

УДК 544.6.018.47-036.5

СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПРОТОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Розов Илья Владимирович¹, специалист Научно-исследовательской службы, аспирант
e-mail: ilya_rozov@mail.ru

Титов Сергей Владиленович¹, доктор технических наук, доцент, начальник Научно-исследовательской службы
e-mail: svtcom@bk.ru

¹ Сибирский государственный университет водного транспорта, Новосибирск, Россия

Аннотация. В статье представлен обзор типов протонообменных мембран, применяющихся для работы топливных элементов. Приведены основные требования, предъявляемые к таким мембранам, описаны их преимущества и недостатки. Рассмотрены способы производства и модифицирования протонообменных мембран, а также перспективные разработки в данной области.

Ключевые слова: протонообменная мембрана, полимер, топливный элемент, водородная энергетика.

METHODS FOR CREATING PROTON EXCHANGE MEMBRANES FOR FUEL CELLS

Rozov Ilya Vladimirovich¹, Specialist of the Scientific Research Department, Doctoral Student
e-mail: ilya_rozov@mail.ru

Titov Sergey Vladilenovich¹, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Head of the Scientific Research Department
e-mail: svtcom@bk.ru

¹ Siberian State University of Water Transport, Novosibirsk, Russia

Abstract. The article provides an overview of the types of proton exchange membranes used to operate fuel cells. The basic requirements for such membranes are given, their advantages and disadvantages are described. Methods for the production and modification of proton exchange membranes, as well as promising developments in this area, are considered.

Keywords: proton exchange membrane, polymer, fuel cell, hydrogen energy.

Введение

В настоящее время большое внимание исследователей уделено поиску альтернативных экологически чистых источников энергии. Топливные элементы (ТЭ) являются перспективными устройствами преобразования химической энергии топлива в

электрический ток без выбросов вредных веществ и могут применяться в стационарных, автономных, портативных приложениях, а также в качестве двигателей транспортных средств.

Мембрана является одним из важнейших компонентов ТЭ, обеспечивающих перенос протонов от анода к катоду, а также производительность и долговечность всей системы. Самой изученной и широко используемой протонообменной мембраной считается мембрана на основе перфторированной сульфокислоты Nafion, имеющая как преимущества, так и недостатки. Таким образом, актуальной задачей является поиск наилучшего способа создания и (или) модифицирования полимерных протонпроводящих мембран.

Принцип работы топливного элемента с протонообменной мембраной

Топливный элемент – это химический источник тока, который преобразует химическую энергию топлива в электричество. Реагенты – топливо (например, водород) и кислород из воздуха – подаются извне на анод и катод топливного элемента соответственно. Водород проникает через газодиффузионный слой (ГДС) в протонообменную мембрану (ПОМ), при этом на слое катализатора, который находится между ГДС и ПОМ, происходит разделение водорода на протоны и электроны. Протоны перемещаются через ПОМ в сторону катода, а электроны движутся через внешнюю цепь, образуя электрический ток. Далее электроны попадают на сторону катода, соединяются с протонами, где происходит реакция окисления водорода кислородом. В результате работы водородного топливного элемента образуются продукты реакции – пары воды и тепло [1].

Типы мембран

Мембрана ТЭ позволяет отделять ионы от реагентов, при этом она обеспечивает проводимость протонов, но не электронов. Мембраны, как правило, делят на полимерные и керамические. Тем не менее, существуют и безмембранные ТЭ, к которым относятся топливные элементы с ламинарным потоком (Laminar Flow Fuel Cells) и топливные элементы со смешанными реагентами (Mixed Reactant Fuel Cells).

Требования, предъявляемые к мембранам ТЭ:

- высокая ионная (протонная) проводимость;
- отсутствие электронной проводимости;
- устойчивость к воде и побочным продуктам;
- низкая проницаемость для реагентов;
- сопротивление механическому воздействию;
- химическая и физическая стойкость.

Полимерные мембраны

Полимерная мембрана входит в состав мембранно-электродного блока топливного элемента и представляет собой тонкую плёнку толщиной около 50-200 мкм, изготовленную из полимерного материала. Обычно протонообменная мембрана имеет гидрофобную основную цепь и кислотные боковые группы. В гидрофобной части могут присутствовать алифатические или ароматические фрагменты. Кислотные группы могут быть представлены остатками серной, фосфорной либо карбоновых кислот [2].

В основном полимерные мембраны бывают двух типов: на основе перфторированной сульфокислоты и на основе углеводородной сульфокислоты.

Мембраны на основе перфторированной сульфокислоты. Мембраны на основе перфторированной сульфокислоты обладают рядом положительных свойств: высокая



газонепроницаемость, достаточно хорошая протонная проводимость ($\sim 0,1$ См/см), инертность, отсутствие механических воздействий от внешних источников [3].

К недостаткам перфторированных сульфокатионитовых мембран можно отнести их ярко выраженную гидрофобность, которая приводит к проблеме удержания воды и проводимости протонов. При рабочей температуре порядка 120-140 °С наблюдается значительное снижение протонной проводимости мембраны вследствие её дегидратации. Таким образом, температурный режим работы ТЭ с данными мембранами ограничен 80 °С. Они также имеют высокую проницаемость по отношению к метанолу (для приложений с прямыми метанольными ТЭ). Кроме того, производство мембран на основе перфторированной сульфокислоты достаточно дорогое (как и платиновые катализаторы), что связано со сложностью производства и дефицитом сырья [3, 4].

Наиболее распространёнными во всём мире мембранами на основе перфторированной сульфокислоты являются мембраны Nafion, разработанные компанией DuPont (США) и применяемые в твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ). Nafion представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сульфосодержащего перфторированного винилового эфира. Большинство доступных мембран для ТЭ основаны именно на мембранах Nafion.

В 1966 году компания DuPont впервые получила патент на изготовление гомогенных сульфокатионитовых мембран на основе фторуглеродной матрицы. Изначально мембраны разрабатывались для получения хлора электролизом растворов солей [5].

Как правило, мембрана Nafion, поставляемая в виде коммерческого продукта, имеет трёхзначный числовой индекс, содержащий информацию об эквивалентном весе полимера и толщине мембраны. Например, для Nafion 112 эквивалентный вес равен 1100 г/моль, толщина составляет 2 мила (0,002 дюйма) = $2 \times 25,4$ мкм ≈ 51 мкм. Эквивалентный вес характеризует концентрацию сульфогрупп в объёме полимера. С уменьшением эквивалентного веса растёт концентрация сульфогрупп в полимере [6].

Отечественным аналогом мембраны Nafion является мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер»), производство которых в настоящее время приостановлено. Существуют и другие аналоги перфторированных сульфокатионитовых мембран: Flemion (Asahi Glass, Япония), Aciplex (Asahi Kasei, Япония), Fumapem (FumaTech, Германия), Arkema M43 (Arkema, Франция), Aquivion (Solway, Бельгия), Dow (Dow Chemical, США) и др. Данные мембраны отличаются друг от друга незначительными изменениями структуры боковой цепи полимерной молекулы и при использовании их в ТЭ дают схожие результаты.

Мембраны на основе углеводородной сульфокислоты. Классические примеры углеводородных полимеров, которые используются в качестве мембран в ТЭ: сульфированные полиэфирэфиркетоны, полиариленэфиры, полисульфоны и полиимиды.

У углеводородных полимеров, в сравнении с мембранами Nafion, есть как преимущества, так и недостатки. Как правило, синтез углеводородных полимеров дешевле синтеза фторосодержащих полимеров. Кроме того, углеводородные полимеры обладают меньшей гидрофобностью макромолекул, что обеспечивает больший рабочий температурный диапазон ТЭ. Однако они всё же существенно теряют способность к проводимости протонов в диапазоне температур около 120 °С. Кроме того, к недостаткам также относятся худший баланс проводимости и механических свойств, а также низкая проницаемость по метанолу и кислороду [6].

Керамические мембраны

Керамическая мембрана используется для работы твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Она представляет собой тонкий твёрдый оксид металла на керамической основе. Часто в качестве такого твёрдого электролита используется диоксид циркония, стабилизированный иттрием. Для достижения лучшей ионной проводимости может быть



выполнена стабилизация кубической фазы оксида циркония (ZrO_2) путём одновременного введения скандия (Sc^{3+}) и других катионов сравнительно небольшого радиуса, например, церия или иттрия [7].

Изделия из керамики на основе диоксида циркония могут быть изготовлены следующими методами: прессование, литьё термопластического шликера, инжекционное формование. Известен также метод плёночного литья, который хорошо подходит для получения керамических пластин толщиной до 1,5 мм и является предпочтительным для изготовления относительно тонких твердоэлектrolитных мембран для ТОТЭ.

Технологический процесс получения газоплотных твердоэлектrolитных мембран $10Sc1CeSZ$ (производство Terio Corporation, Китай) методом шликерного литья на движущуюся ленту выполняется в следующей последовательности [7]:

– приготовление шликера смешиванием субмикронного порошка $10Sc1CeSZ$ с растворителем (метилэтилкетон или изопропанол), связкой (поливинилбутираль), пластификатором (дибутилфталат и полиэтиленгликоль) и диспергатором (очищенный рыбий жир);

– литьё шликера на движущуюся полимерную ленту;

– удаление органического растворителя из шликерной ленты (сушка);

– ламинирование пластин;

– удаление связующих органических компонентов из пластин в температурном интервале 200-500 °С;

– спекание пластин при температуре 1500 °С в воздушной атмосфере;

– исследование микроструктуры, плотности и удельной электропроводности.

Методы производства полимерных мембран

Существуют различные способы производства пористых полимерных мембран, основными из которых считаются следующие: инверсия фаз (формование из раствора/расплава полимера); выщелачивание (вымывание) наполнителя, спекание порошков.

Инверсия фаз представляет собой процесс фазового разделения, при котором полимер контролируемым способом переводится из раствора (расплава) в твёрдое состояние. Существует несколько методик, по которым проводится фазовое расслоение в исходном растворе: сухой способ формования, мокрый способ формования, метод спонтанного гелеобразования и комбинированные методы.

Большинство промышленных мембран получают методом мокрого формования. Формовочный раствор отливается на соответствующую подложку или продавливается через фильеру и погружается в осадительную ванну. Действие осадителя заключается в формировании на поверхности контакта тонкой оболочки из полимерной сетки, через которую растворитель проникает из объёма плёнки в осадительную ванну, а осадитель – внутрь раствора полимера [8]. Схема машины ленточного типа для получения мембран методом мокрого формования представлена на рисунке 1.

При формировании мембран из растворов полимеров в труднолетучих растворителях используют машины ленточного типа. В отличие от барабанных машин на ленточных машинах значительно легче осуществлять перепад температур в различных зонах.



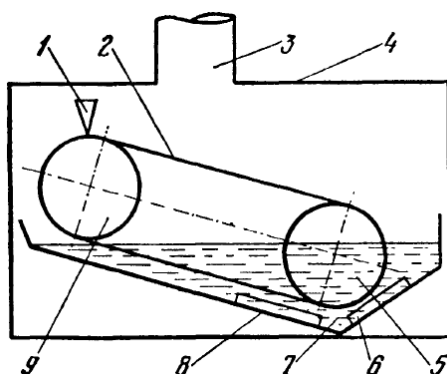


Рисунок 1 – Схема машины с бесконечной лентой для получения мембран методом мокрого формования: 1 – фильера; 2 – лента; 3 – патрубок для отсоса паров растворителя; 4 – кожух; 5, 9 – барабаны; 6 – нагреватели; 7 – осадитель; 8 – барка для осадителя

Одна из самых простых методик изготовления мембран с помощью инверсии фаз – осаждение испарением растворителя: полимер растворяется, а затем раствор полимера наносится на соответствующую подложку, например, стеклянную пластину. Испарение растворителя может быть произведено в инертной атмосфере для исключения контакта с парами воды. Это позволяет получить плотную гомогенную мембрану. Получение пористых структур должно сопровождаться формованием плёнки со стадией разделения фаз. Таким образом, для получения пористых мембран формовочные растворы должны включать три или более компонента: полимер, летучий растворитель и один (или несколько) порообразователей, относящихся к группе нерастворителей по характеру взаимодействия полимер – растворитель [9].

Формование плоских мембран сухим способом осуществляется на машинах барабанного (рисунок 2) или ленточного типов (рисунок 3).

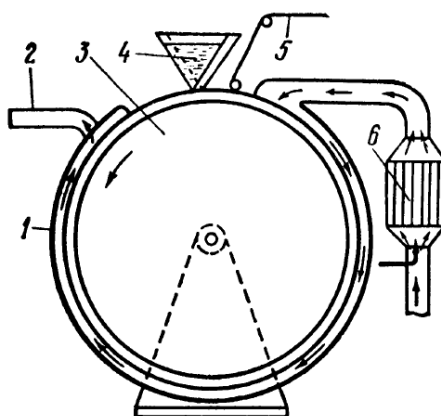


Рисунок 2 – Схема машины барабанного типа для получения мембран методом сухого формования: 1 – кожух; 2 – патрубок для отсоса газовой смеси; 3 – барабан; 4 – фильера; 5 – мембрана; 6 – подогреватель газовой смеси

Метод сухого формования заключается в поливе мембраны из раствора, в результате которого происходит полное испарение растворителя.

Поливочный барабан машины представляет собой стальной цилиндр, поверхность которого либо отполирована, либо покрыта тонким зеркальным слоем другого материала, обеспечивающего нужную гладкость, адгезионность и устойчивость к коррозии. Внутри барабана подаётся теплоноситель для поддержания необходимой температуры на его поверхности. Через подогреватель газовой смеси в кожух поступает воздух для

поддержания заданной температуры, влажности и давления пара растворителя над мембраной. Воздух и полимерная лента движутся противоточно. Воздух может циркулировать, проходя через систему уловителя паров растворителя. Лента сматывается в рулон [8, 9].

Машина ленточного типа состоит из двух барабанов, на которые натянута бесконечная лента из нержавеющей стали, меди или никеля шириной 0,7-1,4 м и длиной 28-86 м. Для регулировки натяжения ленты задний барабан может перемещаться в горизонтальной плоскости. Барабаны способны поддерживать постоянную температуру. Лента и барабаны заключены в кожух, обеспечивающий циркуляцию газовой среды [8].

Полимерные пористые мембраны могут быть изготовлены с помощью процесса выщелачивания. Раствор или расплав полимера, содержащий соответствующий наполнитель, экструдирован в виде плёнки или волокна. Далее наполнитель экстрагируется. Травление трещин, которые образуются в плёнке высокоэнергетическими частицами, является разновидностью выщелачивания.

Ещё один способ получения пористых мембран – метод спекания порошков. Он заключается в формовании из сыпучего материала плёнки с дальнейшим спеканием частиц. Пористость мембран обусловлена зазорами между соединёнными частичками, а размер пор – размерами частиц. Для повышения общей пористости и облегчения связывания частиц в порошок могут добавляться твёрдые или жидкие органические и минеральные компоненты.

Способы модифицирования готовых протонообменных мембран

Для увеличения интервала рабочих температур и снижения стоимости мембран большое внимание уделяется способам получения новых протонообменных мембран, однако этот процесс является дорогим и крайне трудоёмким. Например, поликонденсационные мембраны на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров имеют термостабильность и хорошие механические свойства. Они также дешевле перфторированных полимеров. Такие мембраны в основном получают сульфированием ароматических конденсационных полимеров [10].

Метод радиационной прививки. Данный метод известен как метод модификации полимеров, направленный на изменение их физико-химических свойств. Получение радиационно-привитых мембран происходит следующим образом: полимерную плёнку облучают электронным пучком или гамма-излучением, в результате чего в полимерном материале происходит образование активных центров со свободными радикалами. Затем к полимерному скелету подшивают боковые привески, которые через некоторое время сульфорируют. Если полимер со свободными радикалами ввести в соприкосновение с каким-либо мономером, то на молекулах исходного полимера начнёт наблюдаться рост молекул другого полимера [11, 12].

Протонная проводимость полученных мембран при высоких степенях прививки сопоставима с мембранами Nafion: до 0,11 См/см при 100 % влажности и комнатной температуре. Главным недостатком полистиролсульфоуксусной кислоты для таких мембран является её деградация в процессе работы вследствие атаки боковых цепей пероксидами, которые образуются на катоде ТЭ.

Сульфированные полиимиды. Полиимиды представляют собой полимеры, которые обладают хорошими пленкообразующими свойствами, а также высокими термическими и деформационно-прочностными характеристиками.

Получение сульфированных полиимидов основано на поликонденсации ароматических диаминов с диангидами фталевых и нафталевых кислот с образованием фталевых и нафталевых полиимидов соответственно. У таких мембран газопроницаемость по водороду приблизительно в три раза ниже, чем у Nafion-117. Сульфированные нафталевые



полиимиды показывают схожие с Nafion результаты при работе в ТЭ до 3 тыс. часов. Однако характеристики мембран на основе сульфированных фталевых полиимидов существенно ухудшаются уже после 70 часов работы. Полиимиды, содержащие пятичленные имидные циклы, более распространены, однако для них характерны невысокие гидролитическая и хемостойкость. Известно, что шестичленные циклы (в частности полинафтилимиды) гораздо более устойчивы к гидролизу и действию различных химических реагентов, поэтому их химическая структура больше удовлетворяет требованиям, предъявляемым к мембранам топливных элементов [2, 11].

В работе [13] предложена схема отлива мембран из сульфированных полинафтилимидов (СПНИ), которая позволяет решить проблему плохой растворимости СПНИ. По этой схеме полимеры получают в виде органорастворимых триэтиламмониевых солей, которые затем перерабатываются в мембраны и под действием разбавленных минеральных кислот подвергаются дальнейшему восстановлению.

Сульфированные полифенилхиноксалины. Исследованиями данного семейства полимеров в течение многих лет занималась компания Ballard Advanced Materials. Первая серия полимеров VAMIG на основе полифенилхиноксалинов (ПФХ) была получена прямым сульфированием ПФХ.

Мембраны VAMIG толщиной 40-120 мкм обладают неплохими механическими свойствами как в сухом, так и во влажном состояниях. При эквивалентном весе 390-420 они сравнимы с мембранами Nafion-117, однако продолжительность их работы в ТЭ до наступления деградации составляет всего порядка 350 часов. Таким образом, данный тип мембран является довольно неконкурентоспособным [12].

Сульфированные полиаризфирсульфоны. Мембраны на основе сульфированных полиаризфирсульфонов (ПАЭС) получают водорастворимыми при степенях сульфирования больше 30 %. Это не позволяет использовать их в топливных элементах. Проводились эксперименты по сшиванию таких мембран для уменьшения водорастворимости, однако в этом случае при низкой влажности они становились хрупкими, что вызывало неудовлетворительные результаты их испытаний в ТЭ. Мембраны на основе сульфированных фторированных ПАЭС (не растворимы в воде) при испытании в ТЭ показывают сначала лучшие характеристики по сравнению с мембранами Nafion-117 и Dow, но при этом имеют ограниченный примерно 500 часами срок службы. Мембраны на основе сульфированных полиэфирсульфонов (ПЭС) не растворимы в воде, и в их случае проводимость протонов на уровне Nafion достигается при степенях сульфирования примерно 90 %. Тем не менее, мембраны на основе ПЭС имеют высокую степень набухания (в 3 раза выше, чем у Nafion при комнатной температуре), которая существенно увеличивается при повышении температуры до 80 °С и ухудшает механические свойства. Эту проблему можно решить сшиванием диаминами, которое уменьшит и степень набухания мембраны, и проводимость [12].

Заключение

Топливные элементы являются перспективной технологией получения чистой энергии, направленной на решение проблем загрязнения окружающей среды, вызванного многовековым использованием ископаемого топлива, а также диверсификации источников энергии и перехода на экологичные виды топлива.

Мембрана является ключевым и самым дорогостоящим компонентом топливного элемента, обеспечивающим перенос протонов от анода к катоду, от которой зависит производительность и долговечность работы ТЭ.

В результате анализа представленных в данной работе разновидностей мембран и технологий их изготовления можно сделать вывод, что одними из наиболее перспективных



способов промышленного производства мембран являются метод полива, осаждения и напыления.

В настоящее время в России наблюдается дефицит мембран для ТЭ и сырья для их производства. Это вызвано санкциями на торговые операции США и стран Евросоюза с Россией. Так, DuPont, являющаяся крупнейшей компанией-производителем протонпроводящих мембран Nafion, в 2022 году приостановила свою деятельность в России, отнеся данные технологии и продукты к товарам двойного назначения.

Таким образом, существует острая необходимость в организации отечественного производства мембран для топливных элементов с использованием современных технологий, для чего важно уделить внимание совершенствованию производственных технологий, обучению квалифицированных специалистов, а также финансированию научных исследований, разработок новых материалов и технологий для водородной энергетики.

Список литературы:

1. Розов И.В., Титов С.В., Черных Е.В. Проблемы производства судовых энергетических установок на базе топливных элементов в Российской Федерации // Научные проблемы водного транспорта. – 2023. – №. 76. – С. 120 – 131. – DOI: 10.37890/jwt.vi76.401.
2. Малахова Е.А., Черниговская М.А., Раскулова Т.В. Протонпроводящие полимерные мембраны для топливных элементов // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2015. – № 9. – С. 37 – 42.
3. Коробейникова К.Р., Мазлумян Г.С. Анализ характеристик водородных топливных элементов с платиновым катализатором и полимерной мембраной // Научные исследования: итоги и перспективы. – 2021. – Т. 2, № 4. – С. 56 – 62. – DOI 10.21822/2713-220X-2021-2-2-56-62.
4. Лебедева О.В., Сипкина Е.И. Композитные мембраны для топливных элементов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2023. – Т. 13. – №. 2 (45). – С. 172-183.
5. Каримов О.Х. и др. Полимерные мембранные материалы: история появления, их свойства. Этапы развития мембранных технологий // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2020. – №. 2. – С. 17 – 24.
6. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.
7. Тиунова О. В. и др. Керамические мембраны на основе скандий-стабилизированного ZrO_2 , полученные методом пленочного литья // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – №. 8. – С. 801 – 801.
8. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. – М.: Химия, 1981. – 232 с.
9. Абдуллин И.Ш. и др. Современные методы изготовления композиционных мембран // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №. 9. – С. 24 – 34.
10. Стенина И.А. и др. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор) // Теплоэнергетика. – 2016. – №. 6. – С. 4 – 18.
11. Головков В.М. и др. Получение протонообменной полимерной мембраны для топливного элемента при помощи радиационно-химического воздействия // Известия вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – №. 11-2. – С. 383 – 386.
12. Добровольский Ю.А. и др. Протонообменные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – №. 6. – С. 95.



13. Русанов А.Л. и др. Сульфированные полинафтилимиды в качестве протонпроводящих мембран для топливных элементов // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 1. – С. 56 – 79.

