

УДК 621.352.6:621.3.035.3

## Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов

Ю. А. Добровольский, Е. В. Волков, А. В. Писарева, Ю. А. Федотов,  
Д. Ю. Лихачев, А. Л. Русанов

*ЮРИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ ДОБРОВОЛЬСКИЙ* – кандидат химических наук, заведующий лабораторией ионники твердого тела Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН). Область научных интересов: химия и физика суперионных проводников, протонная проводимость в твердом теле, химические сенсоры, материалы для топливных элементов.

*ЕВГЕНИЙ ВИТАЛЬЕВИЧ ВОЛКОВ* – кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории ионники твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: топливные элементы, ионообменные мембраны, мембранные процессы, полиэлектролиты.

*АННА ВЛАДИМИРОВНА ПИСАРЕВА* – кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории ионники твердого тела ИПХФ РАН. Область научных интересов: протонная проводимость, твердые электролиты, импедансометрия, колебательная спектроскопия, топливные элементы.

*ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ ФЕДОТОВ* – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ЗАО НТЦ «Владипор». Область научных интересов: синтез и химические превращения полимеров, полимерные мембраны.

*ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ ЛИХАЧЕВ* – кандидат химических наук, профессор Института исследования материалов Национального автономного университета Мексики. Область научных интересов: химия и физика протонных проводников, синтез и структура материалов для высокотемпературных топливных элементов.

*АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ РУСАНОВ* – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокомолекулярных соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Область научных интересов: химия ароматических карбо- и гетероциклических полимеров.

142432 Черноголовка, Московская обл., просп. акад. Н.Н. Семенова, 1, ИПХФ РАН, тел. +007(496)522-16-57, факс +007(496)515-54-20, E-mail [dobr@icp.ac.ru](mailto:dobr@icp.ac.ru)

В связи с обостряющейся проблемой глобального энергетического кризиса наиболее остро стоит вопрос о поисках альтернативных способов получения энергии, в том числе в топливных элементах (ТЭ). В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам на основе полимерной протонообменной мембраны.

В водородно-воздушном (водородно-кислородном) топливном элементе происходит преобразование энергии, выделившейся при окислении водорода кислородом до воды, в электрическую и тепловую энергию. Основным достоинством ТЭ по сравнению с другими водородно-кислородными генераторами энергии является возможность прямого превращения большей части выделившейся энергии в электрическую. Считается, что КПД таких элементов может быть более 80% [1]. Стоит отметить, что КПД уже разработанных полимерных ТЭ редко превышает 40% (что, однако, выше КПД тепловых машин). Электрохимическая реакция между водородом и кислородом разделена в пространстве и протекает на электродах мембранно-электродного блока.

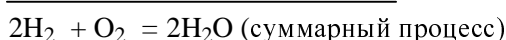
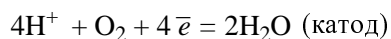
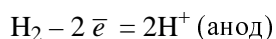
В последнее время все большее развитие получают топливные элементы, в которых в качестве топлива используются спирты (метанол, этанол, глицерин и др.) или карбоновые кислоты (чаще всего муравьиная). Наибольшее количество публикаций посвящено разработке метанольно-воздушных ТЭ в связи с компактностью и удобством хранения топлива. Пока удельные характеристики таких ТЭ на порядки ниже, чем у водородно-воздушных, что связано с низкой активностью анодных катализаторов, и высокой проницаемостью протонообменных мембран по спиртам.

### Мембранно-электродные блоки топливных элементов

Основной частью любого ТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ). В полимерных ТЭ он обычно представляет собой протонообменную мембрану, на одну сторону которой нанесен катодный, а на другую — анодный катализаторы. Токосъем с катодной и анодной сторон, подвод исходных реагентов и отвод продуктов реакции производится через пористые газодиффузионные слои (ГДС), изготовленные, как правило, из углеродных материалов. В качестве катализаторов обычно используют композиты на основе платиновой черни или платины на каком-либо

углеродном носителе (сажа, углеродные наноматериалы). Катализаторы могут быть нанесены как на протонообменную мембрану, так и на ГДС, или на то и другое одновременно.

В процессе работы ТЭ в каталитическом слое анода водород ионизируется. Протонообменная мембрана пропускает протоны к катоду, в то время как электроны поступают во внешнюю электрическую цепь. На катоде протоны, прошедшие сквозь мембрану, рекомбинируют с электронами и кислородом воздуха. Скорость данной реакции пропорциональна площади активной поверхности МЭБ, поэтому обычно используют удельные характеристики МЭБ (мА/см<sup>2</sup> или мВт/см<sup>2</sup>).



МЭБ продолжает производить электроэнергию до тех пор, пока подводят водород и воздух. Теоретическое значение эдс водородно-кислородного ТЭ составляет при 25 °С 1,23 В и понижается в соответствии с уравнением Нернста при понижении концентрации (давления) реагентов или повышении температуры. Напряжение разомкнутой цепи реального ТЭ обычно редко превышает 1 В, а если МЭБ работает под нагрузкой, то еще меньше. Поэтому для достижения высоких значений напряжения производят сборку нескольких МЭБ в батарею.

### Протонообменные мембраны

«Сердцем» МЭБ является протонообменная мембрана. Обычно протонообменная мембрана представляет собой пленку из полимера с гидрофобной основной цепью и кислотными группами в боковых цепях. Вода при контакте с полимером группируется вблизи кислотных групп, образуя наноразмерный гидратный кластер. В этой области кроме воды содержатся различные гидратированные формы подвижного протона. Таким образом, гидрофильная часть полимера обеспечивает эффективный протонный транспорт, в то время как гидрофобная часть стабилизирует морфологию мембран и обеспечивает их механическую прочность.

Гидрофобная часть полимера содержит обычно алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты. В качестве кислотных групп, генерирующих протоны, чаще всего используют сульфогруппы, реже — кислотные остатки фосфорной кислоты. Считается, что сульфированные полимеры эффективнее работают в присутствии водяных паров в окружающей их атмосфере, в то время как фосфорилированные полимеры более термостойки и их проводимость меньше зависит от влажности.

Для повышения проводимости в гидрофильные регионы протонообменных мембран часто вводят водорастворимые протонгенерирующие добавки (обычно, сильные кислоты), наноразмерные оксиды или твердые электролиты. Иногда генерирующие протон добавки вводят в полимерную непроводящую матрицу. В этом случае гидрофильный регион образуется за счет координации воды вокруг введенной добавки с последующим расслоением на фазы.

Основной функцией протонообменной мембраны является перенос в катодную область протона, образовавшегося в результате ионизации водорода на аноде. Поэтому мембрана должна обладать максимальной проводимостью. Удельная проводимость на уровне 10<sup>-1</sup>—10<sup>-3</sup> См/см считается достаточной для использования в ТЭ. Поскольку в идеале работа ТЭ должна происходить в условиях значительных колебаний температуры и влажности как топлива, так и окислителя, желательно, чтобы эффективный протонный перенос происходил именно при таких условиях. Во избежание электрических потерь электронная составляющая проводимости должна быть минимальной (как минимум на 2—3 порядка ниже, чем ионная составляющая).

Кроме того, протонообменная мембрана играет роль газоразделительной: она отсекает анодную сторону МЭБ, где содержится водород, от катодной, через которую продувается воздух или кислород. Особенно важна низкая газопроницаемость при использовании водорода под повышенным давлением. Газопроницаемость мембран меньше, чем 10<sup>-2</sup> мл/(мин·см<sup>2</sup>) считается достаточной для длительного функционирования ТЭ.

На протонпроводящую мембрану налагается ряд требований. Для эффективной работы топливного элемента омические потери на мембране должны быть минимальными, а протонная проводимость мембраны высокой. Мембрана должна обладать также механической прочностью, достаточной для напрессовывания электродов к мембране и работы при повышенном давлении реагентов.

Поскольку на катоде, кроме воды, возможно образование чрезвычайно химически активной перекиси водорода, мембрана должна обладать высокой химической стабильностью к окислению и гидролизу. При работе топливного элемента вода, выделяющаяся на катоде, частично поглощается мембраной, что ведет к ее набуханию. Этот процесс наиболее заметен при использовании увлажненного воздуха. Чрезмерное набухание мембраны с последующим ее высыханием при многократном включении/выключении топливного элемента является крайне нежелательным процессом, приводящим к разрушению и отслаиванию тонкого активного слоя и ухудшению характеристик топливного элемента. Для предотвращения прямой химической (не электрохимической) реакции реагентов на одном из электродов необходимо, чтобы мембрана была газонепроницаемой. Проникание водорода на катодную сторону эквивалентно току утечки, и должно быть минимизировано в целях повышения КПД топливного элемента.

### Коммерческие протонообменные мембраны

В настоящее время наиболее распространенной мембраной является перфторированная ионообменная мембрана Nafion, разработанная компанией DuPont в 1966 г. Почти все доступные мембраны для ТЭ являются вариантами Nafion. Материалы на основе таких полимеров высоко технологичны, и на них удается получать довольно высокие характеристики при рабочих температурах ниже 90 °С. Однако, собственная протонная проводимость мембран крайне мала, и эффективный протонный перенос в них определяется наличием адсорбированной из атмосферы влаги. Поэтому в топливных элементах мембраны должны рабо-

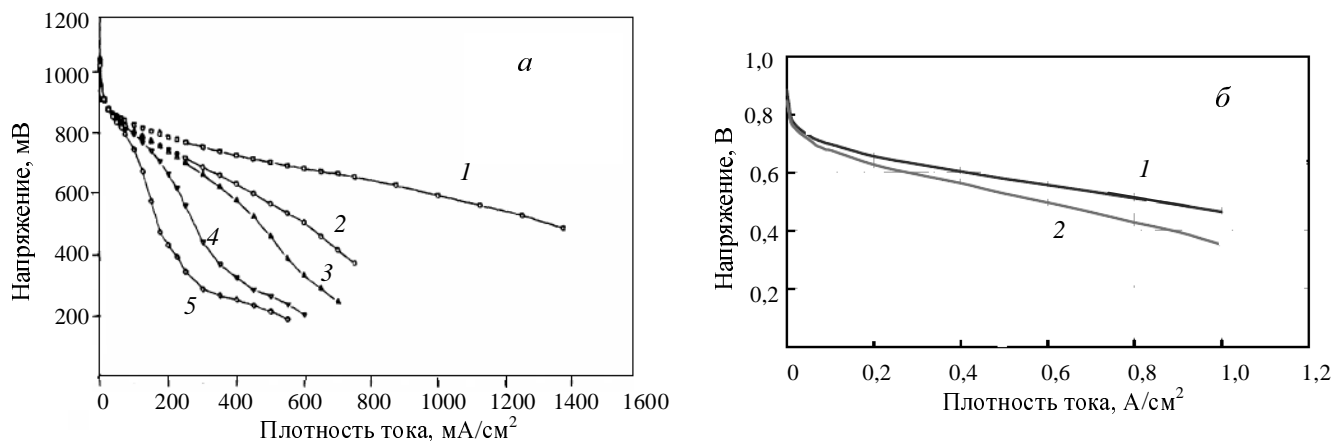


Рис. 1. Влияние примесей CO в водороде на вольтамперные характеристики топливного элемента:

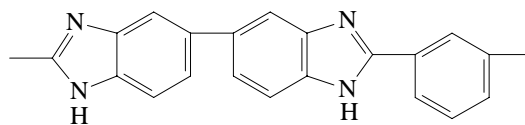
*a* — мембрана Nafion, 80 °С,  $P_{H_2}$  — 0,22 МПа,  $P_{O_2}$  — 0,24 МПа [2]. Содержание CO: 1 — 0 ppm, 2 — 25 ppm, 3 — 50 ppm, 4 — 100 ppm, 5 — 250 ppm;

*б* — мембрана на основе ПБИ/фосфорная кислота; 160 °С; атмосферное давление; состав реформата 70%  $H_2$ , 29%  $CO_2$  и 1% CO [3]; 1 — водород/воздух, 2 — реформат, 1% CO/воздух.

тать в условиях постоянного увлажнения и гидростатирования, что требует введения дополнительных устройств и увеличивает цены электрохимических генераторов.

Следует также отметить, что при работе с водородом, полученным, например, в процессе риформинга (а именно такой водород предполагается использовать для транспортных средств) существует серьезная проблема отравления платины примесями CO [1]. На рис. 1а показано влияние примесей CO на вольтамперные характеристики для топливного элемента, собранного на основе мембраны Nafion. Из рисунка видно, что примеси CO оказывают губительное влияние на характеристики топливного элемента. Увеличение рабочей температуры в принципе может повысить эффективность работы платиновых катализаторов (рис. 1б). Однако, протонная проводимость мембран типа Nafion при температурах более 90 °С катастрофически уменьшается (рис. 2а), что делает невозможным их использование при повышенных температурах. Получение самих мембран крайне трудоемко и стоимость качественных мембран такого типа велика.

Другой коммерчески доступной системой, которую возможно использовать при температурах до 200 °С, являются мембраны на основе полибензимидазола (ПБИ), допированного фосфорной кислотой:



Фосфорная кислота образует кислотно-основной комплекс с полимерной матрицей (мембраны марки PEMEAS фирмы Celtec Division). Существенными достоинствами таких мембран перед мембранами Nafion является их высокая протонная проводимость в отсутствие увлажнения (рис. 2б) и высокая термостабильность (до 600 °С). Рабочий интервал температур для МЭБ на основе таких мембран составляет 160—180 °С. Работа топливного элемента в данной области температур позволяет использовать водород с достаточно высоким содержанием CO. На рис. 1б приведены вольтамперные характеристики для топливного

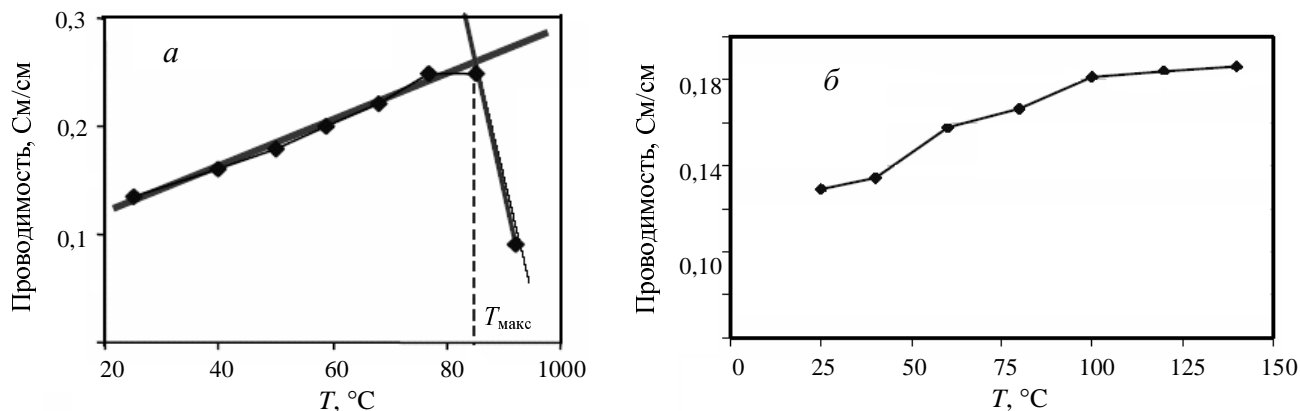


Рис. 2. Зависимость протонной проводимости мембран Nafion-117 (*a*) и на основе ПБИ, допированного фосфорной кислотой (*б*), от температуры [3]

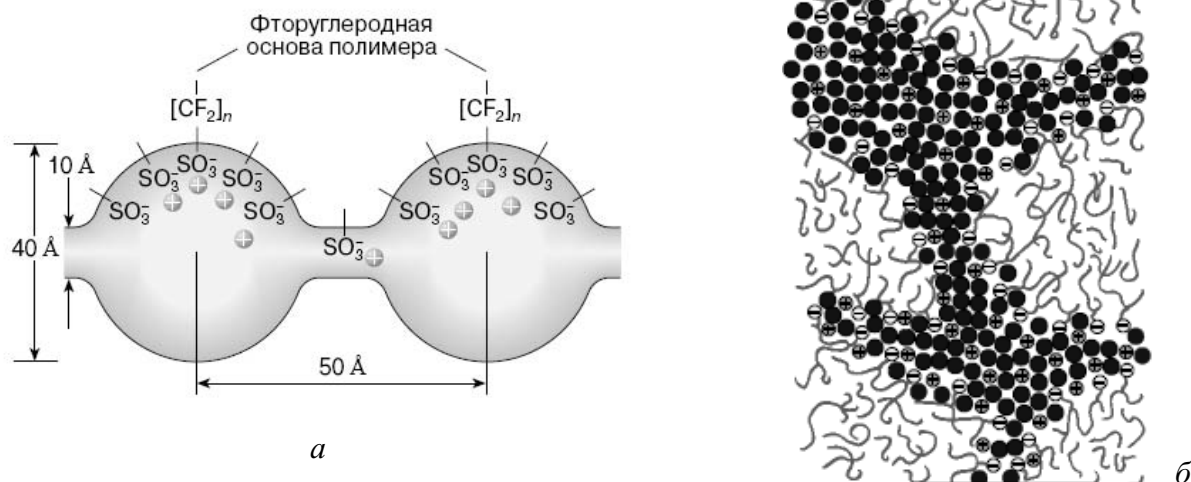


Рис. 3. Модели структуры мембраны Nafion: кластерно-канальная (а) и кластерная (б) [4]

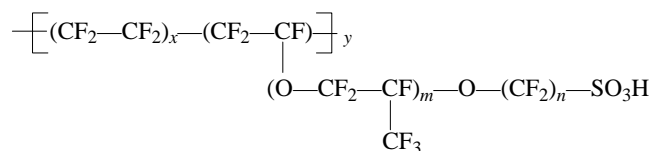
элемента, собранного на МЭБ Celtec-P 1000 на основе ПБИ/ортофосфорная кислота. Из рисунка видно, что даже при наличии примеси 1% СО в водороде ухудшение характеристик незначительно при таких рабочих температурах и низких плотностях тока.

Основная проблема работы с мембранами состоит в том, что они «боятся» жидкой воды, при контакте с которой разрушается кислотно-основной комплекс и фосфорная кислота вымывается в область каталитического и газодиффузионного слоев, что приводит к частичной закупорке газовых пор, деградации bipolarных пластин и системы газоподвода. Удаление фосфорной кислоты из полимерной матрицы снижает протонную проводимость мембраны. Во избежание конденсации водяных паров в катодной области используют достаточно трудоемкую процедуру остановки топливных элементов, которая состоит в снятии нагрузки, продувке сухим аргоном для удаления паров воды, герметизации и охлаждения. Безусловно, столь трудоемкая процедура требует дополнительного оборудования, что существенно увеличивает стоимость электрохимических генераторов на МЭБ на основе мембран ПБИ/фосфорная кислота.

### Мембраны на основе сульфированных полимеров

#### Перфторированные непердельные сополимеры

Мембрана Nafion представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира с концевыми сульфогруппами:



Соотношение между двумя сомономерами может варьироваться, что изменяет обменную емкость мембраны. В промышленности выпускают мембраны с эквивалентным весом (ЭВ) от 900 до 1300 г/моль, однако наибольшее распространение получили мембраны с ЭВ = 1000 и 1100 г/моль. Такой эквивалент-

ный вес обеспечивает одновременно высокую протонную проводимость и удовлетворительные механические свойства. Толщина мембран также может варьироваться от 50 до 250 мкм. Максимальная протонная проводимость таких мембран при 30 °С варьируется от 0,2 до 0,05 См/см в зависимости от эквивалентного веса (например, проводимость Nafion с ЭВ=1100 составляет 0,1 См/см).

Существуют две модели протонного транспорта в мембране Nafion. Согласно кластерно-канальной модели Гирке (рис. 3а) в мембране происходит самоорганизация полимерной матрицы таким образом, что образуются кластеры, наполненные водой, к которым обращены боковые цепи с сульфогруппами. Кластеры разделены узкими каналами, по которым происходит протонный перенос. При низком влагосодержании каналы обрываются, что препятствует транспорту протонов.

Другая модель — канальная, согласно которой транспортные каналы мембраны, насыщенные водой и сульфогруппами, разделены гидрофобными поли-

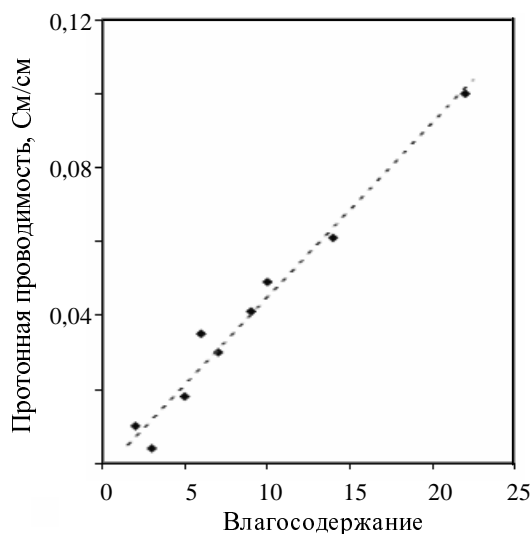


Рис. 4. Зависимость протонной проводимости мембраны Nafion-115 от влагосодержания (количество молекул воды на одну сульфогруппу) [5]

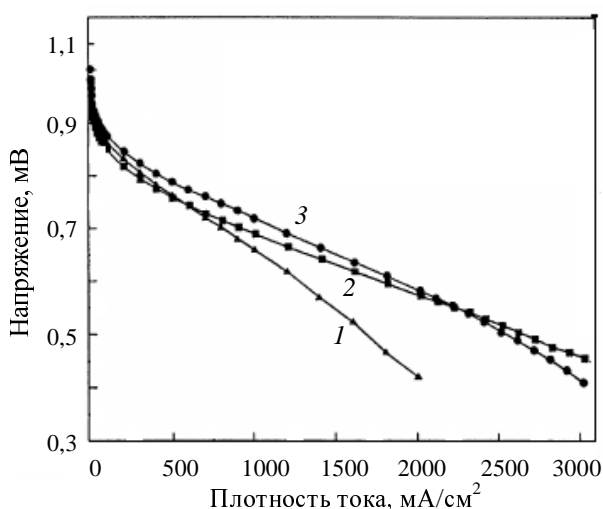


Рис. 5. Вольтамперные характеристики топливных элементов с мембранами Nafion-115 (1), Dow (2) и Aciplex-S® 1004 (3)

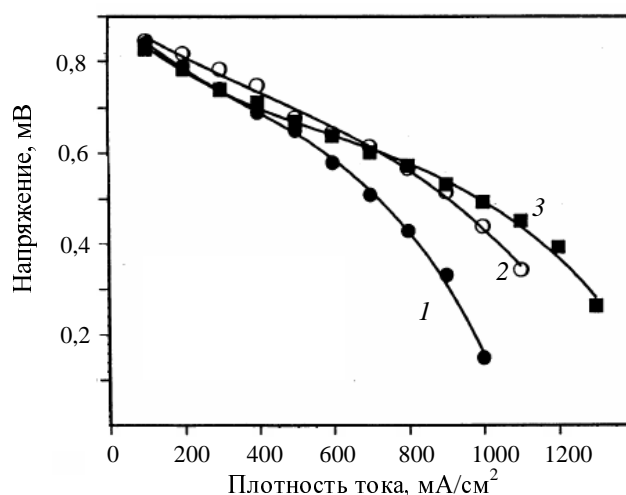


Рис. 6. Вольтамперные характеристики топливных элементов на мембранах Nafion-117 (1), Dow (2) и BAM3G01 (3) [6]

мерными цепями (рис. 3б). Уменьшение содержания воды в мембране приводит к сужению каналов и уменьшению протонной проводимости.

Согласно данным моделям протонная проводимость в таких мембранах осуществляется только при наличии значительного количества абсорбированной воды, что видно из рис. 4, где представлена зависимость проводимости мембраны от влагосодержания. При повышении температуры более 90 °С мембрана теряет воду, что вызывает резкое падение проводимости (рис. 2а).

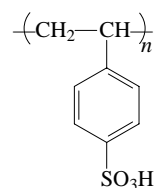
Помимо мембран Nafion разработаны и выпускаются ряд других протонообменных мембран со схожей структурой, такие как Aciplex (Asahi Chemical Company), Flemon (Asahi Glass Company). Компания Dow разработала мембрану, химическая структура которой отличается от структуры Nafion тем, что боковые цепи имеют меньшую длину и связаны с основной полимерной цепью эфирными группировками. Это позволяет получать полимер с более низким эквивалентным весом при сохранении механических свойств.

При использовании таких мембран в топливных элементах они дают близкие результаты (рис. 5).

#### Сульфированный полистирол и его аналоги

Первым, реально работающим генератором на топливных элементах, был 1 КВт генератор компании General Electric, который использовался в качестве источника электроэнергии и питьевой воды для космонавтов — участников проекта Gemini в середине 1960-х годов. Однако рабочий ресурс данной установки был ограничен из-за химической деградации мембран на основе сульфированного полистирола под действием пероксидов, образующихся на катоде. Для таких мембран компания Ballard Power Systems разработала новую серию сульфированных сополимеров  $\alpha,\beta,\beta$ -трифторстирола и замещенного  $\alpha,\beta,\beta$ -трифторстирола.

Такие полимеры известны под маркой BAM3G (Ballard Advanced Membrane third generation) и имеют следующую химическую формулу:



Эти мембраны имеют низкий эквивалентный вес в пределах от 375 до 920 г/моль и значительно более высокие степени набухания по сравнению с мембранами Nafion и Dow. При испытании в топливном элементе мембраны BAM3G демонстрируют характеристики, сходные с мембранами Nafion и Dow при низких плотностях тока, и более высокие показатели при плотностях тока выше 0,6 А/см<sup>2</sup> (рис. 6) [6].

К сожалению, в литературе существует лишь ограниченное количество данных по этому типу мембран, в частности нет информации об их толщине, химическом составе и механической прочности. Также отсутствуют данные о возможности использования таких мембран без увлажнения и/или при температурах 120—200 °С.

#### Радиационная прививка сульфированного полистирола

Альтернативным и относительно дешевым способом получения протонообменных мембран является метод прививки ионогенных групп к фторированной полимерной матрице. Метод радиационной прививки хорошо известен как метод модификации полимеров для изменения их физико-химических свойств [7—12]. Радиационно-привитые мембраны получают на основе готовых коммерчески доступных пленок в три этапа. На первом этапе полимерную пленку облучают электронным пучком или гамма-излучением для образова-

ния свободных радикалов в полимерном материале. Далее к полимерному скелету подшивают боковые привески, которые затем сульфатируют. Утверждается, что процесс получения таких мембран экономичнее, чем производство Nafion. С помощью такого метода можно модифицировать фторсодержащие материалы [13–16], однако сравнение таких материалов между собой затруднительно из-за различных условий получения образцов и разной степени прививки.

Большинство радиационно привитых мембран содержит полистиролсульфоновую кислоту в боковых цепях:



При этом в качестве полимерного скелета используют разнообразные фторзамещенные полимеры, среди которых поливинилиденфторид, сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом с различным мольным отношением сомономеров, сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и т.д. [17–19].

Значения протонной проводимости полученных мембран при высоких степенях прививки сопоставимы с Nafion (до 0,11 См/см при 100% влажности и комнатной температуре [17, 18]). То же можно сказать и про газопроницаемость по водороду [19]. Величина протонной проводимости напрямую связана со способностью мембраны абсорбировать воду, что, в свою очередь, существенно зависит от свойств полимерной матрицы [17]. Обычно существенным недостатком таких мембран является их высокая степень набухания, сильно превосходящая значения для Nafion [18].

Следует отметить, что для таких мембран характерен основной недостаток полистиролсульфонокислоты — деградация в процессе работы за счет атаки боковых цепей пероксидами, образующимися на катоде топливного элемента. Это существенно снижает возможность применения данного типа радиационно-привитых мембран в топливных элементах.

### Другие сульфированные полимеры

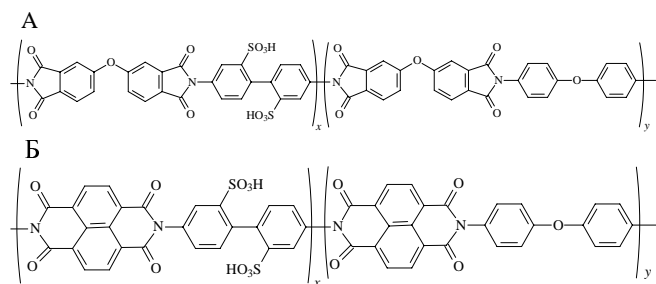
Такие полимеры, как полиэфиркетоны (ПЭК), полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полисульфоны (ПС), полиэфирсульфоны (ПЭС), полиимиды (ПИ) особенно привлекательны для использования в ТЭ вследствие их высокой химической и термостабильности, механической прочности и большого разнообразия возможных химических структур, включая частично фторированные. Введение сульфогрупп в полимеры возможно двумя способами — сульфирование готового полимера или полимеризация сульфированных мономеров. Ароматические полимеры легко сульфатируются концентрированной серной кислотой, хлорсульфоновой кислотой, триоксидом серы или его комплексами.

Вне зависимости от метода сульфирования всегда необходима оптимизация содержания сульфогрупп в полимере, поскольку, с одной стороны, увеличение их количества повышает протонную проводимость мем-

браны, но, с другой стороны, увеличивает растворимость полимера в воде и степень набухания мембраны, что ухудшает ее механические характеристики.

### Сульфированные полиимиды

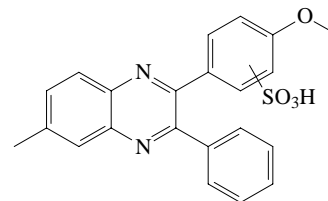
Сульфированные полиимиды (СПИ) получают поликонденсацией ароматических диаминов с диангидридами [20] фталевых (А) и нафталевых (Б) кислот с образованием фталевых и нафталевых полиимидов соответственно [21]:



У мембран на основе этих полимерных материалов газопроницаемость по водороду примерно в три раза ниже, чем у Nafion-117 [22]. Показано, что сульфированные нафталевые полиимиды при работе в топливном элементе показывают результаты, сравнимые с Nafion, по крайней мере, при работе до 3000 ч. В то же время, характеристики мембран на основе сульфированных фталевых полиимидов значительно ухудшаются уже после 70 ч работы. Высказываются предположения, что в процессе гидролиза фталевой имидной структуры происходит разрыв полимерных цепей и охрупчивание мембран. Поскольку шестичленные циклы нафталевого полиимиды гораздо более устойчивы к гидролизу, их химическая структура больше удовлетворяет требованиям к мембранам для ТЭ. Использование этих полимеров затрудняется их чрезвычайно плохой растворимостью. Так, описанные выше мембраны растворяются только в хлорфеноле. Данную проблему можно решить незначительным изменением химической структуры полимера, например, при использовании в качестве несulfированного диаминна 2,2'-диамино-3,4'-дифенилового эфира можно получить полимер, растворимый в *m*-крезоле [23].

### Сульфированные полифенилхиноксалины

Компания Ballard Advanced Materials занималась исследованием этого семейства полимеров в течение последних 10 лет. Первая серия полимеров на основе полифенилхиноксалинов (ПФХ), названная VAM1G, была получена прямым сульфированием ПФХ:



Мембраны VAM1G различной толщины (40–120 мкм) имеют хорошие механические свойства в сухом и во влажном состояниях. Характеристики таких мембран с эквивалентным весом 390–420 сравнимы с Nafion-117, однако продолжительность работы

в топливном элементе до наступления деградации невысока — в среднем 350 ч [24]. Очевидно, что эти мембраны не способны составить реальной конкуренции перфторированным мембранам.

### Сульфированные полиарилэфирсульфоны

Основой полиарилэфирсульфонов являются фенильные кольца, разделенные поочередно эфирной и сульфоновой ( $-\text{SO}_2-$ ) группировками. Наиболее исследованы коммерчески доступные полиарилэфирсульфоны Udel (ПАЭС) (рис. 7а) и полиэфирсульфоны Victrex (ПЭС). ПАЭС могут быть частично фторированными, как мембраны ВМ2G компании Ballard Advanced Materials.

Процессы сульфирования ПАЭС детально исследовали в работах [25, 26] и показано, что для случая ПАЭС невозможно получить полимер, содержащий более одной сульфогруппы на мономерное звено [26]. Применение более мягкого сульфорирующего агента (метилсилилхлорсульфонат) в отличие от жесткого сульфорирующего агента (хлорсульфоновой кислоты) позволяет избежать разрушения или сшивания полимера. Недостатком сульфирования в мягких условиях является ограниченность степени сульфирования [27].

Прямое сульфирование ПАЭС в зависимости от условий приводит к двум различным вариантам расположения сульфогрупп: в *орто*-положении к эфирному мостику бисфенола-А (рис. 7а) [28] или в диарилсульфовую часть (рис. 7б) [29], которая наиболее устойчива к гидролизу. В первом случае мембраны на основе сульфированных ПАЭС получают водорастворимыми при степенях сульфирования более 30%, что не позволяет использовать их в топливных эле-

ментах. При сульфировании в диарилсульфовую часть мембраны становятся водорастворимыми только при степенях сульфирования более 65% [29]. Были предприняты попытки сшивания таких мембран с целью уменьшения водорастворимости [30]. Однако сшитые мембраны становятся хрупкими при низкой влажности и показывают неудовлетворительные результаты при испытаниях в топливном элементе.

Мембраны на основе сульфированных ПЭС (рис. 7г) не растворимы в воде. В случае ПЭС протонная проводимость на уровне Nafion достигается при степенях сульфирования порядка 90%, однако такие мембраны обладают высокой степенью набухания (в 3 раза больше, чем Nafion при комнатной температуре), которая существенно увеличивается при повышении температуры до 80 °С и ухудшает механические свойства [28]. Для преодоления этой проблемы мембраны подвергали сшиванию диаминами, что уменьшало не только степень их набухания, но и проводимость [28].

Мембраны на основе сульфированных фторированных ПАЭС, которые не растворимы в воде, при испытании в топливном элементе сначала показывают лучшие характеристики по сравнению с мембранами Nafion-117 и Dow [24], однако их срок службы ограничен примерно 500 ч.

### Сульфированные полиэфирэфиркетоны (С-ПЭЭК)

ПЭЭК — класс ароматических полукристаллических полимеров, основой которых являются фенильные кольца, разделенные эфирной и карбонильной ( $-\text{CO}-$ ) группами:

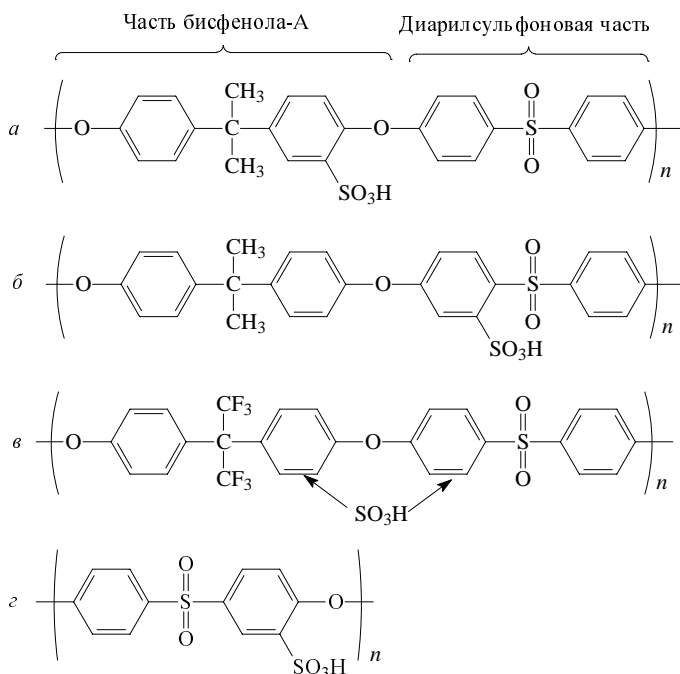
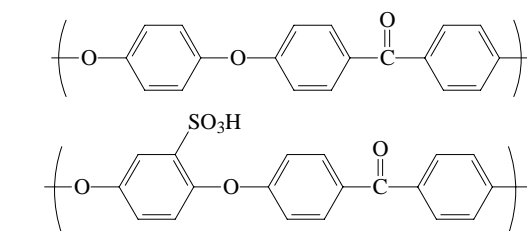


Рис. 7. Различные полиарилэфирсульфоны:

а — ПАЭС, сульфированный в *орто*-положение к эфирному мостику бисфенола-А [28]; б — ПАЭС, сульфированный в диарилсульфовую часть [29]; в — полимер ВМ2G; г — сульфированный ПЭС



Данные полимеры обладают высокой термостабильностью, химической стойкостью и имеют ограниченную растворимость в органических растворителях. С введением сульфогрупп в основную цепь полимеров их кристалличность уменьшается, а растворимость увеличивается [31, 32]. Данные несulfированные полимеры стабильны до 500 °С, а сульфированные — до 240 °С. Существуют различные процедуры сульфирования ПЭЭК [33—35]. Поскольку реакция сульфирования электрофильна, в случае ПЭЭК сульфогруппа успешно внедряется только в ароматическое ядро между двумя эфирными связями по причине высокой электронной плотности в этом ядре. Возможно присоединение только одной сульфогруппы на мономерное звено. В случае ПЭЭК использование хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего агента разрушает полимер [36], поэтому для этих целей в основном используют концентрированную серную кислоту [37, 38]. При этом можно достичь степени сульфирования от 30 до 100% без сшивания и деградации полимера [39]. Однако при сульфировании ПЭЭК серной кислотой в гетероген-

ных условиях невозможно достичь случайной последовательности сульфированных и несulfированных полимерных звеньев при степени сульфирования менее 30% [38]. Успешный контроль расположения сульфогрупп в полимерной цепи возможно осуществить путем использования исходного полимера, полученного сополимеризацией поддающихся и неподдающихся сульфированию мономеров с последующим сульфированием полученного случайного сополимера [40]. Подобные методы направленного дизайна молекулярной структуры позволяют предотвратить дополнительные и подчас непредсказуемые макромолекулярные реакции в процессе сульфирования.

Растворимость данных полимеров зависит от степени сульфирования. Так, при степени сульфирования более 30%, полимеры растворимы в ДМСО, ДМФА, N-метилпирролидоне. С увеличением степени сульфирования до 70% полимер растворяется в метаноле, а при степени сульфирования более 70% — в воде. Абсорбция воды мембранами на основе С-ПЭЭК при степени сульфирования 65% и влажности 100% составляет 8%. При той же степени сульфирования и влажности проводимость С-ПЭЭК невелика — около  $10^{-5}$  См/см [41]. При высоких степенях сульфирования мембраны на основе С-ПЭЭК обладают высокими степенями набухания, для уменьшения набухания используют химическое сшивание макромолекул или добавление агентов, образующих сильные водородные связи [42]. Например, в работе [43] получены мембраны на основе смесей С-ПЭЭК с аминопроизводными полиарилэфирсульфона, полиамидами, и полиэфиримидами. Степень набухания таких мембран можно уменьшить за счет сильных водородных связей между молекулами полимера или образования полисолей, что, однако, приводит к частичному блокированию сульфогрупп и уменьшению протонной проводимости мембран.

### *Сульфированные полифосфазены*

Полифосфазены являются новым классом полимеров, достаточно перспективным для использования в ТЭ благодаря их термической и химической стабильности, и возможности легко изменять в широких пределах химическую структуру полимера за счет введения различных боковых цепей в основную  $-P=N-$  цепь. Протонообменные мембраны на основе сульфированных полифосфазенов вполне могут выступать в качестве альтернативы перфторированным мембранам. Однако существует лишь ограниченное количество работ, посвященных получению и исследованию свойств таких мембран. Трудности связаны с получением не растворимых в воде полимеров и согласовании их гидрофильно/гидрофобных свойств [44]. Один из основных методов синтеза этих полимеров заключается в реакции полидихлорфосфазена с разнообразными нуклеофильными агентами с образованием органических полимерных производных с высокой молекулярной массой, свойства которых зависят в значительной степени от природы боковых заместителей. В работе [45] проведено сульфирование арилокси- и ариламинофосфазенов концентрированной серной кислотой. Также возможно использование 1,3-пропансульфона в качестве сульфорирующего агента, однако степень сульфирования при этом достаточно

низка [46]. Арилоксиполифосфазены могут быть сульфированы также триоксидом серы в дихлорметане. Показано [47], что при мольном соотношении  $SO_3$  к количеству мономерных звеньев меньше единицы наблюдается только С-сульфирование и происходит атака полимерных цепей с формированием  $\equiv N \rightarrow SO_3$  комплекса, в то время как при увеличении количества  $SO_3$  имеет место не только С-сульфирование.

Обычно при сульфировании полифосфазенов образуются водорастворимые полимеры [44], однако возможно получение водонерастворимых мембран путем сшивания мембран с последующим гетерогенным сульфированием [48]. Также водонерастворимые мембраны могут быть получены введением алкильных групп в ароматическое ядро и варьированием степени сульфирования полимера.

### **Органо-неорганические композитные материалы для полимерных электролитов**

Одним из путей улучшения механических свойств, повышения термической стабильности и уменьшения зависимости электротранспортных характеристик от влажности считается получение композитных ПЭМ с диспергированными в полимерной матрице наноразмерными неорганическими добавками. В качестве матрицы обычно используют известные протонообменные полимеры, такие как Nafion, сульфированные полистиролы и полисульфоны, полибензимидазолы и другие. Все неорганические добавки можно разделить на две большие группы — наноразмерные оксиды или соли, не генерирующие протоны и прочно удерживающие структурно связанную воду (оксиды кремния, титана, циркония, алюминия, цеолиты и т.п.), и неорганические твердые протонообменные электролиты (чаще всего гетерополиокислоты, фосфаты циркония или гидросульфат цезия). Если роль первого типа добавок сводится, в основном, к улучшению транспорта протонов, которые генерируются на поверхности полимерного электролита, то роль добавок второго рода сложнее: они прочно удерживают структурную воду, в объеме их кристаллитов происходит протонный перенос, и генерируется дополнительное количество протонов, участвующих в процессах ионного транспорта в композитном материале.

### *Материалы на основе наноструктурированных оксидов*

Из композитов, содержащих наноразмерные оксиды, наиболее изучены материалы системы Nafion-SiO<sub>2</sub>. Разработанный в [49] золь-гель метод введения в тонкие гидрофильные каналы перфторированных мембран был развит в ряде работ. Были предложены методы введения низкомолекулярных кремнийорганических соединений в пленку полимера с последующим гидролизом в гидрофильном канале, получение пленок композитных материалов путем полива Nafion дисперсией, содержащей кремнийорганические соединения [50—52].

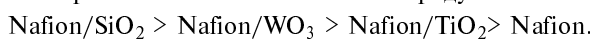
Несмотря на повышенное содержание воды, проводимость гибридных мембран во влажных средах уменьшается с ростом содержания SiO<sub>2</sub> и ниже проводимости немодифицированных мембран. Однако, при отсутствии влаги в окружающей среде и при повышенных температурах (более 80 °С) проводимость модифицированных мембран значительно выше про-



водимости немодифицированного Nafion, достигая при 100 °С значений в  $10^{-4}$ — $10^{-7}$  См/см. Кроме того, в ряде случаев композитные мембраны становятся «самоувлажняемыми» за счет обратной диффузии воды, образующейся в катодной области [53]. Для улучшения проводимости композитных мембран в [54] предложено кроме  $\text{SiO}_2$  в полимерную матрицу вводить также наноразмерную платину, на которой будет происходить окисление водорода кислородом с образованием воды.

За счет низкой спиртовой проницаемости композитных мембран и более высокой рабочей температуры эффективно их применение в метанольных топливных элементах. Так, при 145 °С и напряжении 0,5 В удельная мощность элемента может достигать 350 мА/см<sup>2</sup>.

Введение других наноразмерных оксидов в матрицы протонообменных полимеров приводит практически к тем же результатам, что и введение диоксида кремния. Так, в работе [55] показано, что добавки диоксида титана и триоксида вольфрама снижают температуру деградации мембраны. Все оксиды при работе в составе метанольного топливного элемента при 110 °С и 70% RH повышают проводимость мембраны при пониженной влажности в ряду:



#### *Материалы на основе нанокремнистых материалов*

В ряде последних работ в качестве добавок в протонообменные мембраны используют нанокремнистые материалы. Так, в [56] смесью фуллерена и фуллеренола были допированы мембраны Nafion-117. Такие мембраны по сравнению с исходным материалом более прочно удерживали воду и показывали повышенную проводимость в условиях пониженной влажности. В [57] для улучшения механических характеристик Nafion в его состав вводили кремнистые нанотрубки. Транспортные характеристики 50 мкм мембран композита, содержащего 1% нанотрубок, были близки к свойствам Nafion NRE-212, а механические — значительно выше.

#### *Материалы на основе кристаллических твердых электролитов*

Среди полимеров, допированных кристаллическими твердыми электролитами, выделяются системы, содержащие цирконилфосфаты (ZrP) и гетерополисоединения. Гидрофосфат циркония, в кристаллической форме в виде  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [58] и родственные ему слоистые структуры показывают высокую протонную проводимость при комнатной температуре (более  $10^{-2}$  См/см) и сохраняют ее вплоть до 300 °С [59, 60]. Введение подобных соединений в протонообменную матрицу увеличивает термическую стабильность. Так, проводимость системы Nafion-ZrP при 100 °С и влажности 100% составляет 0,1 См/см [61], а системы СПЭЭК-ZrP при тех же условиях — 0,01 См/см [62]. Была изучена зависимость свойств гибридных мембран на основе сульфированных полиэфиркетонов, частиц аморфного  $\text{SiO}_2$  и фосфата циркония (сульфобензил фосфата и фосфата циркония) от температуры и влажности. Во всех случаях присутствие частиц приводило к увеличению протонной про-

водимости при 100 °С. Подробный обзор получения и свойств протонообменных неорганических и органических систем, содержащих неорганические фосфаты, дан в [63].

Гетерополикислоты с анионом Кеггина типа  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и высоким содержанием воды имеют рекордную проводимость среди твердых тел при комнатной температуре. Однако их проводимость сильно зависит от внешних условий, поскольку связана с наличием в структуре кристаллизационной воды, которая легко теряется при понижении влажности окружающей среды или повышении температуры. Гетерополикислоты обладают высокой каталитической и электрокаталитической активностью в твердой фазе и в растворе. Использование растворов этих кислот в топливных элементах показывает, что граница электрод—электролит в таких системах значительно менее чувствительна к примесям монооксида углерода в водороде [64]. Были сделаны попытки получения топливных элементов на основе твердых гетерополикислот [65], однако их плохие механические свойства показывают малую перспективность этого пути. Более эффективным оказалось введение гетерополисоединений в полимерную матрицу.

Синтез и исследование свойств композитных мембран в системе Nafion—гетерополикислота ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) с частицами порядка нескольких мкм были проведены в работе [66]. Все полученные мембраны обладают высокой протонной проводимостью при температурах выше 100 °С в условиях низкой влажности. Соединения, содержащие молибден, оказались нестабильны к окислительно-восстановительным процессам в топливном элементе. В ряде работ наблюдали постепенное вымывание гетерополисоединения за счет растворения в воде, образующейся в катодной области ТЭ. Для стабилизации мембран часть протонов в результате ионообменного процесса была заменена на ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Tl}^+$ . Показано, что такие добавки значительно снижают вымывание гетерополисоединения из мембраны водой, мембраны имеют низкую проницаемость по водороду даже при толщине в 28 мкм и их проводимость при 120 °С и 35%RH составляет  $1,6 \cdot 10^2$  См/см. Мембранно-электродный блок водородно-воздушного ТЭ, созданный на основе мембраны, стабилизированной  $\text{Cs}^+$ , показал хорошие характеристики при 120 °С и 35%RH [67].

В [68] оптимизирован состав композитных мембран системы Nafion— $\text{SiO}_2$ — $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Проводимость полученных мембран лучше, чем у Nafion-117, а испытания в составе прямометанольного ТЭ показали более высокую эффективность подобных мембран по сравнению с недопированными мембранами (при 80 °С напряжение разомкнутой цепи 0,75 В против 0,68 В у Nafion, максимальная мощность 70 мВт/см<sup>2</sup> против 62). Исследование гибридных Nafion- $\text{SiO}_2$  мембран, допированных фосфовольфрамовой и кремневольфрамовой кислотами [65] показало, что эти мембраны могут работать при 145 °С в ТЭ на метаноле.

\*\*\*

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 06-08-01232-а). Авторы благодарят за финансовую помощь компанию «Национальная инвестиционная

компания «Новые энергетические проекты» и Российское Федеральное агентство по науке и инновациям (Комплексный проект ЭЭ.КП.2001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Carrette L., Friedrich K. A., Stimming U. FUEL CELLS, 2001, v. 1, № 1, p. 5–39.
2. Stimming U. e. a. Stromdiskussion, 1996, p. 138–145.
3. www.pemeas.com
4. Kreuer K.D. J. Membrane Sci., 2001, v. 185, p. 29.
5. Zawodzinski T.A., Deroin C., Radzinski S. e. a. JECS, 1993, v. 140, p. 1041–1047.
6. US Patent № 5 422 411.
7. Kostov G.K., Matsuda O., Machi S., Tabata Y. J. Membrane Sci., 1992, v. 68, p. 133.
8. Kostov G.K., Atanassov A.N. J. Appl. Polym. Sci., 1993, v. 47, p. 1269.
9. Kostov G.K., Turmanova S.V. Ibid., 1997, v. 64, p. 1469.
10. Tsuneda S., Saito K., Mitsuhashi H., Sugo T. J. Electrochem. Soc., 1995, v. 142, p. 3659.
11. Nasef M.M., Saidi H., Nor H.M. J. Appl. Polym. Sci., 2000, v. 76, p. 220.
12. Brack H.P., Buhner H.G., Bonorand L., Scherer G.G. J. Mater. Chem., 2000, v. 10, p. 1795.
13. Lehtinen T., Sundholm G., Holmberg S. e. a. Electrochim. acta, 1998, v. 43, p. 1881.
14. Brack H.-P., Buchi H.G., Bonorand L., Scherer G.G. J. Mater. Chem., 2000, v. 10, p. 1795.
15. Nasef M., Saidi H., Yarmo M.A. J. New Mat. Electrochem. Syst., 2000, v. 3, p. 309.
16. Wang H., Capuano G.A. J. Electrochem. Soc., 1998, v. 145, p. 781.
17. Kallio T., Lundström M., Sundholm G. e.a. J. Appl. Electrochem., 2002, v. 32, p. 11–18.
18. Lehtinen T., Sundholm S., Holmberg F. e.a. Electrochim. acta, 1998, v. 43, № 12-13, p. 1881–1890.
19. Hietalaa S. E., Skoub F. S. Polymer, 1999, v. 40, p. 5567–5573.
20. Patent IFP № 2050251, 1969; № 2212356, 1972.
21. Faure S., Cornet N., Gebel G. e.a. In: Proc. of the Sec. Int. Symp. on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Canada, July 6-10, 1997, p. 818.
22. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. Polymer, 1993, v. 34, p. 333.
23. Vallejo E., Pourcelly G., Gavach C. e. a. J. Membrane Sci., 1999, v. 160, p. 127.
24. Steck A.E., Stone C. In: Proc. of the Sec. Int. Symp. on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems, Montreal, Canada, July 6–10, 1997, p. 792.
25. Noshay A., Robeson L. M. J. Appl. Polym. Sci., 1976, v. 20, p. 1885.
26. Johnson B. C., Yilgor I., Tran C. e. a. J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 1984, v. 22, p. 721.
27. Genova-Dimitrova P., Baradie B., Foscallo D. e. a. J. Membrane Sci., 2001, v. 185, p. 59.
28. Nolte R., Ledjeff K., Bauer M., Mülhaupt R. Ibid., 1993, v. 83, p. 211–220.
29. Kerres J., Cui W., Reichle S. J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 1996, v. 34, p. 2421.
30. Wnek G.E., Rider J.N., Serpico J.M. e. a. In: Proc. of the First Int. Symp. on Proton Conducting Membrane Fuel Cells, The Electrochemical Society Proceedings, 1995, v. 95-23, p. 247.
31. Kaliaguine S., Mikhailenko S. D., Wang K. P. e. a. Catal. Today, 2003, v. 82, p. 213.
32. Robertson G. P., Mikhailenko S. D., Wang K. e. a. J. Membrane Sci., 2003, v. 219, p. 113.
33. Roziere J., Jones D. J. Annu. Rev. Mater. Res., 2003, v. 33, p. 503.
34. Bauer B., Jones D. J., Roziere J. e. a. J. New Mater. Electrochem. Syst., 2000, v. 3, p. 93.
35. Zaidi S. M. J., Mikhailenko S. D., Robertson G. P. e. a. J. Membrane Sci., 2000, v. 173, p. 17.
36. Bishop M. T., Karasz F. E., Russo P. S., Langley K. H. Macromolecules, 1985, v. 18, p. 86.
37. Linkous C.A., Anderson H.R., Kopitzke R.W., Nelson G.L. In: Proc. of the 11th hydrogen conf., Stuttgart, 1996 (June 24–29), p. 559.
38. Bailey C., Williams D.J., Karasz F.E., Macknight W.J. Polymer, 1987, v. 28, p. 1009.
39. Huang R. Y. M., Shao P., Burns C. M., Feng X. J. Appl. Polym. Sci., 2001, v. 82, p. 2651.
40. Al-Omran A., Rose J. B. Polymer, 1996, v. 37, p. 1735.
41. Takeshi Kobayashi, Masahiro Rikukawa e. a. Solid State Ionics, 1998, v. 106, p. 219–225.
42. Katime I.A., Iturbe C.C. In: Polymeric Materials Encyclopedia, v. 5 (H-L). Boca Raton, FL' CRC Press, 1996, p. 3097–3106.
43. Cui W., Kerres J., Eigenberger G. Sep. Purif. Technol., 1998, v. 14, p. 145.
44. Wycisk R., Pintauro P.N. J. Membrane Sci., 1996, v. 119, p. 155.
45. Allcock H.R., Fitzpatrick R.J., Salvati L. Chem. Mater., 1991, v. 3, p. 1120.
46. Allcock H.R., Klingenberg E.H., Welker M.F. Macromolecules, 1993, v. 26, p. 5512.
47. Monotneri E., Gleria M., Ricca G., Pappalardo G.C. Macromol. Chem., 1989, v. 190, p. 191.
48. Wycisk R., Pintauro P.N., Wang W., O'Connor S. Polyphosphazene ionexchange membranes. Proc. North American membrane society 7<sup>th</sup> annual meeting, Portland, Oregon, 20–24 May, 1995.
49. Mauritz K.A. Mater. Sci. and Eng. C, 1998, v. 6, p. 121–133.
50. Jung D. H., Cho S. Y., Peck D. H. e. a. J. Power Sources, 2002, v. 106, p. 173–177.
51. Adjemian K. T., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A. B. Ibid., 2002, v. 109, p. 356–364.
52. Adjemian K.T. e.a. J. Electrochem. Soc., 2002, v. 149, p. A256–A261.
53. Wang H.T., Holmberg B.A., Wang Z.B. e.a. J. Mater. Chem., 2002, v. 12, p. 834–837.
54. Hiroki Hagihara, Hiroyuki Uchida, Masahiro Watanabe. Electrochim. acta, 2006, v. 51, p. 3979–3985.
55. Zhi-Gang Shao, Hongfeng Xu, Mingqiang Li, I-Ming Hsing. Solid State Ionics, 2006, v. 177, p. 779–785.
56. Tasaki K., DeSousa R., Wang H. e.a. J. Membrane Sci., 2006, v. 281, p. 570–580.
57. Yong-Hao Liu, Baolian Yi, Zhi-Gang Shao e.a. Electrochem. Solid-State Lett., 2006, v. 9, p. A356–A359.
58. Clearfield A., Smith J. J. Inorg. Chem., 1969, v. 8, p. 431.
59. Alberti G., Casciola M., Costantino U., Vivani R. Adv. Mater., 1996, v. 8, p. 291.
60. Alberti G., Casciola M. In: Proton Conductors, Solid Membranes and Gels — Materials and Devices. Ed. Ph. Colomban. New-York: Cambridge University Press, 1992.
61. Costamagna P., Yang C., Bocarsly A. B., Srinivasan S. Electrochim. acta, 2002, v. 47, p. 1023–1033.
62. Ruffmann B., Silva H., Schulte B., Nunes S. P. Solid State Ionics, 2003, v. 162-163, p. 269–275.
63. Hogarth W.H. J., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q.(Max). J. Power Sources, 2005, v. 142, p. 223–237.
64. Giordano N., Staiti P., Hocevar S., Aricm A. S. Electrochim. acta, 1996, v. 41, p. 397–403.
65. Staiti P., Hocevar S., Giordano N. Int. J. Hydrogen Energy, 1997, v. 22, p. 809–814.
66. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. J. Membrane Sci., 2004, v. 232, p. 31–44.
67. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. J. Power Sources, 2005, v. 152, p. 182–188.
68. Weilin Xu, Tianhong Lu, Changpeng Liu, Wei Xing. Electrochim. acta, 2005, v. 50, p. 3280.