

## Мембрана в качестве твердого электролита

Сударикова Ю. В., Ильина С. И.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
Российская Федерация, Москва

**Аннотация.** В статье проведен обзор литературных источников, описывающих применение мембран в топливных элементах. Также сделан вывод о взаимосвязи основных функциональных характеристиках мембран для их оптимального использования в данной области.

**Ключевые слова:** протонообменные мембраны, топливные элементы.

**Abstract.** The article reviews the literature describing the use of membranes in fuel cells. It is also concluded that the main functional characteristics of membranes are interrelated for their optimal use in this field.

**Keywords:** proton exchange membranes, fuel cells.

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. Подобное явление связано с тем, что в связи с обостряющейся проблемой глобального энергетического кризиса наиболее остро стоит вопрос о поисках альтернативных способов получения энергии, в том числе и топливных элементах.

Так действенность топливного элемента напрямую зависит от используемой в нем мембраны, роль которой состоит в эффективном разделении электродов с целью предотвращения как прямой химической реакции молекулярных реагентов, так и прямого электрического контакта электродов, при обеспечении беспрепятственного протонного транспорта с анода на катод. Мембрана должна быть устойчива к основному продукту реакции (воде), а также возможным побочным продуктам, в первую очередь – перекиси водорода и, причем, сохраняя свои свойства, по возможности, долго. Поэтому, для

обеспечения хороших вольтамперных и ресурсных характеристик МЭБ, основные требования к мембране можно сформулировать следующим образом:

- высокая протонная проводимость;
- отсутствие электронной проводимости;
- долговременная механическая стабильность, в том числе, в присутствии воды;
- малая проницаемость для газовых реагентов;
- долговременная химическая стабильность [1,2].

Немаловажным фактором является также стоимость производства мембран.

### 1. Принцип работы мембранного электродного блока

Топливный элемент – это электрохимическое устройство, подобное гальваническому элементу, но отличающееся от него тем, что вещества для электрохимической реакции подаются в него извне – в отличие от ограниченного количества энергии, запасенного в гальваническом элементе или аккумуляторе (рис. 1) [3,4].

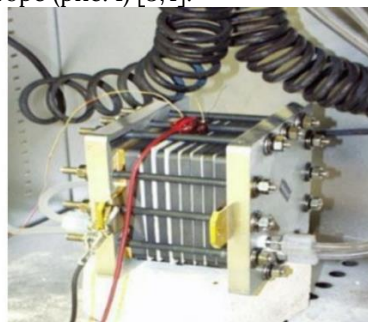


Рисунок 1. Пример гальванического элемента (слева) и топливного (справа)[3]

Существует несколько видов топливных элементов, в которых используется полимерная мембрана:

- Топливный элемент с мембранной обмена протонов (МОПТЭ);
- Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ);
- Топливные элементы с прямым окислением метанола (ПОМТЭ);
- Полимерные электролитные топливные элементы (ПЭТЭ).

Мембранный электродный блок состоит из двух электродов: анода и катода, разделенных мембраной. На электродах, содержащих катализатор на основе

платины, идут электрохимические реакции: окисления подаваемого топлива (анод) и восстановления поступающего с воздухом кислорода (катод). В качестве топлива может выступать водород, а также метанол, муравьиная кислота и т.п, случаи применения данных катализаторов представлены в работах [5,6]. Пространственный перенос образующихся на аноде и поглощаемых на катоде в ходе полуреакций положительных зарядов – протонов – осуществляется через мембрану. Равный по величине тока перенос отрицательных зарядов – электронов – идет через внешнюю цепь, в которую включена полезная нагрузка[2].

Общая схема мембранно-электродного блока (МЭБ) топливного элемента с полимерной мембраной представлена на рис 2.

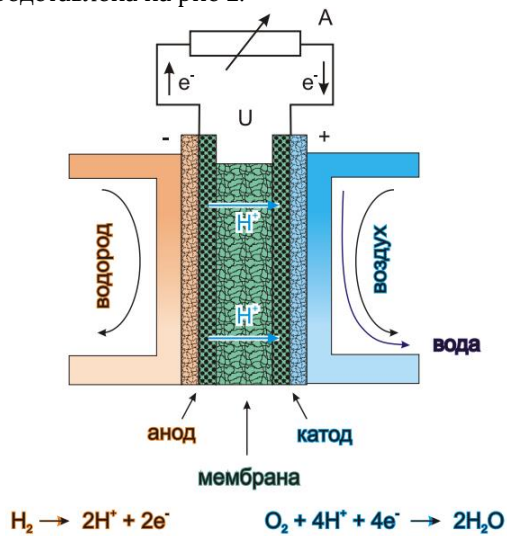
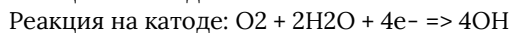
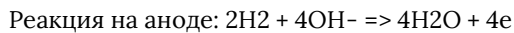


Рисунок 2. Общая схема МЭБ топливного элемента с полимерной мембраной [2].

На электродах топливного элемента с мембраной обмена протонов происходят следующие реакции:



Применение электролита в качестве мембраны позволяет производить больше энергии при заданном объеме и весе топливного элемента. Существует возможность быстрого начала эксплуатации устройства, а также быстро изменить выход энергии. Кроме того, удерживать газы на катоде и аноде намного легче с помощью твердого электролита.

## 2. Мембрана на основе перфторированной сульфокислоты

Большую популярность среди твердых электролитов для топливных элементов приобрела мембрана «Нафион». По своей структуре материал, из которого она изготовлена, представляет собой перфторированную полимерную сульфокислоту (рис 3).

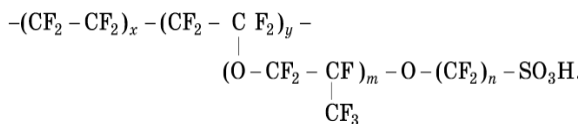


Рисунок 3. Структура мембраны «Нафион» [4].

Обычно, при поставке данного продукта указывается трехзначный числовой индекс, который несет в себе информацию о толщине мембраны и эквивалентном весе, характеризующим концентрацию сульфогрупп в объеме полимера – вес полимера, в котором содержится 1 моль сульфогрупп – то есть с уменьшением эквивалентного веса растет концентрация сульфогрупп в полимере [2].

Существует две модели протонного транспорта мембране Нафион. Согласно кластерно – канальной модели Гирке в мембране происходит самоорганизация полимерной матрицы таким образом, что образуются кластеры, наполненные водой, к которым обращены боковые цепи с сульфатгруппами. Кластеры

разделены узкими каналами, по которым происходит протоны перенос (рис 4) [7].

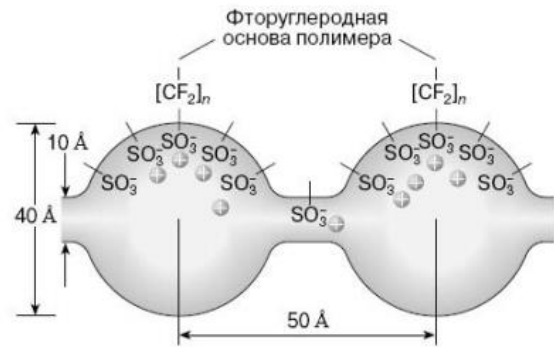


Рисунок 4. Кластерно-канальная модель структуры мембраны «Нафион» [7].

Согласно канальной модели, транспортные каналы мембраны, насыщенные водой и сульфатгруппами, разделены гидрофобными полимерными цепями. Уменьшение содержания воды в мембране приводит к сужению каналов и уменьшению протонной проводимости.

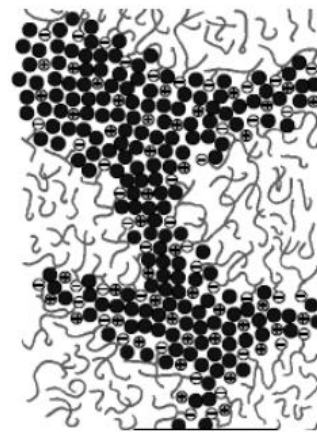


Рисунок 5. Канальная модель структуры мембраны «Нафион» [7].

Данные мембраны хорошо работают в области температур 60 – 90 °C, при температурах выше проявляются следующие недостатки:

- низкая протонная проводимость при низком содержании воды;
- низкая механическая прочность;
- высокая спиртопроницаемость.

Основным недостатком полимерных сульфокислотных мембран является то, что протонная проводимость существенно зависит от степени увлажнения мембраны (сухая мембрана не проводит протоны, поскольку сульфогруппы не диссоциированы). Это требует введения дополнительных устройств специального контроля баланса воды в мембранном электрическом блоке, что увеличивает себестоимость электрохимических генераторов. Этот факт очень существенен, учитывая то, что получение самих мембран крайне трудоемко, стоимость качественного продукта велика [3, 7].

Автором работы [8] предложены следующие методы увеличения протонной проводимости мембраны типа «Нафион».

Литье из жидкой фазы с получением композиционной мембраны, его сущность заключается в том, что мембрана пропитывается органическими или неорганическими водо- и кислотонерастворимыми соединениями, которые удерживают воду при высоких температурах, а их гидраты обладают достаточной протонной проводимостью. К данным соединениям относятся водонерастворимые золи оксидов титана, гетерополикислоты, содержащие молибден.

Метод пропитки заключается в насыщении мембраны необходимыми компонентами, которые в ее порах образуют нерастворимые золи, прочно связанные с полимером. Для этого необходимо создать условия равномерной и быстрой диффузии добавок внутри мембраны.

### 3. Фосфорнокислый электролит на основе ПБИ

Альтернативой «Нафiona» может послужить другая, также доступная система, которую можно использовать при температурах до 200 °C на основе полибензимидазола (ПБИ) – наиболее широко используемый в качестве полимерных матриц для ФК материал – представляет собой большой класс гетероциклических полимеров, характеризующихся содержанием в структуре молекулы бензимидазольного звена (рис. 6), допированного фосфорной кислотой (рис 6.).

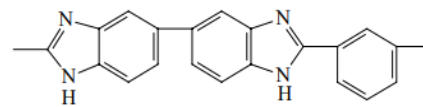


Рисунок 6. Структурная формула матриц – сепараторов фосфорнокислотных электролитов.

Удержание фосфорной кислоты в матрице обеспечивается прочным связыванием части молекул фосфорной кислоты с полибензимидазольными группами, обладающими свойствами оснований. Остальные молекулы фосфорной кислоты удерживаются в матрице благодаря межмолекулярной ассоциации.

Транспорт протонов обеспечивают молекулы фосфорной кислоты, при этом сам полимер, если и участвует в протонном транспорте, то в несопоставимо меньшей степени, поэтому такие материалы, возможно, не в полной мере оправданно называть полимерными электролитами.

Существенным преимуществом данного вида мембран является их высокая протонная проводимость в отсутствие увлажнения и высокая термостабильность (рис. 5).

Основной проблемой мембраны ПБИ является то, что при контакте с жидкой водой разрушается кислотно – основной комплекс, это приводит к закупорке газовых пор, метод решения данного вопроса подробнее представлен в работе [7].

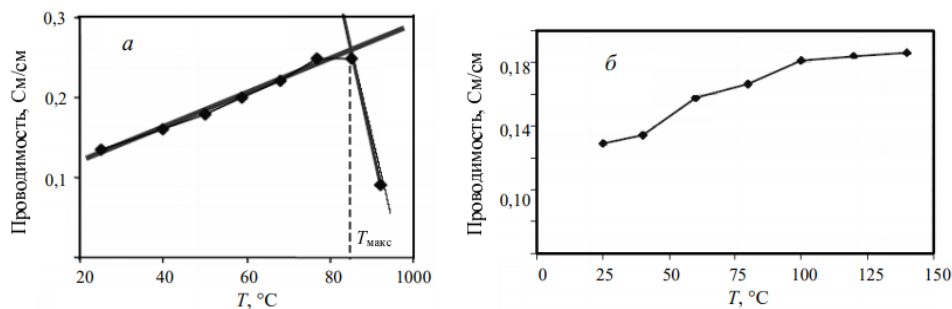


Рисунок 7. Зависимость протонной проводимости мембран «Нафion -117» (слева) и на основе ПБИ (справа) от температуры [5].

Стоит отметить, что кроме полибензимидазолов в качестве матриц для фосфорной кислоты могут быть использованы и иные гетероциклические азотосодержащие соединения, например, пиридин. Некоторые из альтернативных материалов характеризуются термической и окислительной стабильностью.

Кроме того, существуют и другие способы комбинирования сепарирующие матрицы и включенного электролита

### 4. Материалы на основе наноструктурированных оксидов

Ключевым элементом планарных МЭБ ТОТЭ с поддерживающим электролитом является мембрана анионного проводника, эффективно улучшить характеристики которой возможно с помощью использования многослойных структур (рис8), метод получения которой описан в работе [9].

Получение керамических мембран с тремя слоями позволяет решить проблему противоречия следующих условий оптимизации: уменьшение толщины мембраны приводит к снижению потерь на

протекание ионного тока, а при повышении – улучшаются ее механические характеристики и общая надежность системы.

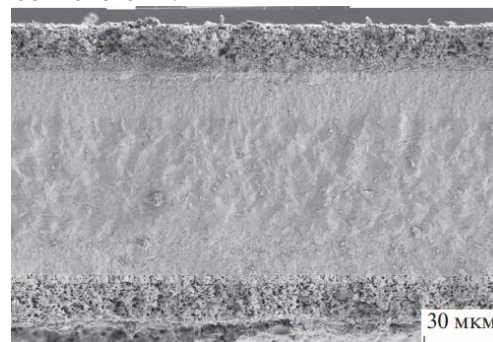


Рисунок 8. Изображение поперечного сечения трехслойной керамической мембраны [9].

Подобное решение вопроса встречается в работе [10], где мембрана состоит из двух внешних слоев, которые имеют состав на основе оксида циркония

6ScSZ, а внутренний слой состоит из оксида циркония 10Sc1YSZ.

Схема мембраны твердого электролита показана на рис. 9. Внутренний слой (1) формируется из материала с проводимостью по анионам, обладающего высоким значением анионной проводимости. Данный слой является газоплотным. Внешние слои (2) изготавливаются из материала с проводимостью по анионам, обладающего достаточной анионной проводимостью.

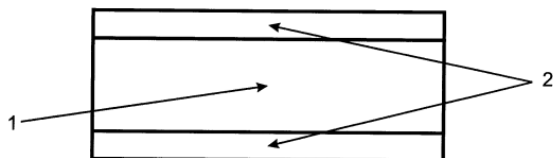


Рисунок 9. Схема мембраны твердого электролита [10].

### Заключение

В заключение стоит сказать, исходя из информации, представленной в изученной литературе – основные функциональные характеристики мембран,

### Литература:

1. Добровольский Ю.А., Волков Е.В., Писарева А.В., Федотов Ю.А., Лихачев Д. Ю., Русанов А.Л. Протонообменные мембраны для водородно – воздушных топливных элементов/Рос. хим. об-ва Д.И. Менделеева, 2006 год, стр. 95-104.
2. Галлямов М.О., Хохлов А.Р. Топливные элементы с полимерно мембраной: материалы к курсу по основам топливных элементов. – М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.
3. Радченко С.А., Сергеев А.Н. Теплотехника и энергетические машины: учебное пособие. – Тула: Изд-во ТулГУ. – 630 с.
4. Пачурин Г.В., Соснина Е.Н., Маслеева ОВ, Крюков Е.В. Экологическая оценка возобновляемых источников энергии: Учебное пособие/Под общ. ред. Г.В. Пачурина. – СПб.: Издательство «Лань», 2017.-236 с.
5. Тарасевич П.В., Капустина Н.А., Тарасевич М.Р. Электродокатализаторы и мембрана для прямого этанольно – кислородного топливного элемента со щелочным электролитом. / Электрохимия. 2010. Т.46. №5. С. 574 - 584.
6. Мазин П.В., Капустина Н.А., Тарасевич М.Р. Топливный элемент с прямым окислением этанола с анионообменной мембранной и щелочным электролитом. / Электрохимия. 2011. Т.47. №3. С. 295-302.
7. Арзуманян Н., Данелян А., Саргсян А., Карманян Г., Мнацаканян Р. Улучшение протонной проводимости мембран для топливных элементов с полимерными электролитами. / Электрохимия. 2006. Т.42 №4. С. 458-460.
8. Мошников В.А. Таиров Ю.М., Хамова Т.В., Шилова О.А. Золь-гель технология микро - и нанокомпозигов. – СПб.: Издательство «Лань», 2013.- 304 с.
9. Агаркова Е.А., Агарков Д.А., Бурмитров И.Н. Задорожная О.Ю., Яковленко Д.В., Непочатов Ю.К., Бредихин С.И. Трехслойные мембраны планарных твердооксидных топливных элементов электролит – поддерживающей конструкции: Характеристики и применение. / Электрохимия. 2020. Т.56 №2. с. 141-148.
10. Агарков Д.А., Бредихин С.И., Бурмитров И.Н., Курицына И.Е., Непочатов Ю.К., Тиунова О.В. Мембрана твердого электролита для твердооксидных топливных элементов. / Патент.10.04.2016.

сделан вывод о том, что их необходимо оптимизировать в комплексе, а не независимо друг от друга, поскольку они взаимосвязаны.

Увеличение механической стабильности мембраны вызывает снижение ее проницаемости по отношению к реагентам, что следует учитывать при оптимизации процессов получения электричества с помощью топливных элементов.

Кроме того, важной характеристикой эксплуатации того или иного вида мембран в качестве твердого электролита является температура проведения процесса, от которой зависит протонная проницаемость и механическая прочность полимера, что является важной эксплуатационной характеристикой процесса.

Основная роль мембраны в топливных элементах заключается в том, чтобы стабильно и стационарно переносить, по возможности, большие в единицу времени количества протонов с их источника (анода) на их поглотитель (катод).