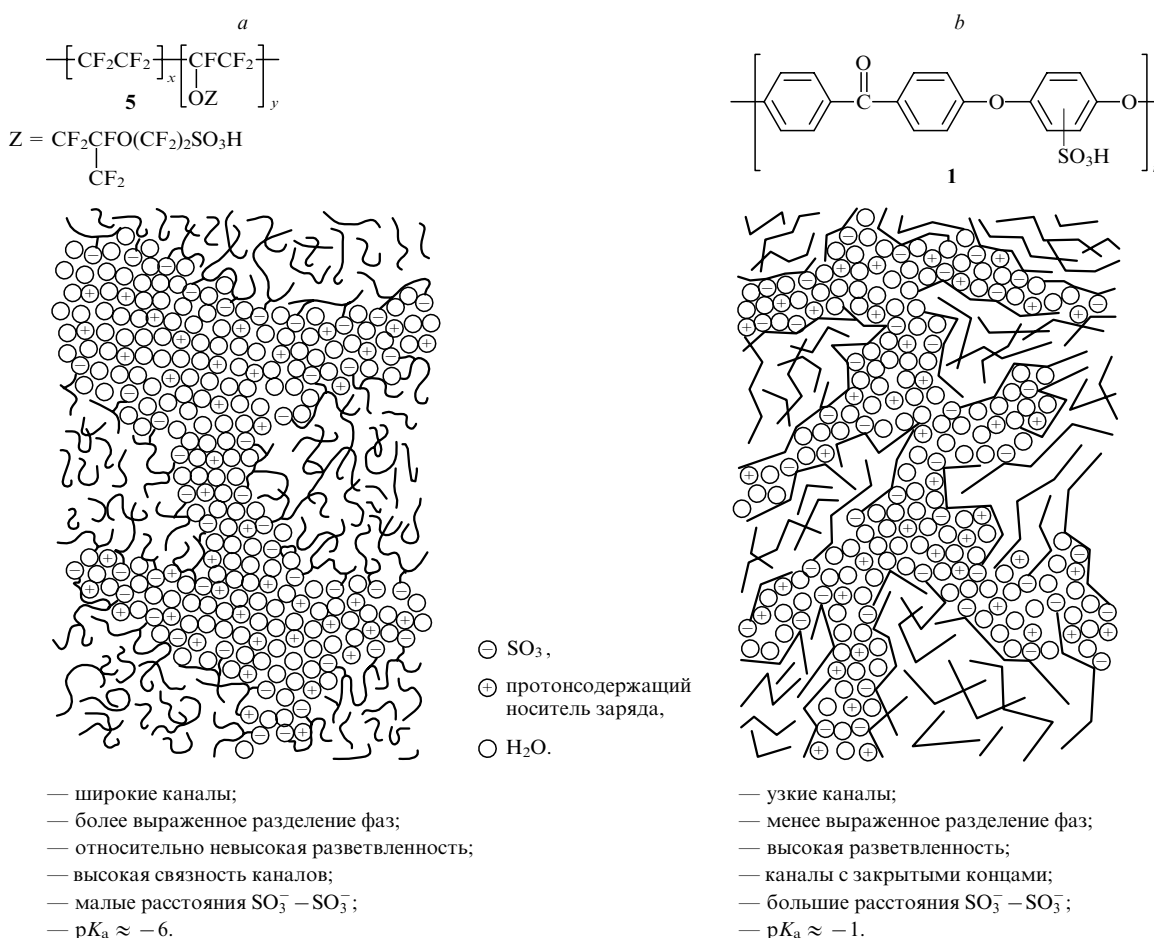
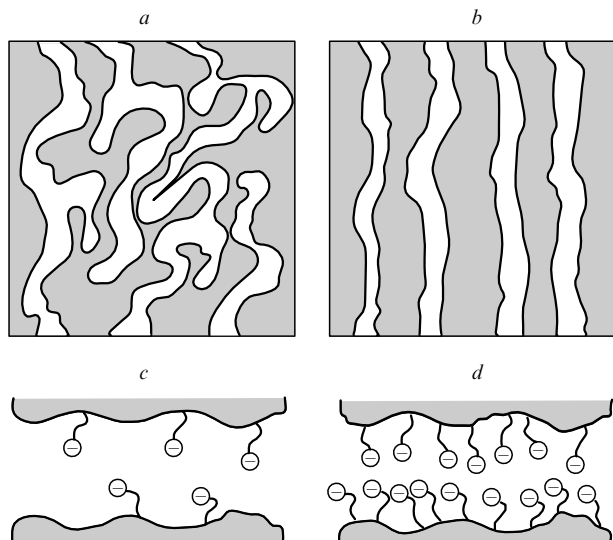


Рис. 5. Структура протонпроводящих каналов в нафione (*a*) и сульфированном полиэфирэфиркетоне (*b*).²⁰

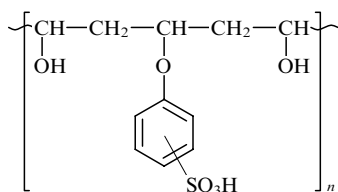


⊖ SO_3^- .

Рис. 6. Схематическое изображение заполненных водой доменов в протонообменных мембранах (указаны белым цветом) с более извилистыми (а) и менее извилистыми (б) каналами. Пространственное расположение кислотных групп в водных каналах мембраны с более удаленными (с) и менее удаленными (д) соседними сульфогруппами.¹²⁶

тонов. Взаимосвязь между этими параметрами оказалась сложнее, чем предполагалось в ранних исследованиях. На рис. 6 схематически изображены мембраны, различающиеся степенью извилистости проводящих каналов и расстоянием между соседними группами SO_3H . Различный размер каналов и наличие в них закрытых («глухих») концов обуславливают отклонения величины протонной проводимости от теоретических значений.

Еще одну нефторированную систему для ППЭМ предложили Добровольский и сотр.¹³² Они использовали в качестве высокоэффективных протонпроводящих мембран полимерные системы на основе поливинилового спирта (ПВС), этерифицированного фенолсульфокислотами (ФСК).



Проводимость такой системы зависит от соотношения ПВС : ФСК, возрастающая с увеличением содержания ФСК, мало зависит от влажности и сохраняется достаточно высокой до 80°C .

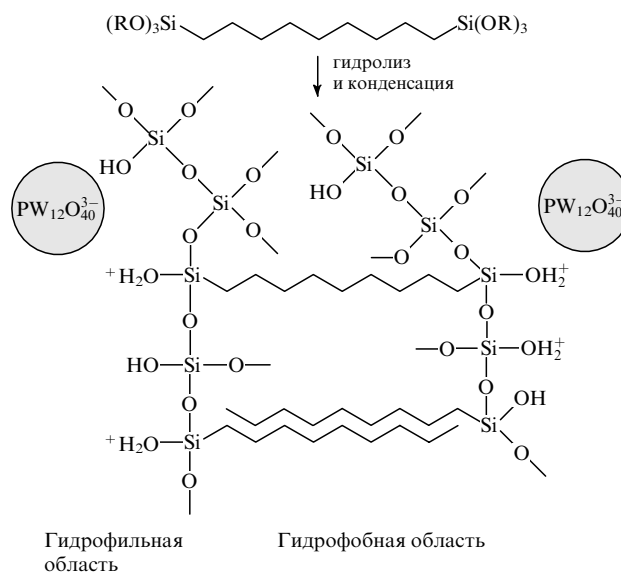
Авторы работы¹³³ изучали ориентированные нанодоменные структуры, полученные плазменной поверхностной привитой полимеризацией функционализированного поликарбоната и 2-акриламида-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (АМПСК). Морфологию нанодоменной структуры определяли методами сканирующей электронной микроскопии и фурье-ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Протонная проводимость полученных композиций возрастала с уменьшением размера доменов,

причем максимально увеличивалась в 6 раз по сравнению с изотропным гелем поли-АМПСК.

Таким образом, в результате изучения статистически сульфированных по основной цепи ППЭМ различной структуры, в том числе и поликонденсационных систем, показано, что структура доменов, содержание сульфогрупп и воды в ионных каналах ППЭМ являются одними из важнейших факторов, оказывающих влияние на протонную проводимость.

4. Полимерные гибридные мембранные системы

Новое и интенсивно развивающееся направление исследований связано с синтезом гибридных полимерных мембран. В работе¹³⁴ предложен новый класс амфифильных органо-неорганических гибридных мембран, полученных золь-гель-методом на основе мостиковых полисилоксанов с кислотными фрагментами фосфорновольфрамовой кислоты.



Гибридные полимерные мембраны, полученные золь-гель-методом при различных соотношениях 3-глицидил-оксипропил(триметокси)силана и фосфоновой кислоты,¹³⁵ отличаются сохранением термостабильности до 200°C , механической прочностью, высокой прозрачностью и проводимостью до $8.7 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Описаны¹³⁶ метод синтеза и свойства органо-неорганических гибридных ППЭМ на основе триметоксисилилметилстирола и фенилвинилфосфоновой кислоты методом радикальной сополимеризации. Полученные мембраны сохраняют стабильность при температурах до 180°C , а их протонная проводимость достигает $3.7 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Интересный подход, отраженный в ряде патентов и публикаций, был недавно предложен¹³⁷⁻¹⁴¹ исследователями фирмы ITM Power Ltd. Эти оригинальные разработки нацелены на изготовление не только мембраны, но и целиком мембранно-электродного блока (МЭБ), в который входят электроды и полимерная ионообменная мембрана, состоящая из комбинации гидрофильных и гидрофобных участков полимера, содержащего «сильную» ионную группу. Такой блок получают иницируемой γ -излучением сополимеризацией *in situ* смеси гидрофобного и гидрофильного сомономеров, включая мономер, содержащий «сильную» ионную

группу. По утверждению авторов, такие ППЭМ обладают высокой протонной проводимостью, регулируемой гидрофильностью, и, кроме того, при утилизации отработанного МЭБ платина может быть использована повторно. В данной серии работ рассматривается также получение сшитых полимерных мембран с использованием радиационного или химического сшивания. Отмечена возможность снижения на порядок стоимости мембраны и эксплуатации МЭБ по сравнению с использованием мембран типа нафион.

В работе¹⁴² описан синтез ряда органо-неорганических гибридных полиэлектролитов со структурой полувзаимопроникающей полимерной сетки на основе матрицы поливинилхлорида (ПВХ) и неорганического SiO₂, ковалентно связанного с сополимерами. Мембраны, предназначенные для применения в составе ТЭ, работающих на метаноле, получены с применением следующей последовательности реакций: 1) сополимеризация импрегнированных в используемой в качестве носителя пленке ПВХ стирола, *n*-винилбензилхлорида и дивинилбензола (ДВБ); 2) реакция хлорметильной группы с (3-метиламинопропил)триметоксисилоном; 3) золь-гель-процесс в кислотной среде; 4) реакция сульфирования. Структура ковалентно связанной полу-ВПС придает мембранам высокую механическую прочность. С увеличением содержания SiO₂ протонная проводимость и водосодержание снижаются, а устойчивость к окислению возрастает. Соотношение между протонной проводимостью и проницаемостью по метанолу у полученных гибридных мембран выше, чем у нафиона-117. Все перечисленные свойства делают такие гибридные мембраны потенциальными системами для применения в составе метанольных ТЭ.

Недавно была выполнена серия экспериментов по созданию усовершенствованных протонпроводящих мембран на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС).^{143–148} Такие материалы, рассмотренные в патенте¹⁴³ и статье¹⁴⁴, были предложены при создании офтальмологических линз длительного ношения. Аналогичное решение с использованием других полимерных систем описано в работах^{145, 146}.

На одну из разработанных гибридных мембран получен патент РФ¹⁴⁷, а ее свойства и метод получения подробно описаны в работе¹⁴⁸.

При формировании ВПС одна из сеток, содержащая 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновую кислоту (АМПСК) в качестве сульфосодержащего компонента в сочетании с акрилонитрилом (АН) и *N*-винилпирролидоном (N-ВП), является гидрофильной и выполняет основные функции, обеспечивающие протонную проводимость, а другая, состоящая из АН и N-ВП в другом соотношении, является

более гидрофобной и обеспечивает удовлетворительную механическую прочность мембраны и ее барьерные свойства по отношению к компонентам рабочей среды топливного элемента (кислороду, водороду). Варьирование соотношения применяемых при синтезе второй сетки сомономеров АН и N-ВП и массового соотношения сеток (оптимальное содержание второй сетки составляет 10–15% от массы первой сетки) позволяет регулировать протонпроводящие, водоудерживающие и механические свойства формируемых ВПС и получать мембраны, обладающие хорошей протонной проводимостью и улучшенной механической прочностью в гидратированном состоянии вплоть до повышенных (90°C) температур. Такие ВПС обладают протонной проводимостью (σ_H) 0.12–0.31 См·см⁻¹ при 20°C и 0.019–0.095 См·см⁻¹ при 90°C; кроме того, удалось существенно улучшить физико-механические свойства гидратированных мембран на основе ВПС: предел прочности при растяжении (σ_p) составляет 2.04–2.54 МПа, при этом резко повышается модуль упругости материалов (*E*) до 3.52–4.85 МПа, что позволяет использовать данные мембраны в температурном интервале до 90°C.

Кроме того, была показана возможность улучшения физико-механических свойств мембран за счет создания дополнительных сшитых структур золь-гель-методом при введении добавок модифицирующих гидролизующихся сомономеров типа алкоксисиланов (винилтриметоксисилана, винилтриэтоксисилана, 3-(триметоксисил)пропил-метакрилата) на первой стадии получения сополимеров с ионогенными группами.

При гидролитической обработке таких сополимеров происходит гидролиз алкоксисилановых групп с образованием силанольных групп и последующей их частичной конденсацией при повышенных температурах.

Для всех исследованных структур полимерной мембраны увеличение концентрации алкоксисилана при постоянной концентрации АМПСК в сополимере приводит к повышению протонной проводимости мембраны при невысоких температурах. Это можно объяснить как появлением в структуре мембраны дополнительных статистически распределенных сшивков, изменяющих распределение ионогенных сульфокислотных групп сополимера, так и увеличением числа неконденсированных силанольных групп, что улучшает водоудерживающие свойства сополимера и оптимизирует перенос гидратированного протона через мембрану. Введение модификаторов позволило также получать мембраны, механически устойчивые при повышенных (90°C) температурах, хотя их протонная проводимость была несколько ниже.

Таблица 3. Характеристики протонообменных полимерных мембран на основе взаимопроникающих сеток.¹⁴⁸

Состав полимерной сетки 1, мас. %				Состав полимерной сетки 2, мас. %			Массовое отношение сетка 1	ЭМ	Протонная проводимость, См·см ⁻¹		Механические свойства при 20°C		
АН	N-ВП	АМПСК	ЭГДМ ^a	АН	N-ВП	ЭГДМ ^a			20°C	90°C	σ_p , МПа	<i>E</i> , МПа	ε , % ^b
41.2	41.2	16.5	1.1	49.5	49.5	1.0	0.77	2221	0.122	0.052	2.04	—	180
41.2	41.2	16.5	1.1	49.0	49.0	2.0	0.19	1495	0.273	0.095	2.05	3.52	183
50.0	31.6	16.5	1.9	59.1	38.9	2.0	0.29	1619	0.124	0.025	—	—	—
50.0	31.6	16.5	1.9	20.0	77.9	2.1	0.35	1694	0.314	0.019	—	—	—

^a ЭГДМ — этиленгликольдиметакрилат; ^b ε — относительное удлинение при разрыве.

Наиболее эффективным оказалось модифицирование кремнийорганическими мономерами мембран на основе ВПС. Введенные в сетку 1 мембраны кремнийорганические модификаторы позволяют получать ВПС с лучшими физико-механическими свойствами ($\sigma_p = 2.24 - 2.59$ МПа, $E = 4.50 - 9.58$ МПа) при сохранении хорошей протонной проводимости ($\sigma_H = 0.087 - 0.21$ См·см⁻¹ при 20°C и 0.025 - 0.078 См·см⁻¹ при 90°C).

Некоторые характеристики полученных нами гидрогелевых протонпроводящих мембран приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, на основе доступных мономеров удалось получить мембранные протонпроводящие системы, характеризующиеся удовлетворительными прочностными параметрами, влагосодержанием и протонной проводимостью.

III. Заключение

Анализ исследований по разработке полимерных протонпроводящих мембран позволяет выделить три периода их развития. Первый период (60–70-е гг. XX в.) ознаменовался яркими достижениями по созданию первых топливных элементов, разработкой мембран типа нафийон и ТЭ на их основе. Затем последовал период некоторого спада интереса к данной проблеме. В 90-е гг. XX в. начался новый рост активности исследований в области топливных элементов и, соответственно, разработки полимерных мембранных систем.

Четко определились три группы полимерных систем, пригодных для эффективного применения в качестве ППЭМ для ТЭ. Первую группу составляют перфторированные сульфосодержащие полимеры — нафийон и его аналоги, а также различные варианты этих систем, структурно модифицированных с использованием различных принципов и подходов. Исследования в этом направлении существенно продвинулись и в плане практической реализации — в настоящее время мембраны указанного типа уже выпускаются в промышленном масштабе и используются в ТЭ различного типа.

Ко второй группе полимерных систем, применимых для создания ППЭМ, относятся поликонденсационные полимерные системы. Мембраны этого типа в настоящее время широко используются и считаются очень перспективными с учетом их термостабильности и возможности применения в широком температурном интервале. Мембраны на основе полибензимидазолов производятся в опытно-промышленном масштабе, и в ближайшем будущем можно ожидать существенного расширения области их практического использования.

Третью группу полимерных систем для мембран составляют гибридные полимерные системы, включая гидрогели. Научная база, обосновывающая перспективы их использования, в настоящее время только создается, однако особенности их структуры, доступность и простота получения указывают на целесообразность их дальнейшего исследования.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Президиума СО РАН и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект «Разработка принципов управления структурой и свойствами протонпроводящих ионообменных мембран на основе гибридных бифазных полимерных систем» по программе 5.3 ОХНМ РАН «Создание и изучение макромолекул и макромолекулярных структур новых поколений»).

Литература

1. П.Е.Матковский, С.М.Алдошин, В.Н.Троицкий, Р.С.Яруллин, М.Н.Смирнов, А.А.Борисов. *Современная энергетика*. ИПХФ РАН, Черногоровка, 2007
2. *European Commission. Eur20719 EN — Hydrogen Energy and Fuel Cells — A Vision of Our Future*. Office for Official Publications of the European Committees, Luxemburg, 2003
3. T.A.Zawodzinski, C.Deronin, S.Radsinski, R.J.Sherman, U.T.Smith, T.E.Spenger, S.Gottesfeld. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1041 (1993)
4. D.Hoffman, A.Nickenship. *Developing US Navy Fuel Cell Systems for Today and Tomorrow*. Tech. Report, Biloxi, MS, 2003
5. В.Н.Коровин. *Альтернат. энерг. экол.*, (10), 8 (2004)
6. В.С.Багоцкий, А.М.Осетрова, А.М.Скундин. *Электрохимия*, **39**, 1027 (2003)
7. Г.А.Месяц, М.Д.Прохоров. *Вестн. РАН*, **74**, 579 (2004)
8. Пат. 3282875 США (1966)
9. Пат. 3041317 США (1962)
10. М.Ямабе. *Новое в технологии соединений фтора*. Мир, Москва, 1984
11. Пат. 2051831 Англия (1981)
12. Пат. 5228588 Япония (1977)
13. Пат. 4940525 США (1990)
14. R.Souzy, B.Ameduri. *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 644 (2005)
15. А.С.Одинокоев, О.С.Базанова, Л.Ф.Соколов, В.Г.Барабанов, С.В.Тимофеев. *Журн. прикл. химии*, **82**, 113 (2009)
16. In *Catalogue Handbook of Fine Chemicals Aldrich*. 1999–2000. P. 1225
17. A.Gluesen, D.Stolten. *Chem. Ing.-Tech.*, **75**, 1591 (2003)
18. J.Roziere, D.J.Jones. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**, 503 (2003)
19. M.Doyle, G.Rajedran. In *Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications*. Wiley, Chichester, 2003. P. 351
20. K.A.Mauritz, R.B.Moore. *Chem. Rev.*, **104**, 4535 (2004)
21. K.-D.Kreuer, S.J.Paddison, E.Spohr, M.Schuster. *Chem. Rev.*, **104**, 4637 (2004)
22. С.С.Иванчев. *Журн. прикл. химии*, **81**, 529 (2008)
23. С.С.Иванчев, В.Г.Барабанов, В.Н.Павлюченко, С.В.Тимофеев. *Труды Международного симпозиума по водородной энергетике*. Москва, 2005
24. D.A.Shiraldi. *Polym. Rev.*, **46**, 315 (2006)
25. Ch.Zhou, M.A.Guerra, Z.-M.Qiu, T.A.Zawodzinski, D.A.Shiraldi. *Macromolecules*, **40**, 8695 (2007)
26. Пат. 62288614 Япония (1987)
27. Пат. 62288616 Япония (1988)
28. Пат. 62288817 Япония (1988)
29. Пат. 5608022 США (1997)
30. WO 0052060 (2000)
31. Пат. 2348649С1 РФ (2009), *Бюл. изобрет.*, (7) (2009)
32. WO 2009/082264 A1 (2009)
33. W.Y.Hsu, T.J.Gierke. *J. Membr. Sci.*, **13**, 307 (1983)
34. H.-G.Haubold, T.Vad, H.Jungbluth, P.Hiller. *Electrochim. Acta*, **46**, 1559 (2001)
35. K.-D.Kreuer. *Handbook of Fuel Cells — Fundamentals, Technology and Applications. Vol. 3. Pt. 3*. Wiley, Chichester, 2003
36. В.А.Трунов, В.Т.Лебедев, Ю.С.Грушко, А.Е.Соколов, И.И.Иванова, В.Б.Рыбаков, Т.М.Юрьева, С.С.Иванчев, G.Torok. *Кристаллография*, **52**, 536 (2007)
37. G.Gabel, P.Atkins. *Polymer*, **41**, 5829 (2000)
38. A.L.Rollet, O.Diat, J.Gebel. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3033 (2002)
39. S.Slade, S.A.Campbell, T.R.Ralph, F.C.Walsh. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1556 (2002)

40. P.D.Beatlie, F.P.Orfino, V.I.Basur, K.Zychowsky, J.Ding, C.Chuy, J.Schmeisser, S.Holdcroft. *J. Electroanal. Chem.*, **45**, 503 (2001)
41. J.Ding, C.Chuy, J.Schmeisser, S.Holdcroft. *Chem. Mater.*, **13**, 2231 (2001)
42. J.Ding, C.Chuy, S.Holdcroft. *Adv. Funct. Mater.*, **12**, 389 (2002)
43. J.Gao, D.Lee, Y.S.Yang, S.Holdcroft, B.J.Frisken. *Macromolecules*, **38**, 5854 (2005)
44. Y.Yang, S.Holdcroft. *Fuel Cells*, **5**, 171 (2005)
45. M.Cappadonia, J.W.Erning, S.M.S.Niaki, U.Stimming. *Solid State Ionics*, **77**, 65 (1995)
46. G.Blumenthal, M.Cappadonia, M.Lehmann. *Ionics*, 102 (1996)
47. J.Divisek, M.Eikerling, V.Mazin, H.Schmitz, U.Stimming, Yu.M.Volkovich. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2677 (1998)
48. Y.S.Yang, Z.Q.Shi, S.Holdcroft. *Eur. Polym. J.*, **40**, 531 (2004)
49. J.Gao, Y.S.Yang, D.Lee, S.Holdcroft, B.J.Frisken. *Macromolecules*, **34**, 8060 (2006)
50. T.B.Norsten, M.D.Guiver, J.Murphy, T.Astill, T.Navessin, S.Holdcroft, B.L.Frankamp, V.M.Rotello, J.E.Ding. *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1814 (2006)
51. H.Chen, G.R.Palmese, Y.A.Elabd. *Chem. Mater.*, **18**, 4875 (2006)
52. E.Roduner, R.Hiesgen, E.Alexandrova. In *Proceedings of Europolymer Conference 2008 (EUPOCn2008)*. Gargnano, Italy, 2008. P. 17
53. P.W.Majsztrik, M.B.Satterfield, A.B.Bocarsly, J.B.Benzinger. *J. Membr. Sci.*, **301**, 93 (2007)
54. P.L.Antonucci, A.S.Arico, P.Creti, E.Ramunni, V.Antonucci. *Solid State Ionics*, **125**, 431 (1997)
55. D.H.Jung, S.Y.Cho, D.H.Peck, D.R.Shin, J.S.Kim. *J. Power Sources*, **106**, 173 (2002)
56. V.T.Adjemian, S.J.Lee, S.Srinivasan, J.Benzinger, A.B.Bocarsly. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 4256 (2002)
57. U.Mioc, M.Davidovic, N.Tjapkin, Ph.Colomban, A.Novak. *Solid State Ionics*, **46**, 103 (1991)
58. M.Tatsumisago, H.Honjo, Y.Sakai, T.Minami. *Solid State Ionics*, **74**, 105 (1994)
59. B.Tazi, O.Savadogo. *Electrochim. Acta*, **45**, 4324 (2000)
60. H.Nakajima, S.Nomura, T.Sugimoto, S.Nishikawa, I.Honma. *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A953 (2002)
61. P.Stati, A.S.Arico, V.Baglio, F.Lufrano, E.Passalacqua, V.Antonucci. *Solid State Ionics*, **145**, 101 (2001)
62. Z.G.Shao, P.Joghea, I.M.Hsing. *J. Membrane Sci.*, **229**, 43 (2004)
63. A.S.Arico, V.Baglio, A.Di Blasi, P.Creti, P.Antonucci, V.Antonucci. *Solid State Ionics*, **161**, 251 (2003)
64. J.M.Tomassin, C.Pagnorelle, D.Bizzari, G.Caldarella, A.Germain, R.Jerome. *Solid State Ionics*, **177**, 1137 (2006)
65. Y.-F.Lin, C.-Y.Yen, C.-H.Hung, Y.-H.Hsiao, C.-C.M.Ma. *J. Power Sources*, **168**, 162 (2007)
66. S.Y.Chen, C.C.Han, C.H.Tsai, J.Huang, Y.W.Chen-Yang. *J. Power Sources*, **171**, 363 (2007)
67. M.-S.Kang, Y.J.Choi, S.-H.Moon. *J. Colloid Interface Sci.*, **273**, 532 (2004)
68. F.Damag, L.C.Klein. *Solid State Ionics*, **162–163**, 261 (2003)
69. C.Yang, S.Srinivasan, A.S.Arico, P.Creti, V.Baglio, V.Antonucci. *Electrochem. Solid State Lett.*, **4**, A31 (2001)
70. D.A.Boysen, C.R.I.Chrisholm, S.M.Haile, V.Sekharipuram, R.J.Narayanan. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3610 (2000)
71. Y.F.Lin, C.Y.Yen, C.M.Ma, S.H.Liao, C.H.Lee, Y.H.Hsiao, H.P.Lin. *J. Power Sources*, **171**, 388 (2007)
72. Y.H.Su, Y.L.Liu, Y.M.Sun, J.Y.Lai, D.M.Wang, Y.Gao, B.L.Liu, M.D.Guiver. *J. Membr. Sci.*, **296**, 21 (2007)
73. H.L.Lin, T.L.Yu, F.H.Han. *J. Polym. Res.*, **13**, 379 (2006)
74. M.Nasef. *Eur. Polym. J.*, **38**, 87 (2002)
75. D.Kim, J.Sauk, J.Byun, K.S.Lee, H.Kim. *Solid State Ionics*, **178**, 865 (2007)
76. Пат. 2004/116546A1 США (2004)
77. H.Y.Lee, J.Y.Kim, J.H.Park, Y.Joe, T.Lee. *J. Power Sources*, **131**, 188 (2004)
78. M.A.Smit, A.Ocampo, M.A.Espinosa-Medina, P.J.Sabastian. *J. Power Sources*, **124**, 59 (2003)
79. Пат. 6962959 США (2005)
80. Пат. 7326736 США (2008)
81. Пат. 5547551 США (1996)
82. Пат. 5654109 США (1997)
83. K.A.Mauritz, M.K.Hassan. *Polym. Rev.*, **47**, 543 (2007)
84. Z.M.Wu, G.Q.Sun, W.Jin, Q.Wang, H.Hou, K.-Y.Chan, Q.Xin. *J. Power Sources*, **167**, 309 (2007)
85. A.Ainla, D.Brandell. *Solid State Ionics*, **178**, 581 (2007)
86. J.Y.Li, S.Ichizuri, S.Asano, F.Mutou, S.Ikeda, M.Iida, T.Miura, A.Oshima, Y.Tabata, M.Washio. *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 3587 (2006)
87. J.H.Chen, M.Asano, Y.Mackawa. *Electrochem. Solid State Lett.*, **9**, G326 (2006)
88. J.H.Chen, M.Asano, Y.Mackawa, M.Yoshida. *J. Membr. Sci.*, **296**, 98 (2007)
89. H.Kim, M.S.Kang, D.H.Lee, J.Won, J.Kim, Y.S.Kang. *J. Membr. Sci.*, **304**, 60 (2007)
90. S.Z.Ren, G.Q.Sun, C.N.Li, Z.Liang, Z.Wu, W.Jin, X.Qin, X.Yang. *J. Membr. Sci.*, **282**, 450 (2006)
91. P.P.Kundu, B.T.Kim, J.E.Ahn, H.S.Han, Y.G.Shul. *J. Power Sources*, **171**, 86 (2007)
92. L.Wang, B.L.Yi, H.M.Zhang, Y.H.Liu, D.M.Xing, Z.G.Shao, Y.H.Cai. *J. Power Sources*, **164**, 80 (2007)
93. J.M.Tomassin, J.Koller, G.Caldarella, A.Germain, R.Jérôme, C.Detrembleur. *J. Membr. Sci.*, **303**, 252 (2007)
94. *DOE Hydrogen Programm. FY 2004 Annual Progress Report*. U.S. Department of Energy, 2004
95. *DOE Hydrogen Programm. FY 2005 Annual Progress Report*. U.S. Department of Energy, 2005
96. <http://www.fuelcelltoday.com/FuelcellToday/IndustryDirectory/IndustryDirectoryExternal/IndustryDirectoryDisplayCompany/04591.2234.00.html> (2005)
97. B.Smitha, S.Sridhar, A.A.Khan. *J. Membr. Sci.*, **225**, 63 (2003)
98. А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, К.Мюллен. *Успехи химии*, **71**, 862 (2002)
99. А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев, P.V.Kostoglodov, K.Müllen, M.Klapper. *Adv. Polym. Sci.*, **197**, 83 (2005)
100. Ю.А.Добровольский, Е.В.Волков, А.В.Писарева, Ю.А.Федоров, Д.Ю.Лихачев, А.Л.Русанов. *Рос. хим. журн.*, **50** (6), 95 (2006)
101. А.Л.Русанов, Е.А.Солодова, Е.Г.Бульчева, М.А.Тади, В.Ю.Войтекунас. *Успехи химии*, **76**, 1145 (2007)
102. Ю.А.Добровольский, П.Джанноли, Б.Лафитт, Н.М.Беломоина, А.Л.Русанов, Д.Ю.Лихачев. *Электрохимия*, **43**, 515 (2007)
103. А.Л.Русанов, P.V.Kostoglodov, M.J.Abadie, V.Yu.Voyteknas, D.Yu.Likhatchev. *Adv. Polym. Sci.*, **216**, 125 (2008)
104. А.Л.Русанов, Е.Г.Бульчева, М.Г.Бугаенко, В.Ю.Войтекунас, М.Абади. *Успехи химии*, **78**, 56 (2009)
105. WO 9742253 (1997)
106. C.Genies, R.Mercier, B.Sillion, N.Cernet, G.Gebel, M.Pineri. *Polymer*, **42**, 359 (2001)
107. C.Genies, R.Mercier, B.Sillion, R.Petiaud, N.Cornet, G.Gebel, M.Pineri. *Polymer*, **42**, 5097 (2001)
108. X.Guo, J.Fang, T.Watari, K.Tanka, H.Kita, K.I.Okamoto. *Macromolecules*, **35**, 6707 (2002)
109. B.R.Einsla, Y.T.Hong, Y.S.Kim, F.Wang, N.Gunduz, J.E.McGrath. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 862 (2004)
110. W.Essari, G.Gebel, R.Mercier. *Macromolecules*, **37**, 1431 (2004)
111. T.P.Dong, S.J.Bai, D.P.Heberer, F.E.Arnold, R.J.Spoys. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **31**, 1941 (1993)
112. J.A.Asensio, S.Borros, P.Gomez-Romero. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3703 (2002)

113. Q.Li, R.He, J.O.Jonsen, N.J.Bjerrum. *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003)
114. G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, B.Bauer. *J. Membr. Sci.*, **185**, 73 (2001)
115. S.Kaliaguine, S.D.Mikhailenko, K.P.Wang, P.Xing, G.Robertson, M.Guiver. *Catal. Today*, **82**, 213 (2003)
116. B.Bauer, D.J.Jones, J.Rozière, L.T.J.Rozière, L.Tchicaya, G.Alberti, M.Casciola, L.Massinelli, A.Peraio, S.Besse, E.Ramunni. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **3** (2), 93 (2000)
117. S.M.J.Zaidi, S.D.Mikhailenko, G.P.Robertson, M.D.Guiver, S.Kaliaguine. *J. Mater. Sci.*, **173**, 17 (2000)
118. Y.Gao, G.P.Robertson, M.D.Guiver, X.Jian, S.D.Mikhailenko, K.Wang, S.Kaliaguine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 2731 (2003)
119. P.Xing, G.P.Robertson, M.D.Guiver, S.D.Mikhailenko, S.Kaliaguine. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2866 (2004)
120. H.R.Allcock, M.A.Hoffmann, C.M.Ambler, S.N.Lvov, X.Y.Zhou, E.Chalkova, J.Weston. *J. Membr. Sci.*, **201**, 47 (2002)
121. I.Gautier-Lineau, A.Denoyelle, J.Y.Sanchez, C.Painsignon. *Electrochim. Acta*, **37**, 1615 (1992)
122. *Energy for the Future. Pemeas Fuel Cell Technologies*. Presentation to Borekov Institute of Catalysis, Frankfurt, 2004
123. J.I.Ishikawa, S.Furjiyama, K.Inone, T.Toni, S.Tamai. *J. Membr. Sci.*, **98**, 48 (2007)
124. F.C.Ding, S.J.Wang, M.Xiao, X.H.Li, Y.Z.Meng. *J. Power Sources*, **170**, 20 (2007)
125. A.Kabasawa, J.Saito, H.Yano, K.Miyatake, H.Uchida, M.Watanabe. *Electrochim. Acta*, **54**, 1056 (2009)
126. T.J.Peckham, J.Schmeisser, M.Rodgers, S.Holdcroft. *J. Mater. Chem.*, **17**, 3255 (2007)
127. Z.Q.Shi, S.Holdcroft. *Macromolecules*, **38**, 4193 (2005)
128. N.W.DeLuca, Y.A.Elabd. *J. Membr. Sci.*, **282**, 217 (2006)
129. Y.A.Elabd, E.Napadensky, C.W.Walker, K.I.Winey. *Macromolecules*, **39**, 399 (2006)
130. Y.Yin, J.H.Fang, T.Watari, K.Tanaka, H.Kita, K.Okamoto. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1062 (2004)
131. N.Asano, M.Aoki, S.Suzuki, K.Miyatake, H.Uchida, M.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1762 (2006)
132. Ю.А.Добровольский, А.В.Писарева, Л.С.Леонова, А.И.Карелин. *Альтернат. энерг. экол.*, (12), 36 (2004)
133. H.Chen, G.R.Palmese, Y.A.Elabd. *Chem. Mater.*, **18**, 4875 (2006)
134. J.Honma, H.Nakayama, O.Nishikawa, T.Sugimoto, S.Nomura. *Solid State Ionics*, **162–163**, 237 (2003)
135. M.Kato, S.Katayama, W.Sakamoto, T.Yogo. *Electrochim. Acta*, **52**, 5924 (2007)
136. M.Kato, W.Nakamoto, T.Yogo. *J. Membr. Sci.*, **303**, 43 (2007)
137. Пат. 2003113603 США (2003)
138. WO 2005/020332 (2005)
139. WO 2005/124893 (2005)
140. WO 2005/124915 (2005)
141. WO 2006/131758 (2006)
142. R.-Q.Fu, J.-J.Woo, S.-J.Seo, J.-S.Lee, S.-H.Moon. *J. Power Sources*, **179**, 458 (2008)
143. Пат. 2269552 РФ; *Бюл. изобрет.*, (4) (2006)
144. N.A.Chekina, V.N.Pavlyuchenko, V.F.Danilichev, N.A.Ushakov, S.A.Novikov, S.S.Ivanchev. *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 872 (2006)
145. C.Plesse, F.Vidal, C.Gauthier, J.-M.Pelletier, C.Chevrot, D.Teyssie. *Polymer*, **48**, 696 (2007)
146. F.Vidal, C.Plesse, J.-F.Popp, C.Chevrot, D.Teyssie. *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3569 (2003)
147. Пат. 2325733 РФ; *Бюл. изобрет.*, (15) (2008)
148. С.С.Иванчев, О.Н.Примаченко, В.Н.Павлюченко, С.Я.Хайкин, В.А.Трунов. *Журн. прикл. химии*, **81**, 1134 (2008)

POLYMERIC MEMBRANES FOR FUEL CELLS: MANUFACTURE, STRUCTURE, MODIFICATION AND PROPERTIES

S.S.Ivanchev, S.V.Myakin

St. Petersburg Department of G.K.Borekov Institute of Catalysis

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

14, Prosp. Dobrolyubova, 197198 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)323–0557

The current state of studies in the field of manufacture, structure modification and practical applications of polymeric membranes for fuel cells is analyzed. Methods for the synthesis, physicochemical characteristics and features of composition, microphase separation, and the structure of hydrogen-containing ion channels for various types of proton-conducting materials are considered. Approaches to enhancement of their service characteristics are discussed. The attention is focused on Nafion and other fluorinated polymers as materials that occupy the leading place as regards the design level and the broadness of use in small-scale fuel cells. Novel design works in the manufacture of alternative non-fluorinated membrane materials, in particular, polycondensation polymer systems and hybrid organo-inorganic polymers are considered.

Bibliography — 148 references.

Received 24th April 2009