



усиливает гидролиз, а увеличение концентрации раствора его ослабляет.

Таким образом, исследования взаимодействия муравьиной кислоты с нитрит-ионами на поверхности металлического и полупроводникового катализаторов в принципе подтвердили предложенные ранее механизмы совместной адсорбции смеси газов $\text{CO} + \text{NO}$, $\text{CO} + \text{NO}_2$, $\text{NO} + \text{H}_2$ с участием промежуточных ком-

плексов $\text{Me}-\text{NO}$, $\text{Me}-\text{NO}_2$, $\text{Me}-\text{NCO}$ и частиц (HNO), (NH), O^\cdot . В частности, образование в растворе ионов аммония обуславливает появление на поверхности катализатора адсорбированных нитроксила (HNO), имида (NH), NO , NO_2 . Конечные продукты реакции (N_2 и H_2O), возможно, появляются в последней стадии из (NH) и (HNO).

Библиографический список

1. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: Высш. школа, 1991. 318 с.

2. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы: монография. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2004. 272 с.

УДК 544.6018.47-036.5**ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ****Н.С. Шаглаева¹, В.В. Баяндин², Н.Н. Ушакова³**

Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

Проанализировано современное состояние исследований в области получения полимерных перфторированных сульфосодержащих мембран для топливных элементов. Основное внимание уделено методам их синтеза, физико-химическим характеристикам и особенностям структуры фторированных полимеров.

Ил. 1. Табл. 2. Библиогр. 14 назв.

Ключевые слова: протонпроводящая мембрана; Nafion; перфторированные полимеры; проводимость.

POLYMER PROTON-CONDUCTING MEMBRANES FOR FUEL CELLS**N.S. Shaglaeva, V.V. Bayandin, N.N. Ushakova**

National Research Irkutsk State Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074.

The article analyzes current state of researches in the field of production of polymeric perfluorinated sulfo-containing membranes for fuel cells. The focus is on the methods of their synthesis, physico-chemical characteristics and structural features of fluorinated polymers.

1 figure. 2 tables. 14 sources.

Key words: proton-conducting membrane; Nafion; perfluorinated polymers; conductivity.

Возникновение и быстрое развитие исследований по созданию, изучению и применению ионообменных материалов неразрывно связано с их использованием в различных областях жизнедеятельности человека. Ионообменные материалы применяют в качестве сепараторов, избирательно пропускающих ионы, для опреснения солёных и очистки промышленных (сточных) вод (электролиз, обратный осмос), для удаления коллоидных растворов суспензий, в сенсорных устройствах. Ионообменные материалы находят применение в качестве катализаторов в химической промышленности, в пищевой промышленности для очистки электродиализом соков, сывороток, молока, сиропа, направленного изменения содержания минеральных веществ и кислотности вин. Также известно их использование в медицине – в аппаратах типа «искусственная почка».

Одним из активно развиваемых в последние годы направлений стало конструирование топливных элементов. Использование ионообменных мембран позволяет создать малогабаритные, экономичные, надёжные и, главное, экологически чистые автономные источники электрической энергии.

Прогресс в создании ионообменных мембранных материалов и их применение в различных областях науки, техники невозможен без разработки новых фундаментальных подходов, основанных на использовании ранее известных и неизвестных материалов в химических процессах. Несмотря на высокую интенсивность исследовательских, опытно-конструкторских работ в области ионообменных мембран их массовое производство и потребление в России по-прежнему сдерживается из-за отсутствия полимерных материалов, удовлетворяющих основ-

¹Шаглаева Нина Савельевна, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии, тел.: (3952) 405426, e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

Shaglaeva Nina, Doctor of Chemistry, Professor of the Department of Chemical Engineering, tel.: (3952) 405426, e-mail: ShaglaevaNS@yandex.ru

²Баяндин Виктор Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии, тел.: (3952) 405426. Bayandin Victor, Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering, tel. (3952) 405426.

³Ушакова Нина Ивановна, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии, тел.: (3952) 405426.

Ushakova Nina, Candidate of Chemistry, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering, tel.: (3952) 405426.



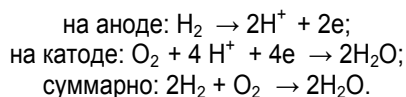
ным требованиям:

- высокие транспортные свойства;
- достаточная механическая, химическая и электрохимическая стойкость мембраны в сильноокислых и щелочных растворах;
- приемлемая цена.

На сегодняшний день наилучшие транспортные свойства достигнуты у перфторированных сульфокислотных мембран типа «Nafion», исходно разработанных для проведения электрохимических процессов (электролиз растворов NaCl). В настоящее время они и их российский аналог – мембраны МФ-4СК производства ОАО «Пластполимер» (г. Санкт-Петербург), широко используются для конструирования топливных элементов. Однако высокая стоимость данного типа мембран существенно ограничивает их применение в топливных элементах и практически сводит на нет возможность их использования в электрохимических процессах разделения и очистки, где требуются блоки из большого числа мембран.

Мембранно-электродные блоки топливных элементов. Топливные элементы являются устройствами, способными осуществлять прямое (и непрерывное) преобразование химической энергии в электрическую. Коэффициент полезного действия таких устройств существенно выше, чем двигателей внутреннего сгорания [1, 2]. Такие электрохимические устройства являются наиболее перспективными и экологически приемлемыми источниками электрической энергии ближайшего будущего [3–6].

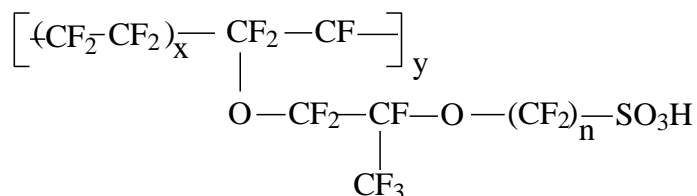
Ячейка твёрдополимерного топливного элемента состоит из полимерной мембраны, на одну сторону которой нанесён катодный, а на другую анодный катализаторы. Каждый электрод представляет собой угольную пластину с нанесённым катализатором – платиной или сплавом на его основе. На каждый из электродов отдельно подводятся окислитель (кислород или воздух) и восстановитель (обычно водород). На электродах протекают следующие электрохимические реакции:



В результате протекания этих процессов на аноде генерируется отрицательный, а на катоде – положительный заряд с разностью потенциалов порядка 1В на единичный мембранно-электродный блок. Последние в ряде случаев объединяются в компактные батареи, предназначенные для производства электрической энергии.

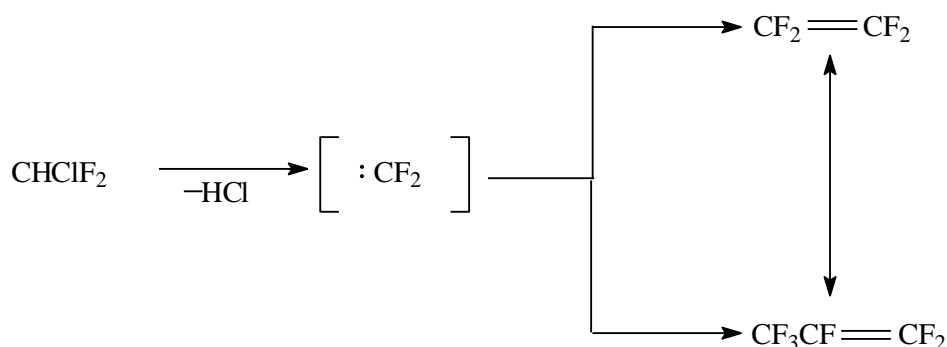
«Сердцем» любого мембранно-электродного блока твёрдополимерного топливного элемента является протонпроводящая мембрана, которая представляет собой плёнку из полимера с гидрофобной основой (алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты) и кислотными группами (сульфо-, реже -остатки фосфорной кислоты) в боковых цепях. Вода при контакте с полимером группируется вблизи кислотных групп $-\text{XO}_n\text{H}$, образуя наноразмерный гидратный кластер. За счёт диссоциации групп $-\text{XO}_n\text{H}$ в этой области формируются различные гидратированные формы подвижного протона, поэтому гидрофильная часть обеспечивает эффективный протонный транспорт, а гидрофобная часть стабилизирует морфологию мембран и обеспечивает механическую прочность. Основной функцией протонпроводящей мембраны является перенос в катодную область протона, образовавшегося в результате ионизации водорода на аноде. Кроме того, протонпроводящая мембрана выполняет роль газоразделителя: она отсекает анодную сторону мембранно-электролитного блока от катодной при пропускании газов.

Перфторированные мембраны. На сегодняшний день наилучшими свойствами обладают перфторированные мембраны на основе тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера общей формулы



Исходными мономерами для получения полимерной основы перфторированных мембран являются тетрафторэтилен и перфторированные сульфосодержащие мономеры.

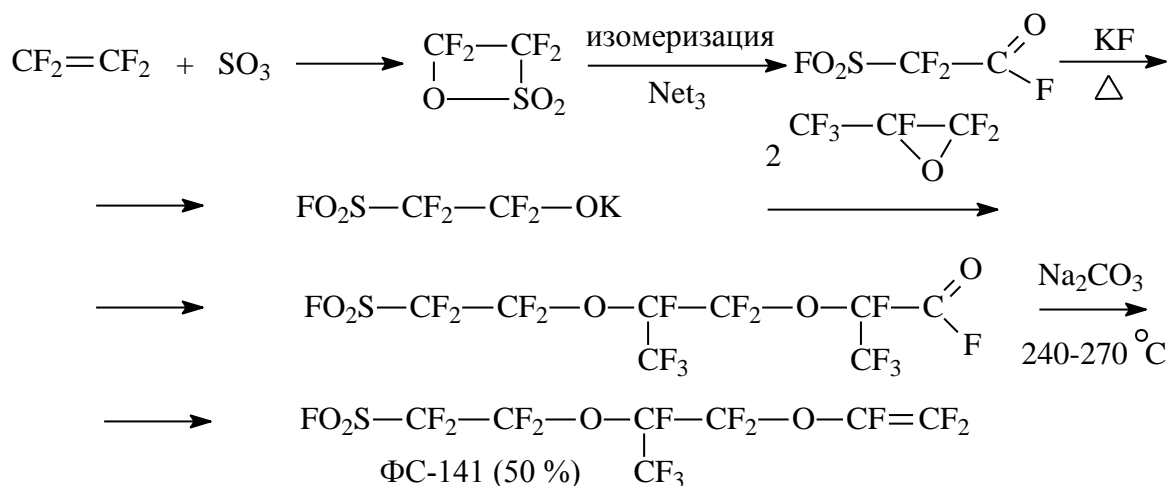
Синтез тетрафторэтилена. Известен способ получения тетрафторэтилена, включающий пиролиз дифторхлорметана, отмывку продуктов пиролиза от кислых примесей, компримирование и выделение целевого продукта ректификацией [7]. Данный способ характеризуется образованием большого количества побочных продуктов и низким выходом перфторэтилена:



Из побочных продуктов, образующихся в процессе пиролиза, выделяют ценный фторолефин – гексафторпропилен, являющийся сомономером для производства полимеров, олигомеров, теломеров.

Известен более экономичный способ получения тетрафторэтилена, который включает пиролиз дифторхлорметана в присутствии водяного пара и добавки 1,1,2-тетрафтор-хлорэтана и октафторциклобутана в виде азеотропной смеси в количестве 2–15 мас. % по отношению к дифторхлорметану, закалку продуктов пиролиза, отделение побочного хлористого водорода с получением соляной кислоты, нейтрализацию, сушку, компримирование, конденсацию продуктов пиролиза и двухстадийную ректификацию с выделением целевого продукта, а также ректификационное выделение фракции дифторхлорметана в виде азеотропной смеси с гексафторпропиленом, которую разделяют путём абсорбции водой, и ректификационное выделение из кубовой фракции азеотропной смеси октафторциклобутана и тетрафторхлорэтана, которую возвращают на стадию пиролиза дифторхлорметана. По этому способу выход целевого продукта – количественный. Кроме того, из побочных продуктов, образующихся в процессе пиролиза, выделяют также гексафторпропилен, являющийся сомономером для ряда фторполимеров и фторкаучуков. Благодаря возврату азеотропной смеси октафторциклобутана с тетрафторхлорэтаном существенно уменьшается количество не утилизируемых кубовых остатков.

Синтез перфторированного сульфосодержащего мономера. Получение перфторированных сульфосодержащих мономеров, как правило, состоит из нескольких последовательных реакций. Например, синтез перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида (ФС-141) является пятистадийным [8]:



Как видно из вышеприведённой схемы, способ получения перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида довольно трудоёмкий; выход продуктов реакции не на всех стадиях процесса количественный.

Реакционная способность тетрафторэтилена и перфторированных сульфосодержащих мономеров в радикальной сополимеризации. Реакционная способность винильных мономеров в сополимеризации оценивается по значениям констант сополимеризации. Для этого находят зависимость состава исходной смеси от состава сополимера и на основании найденной зависимости вычисляют константы сополимеризации по уравнению:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_{01}]r_1^{\text{эф}}[M_{01}] + [M_{02}]}{[M_{02}]r_2^{\text{эф}}[M_{02}] + [M_{01}]},$$



где $r_1^{эф}$ и $r_2^{эф}$ – эффективные константы сополимеризации; $[m_1]/[m_2]$ – отношение концентраций мономерных звеньев M_1 и M_2 , вошедших в сополимер; M_{01} и M_{02} – суммарные концентрации мономеров M_1 и M_2 .

В этой связи проведён анализ известных в литературе констант сополимеризации для тетрафторэтилена и перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида.

Авторами работы [9] проведена оценка реакционной способности тетрафторэтилена при совместной реакции с этиленом, изобутиленом и хлорфторэтиленом. Найденные значения констант сополимеризации приведены в табл. 1. Сравнение констант сополимеризации в системах *тетрафторэтилен – этилен* и *тетрафторэтилен – хлортрифторэтилен* позволяет сделать следующее заключение: введение электроноакцепторных заместителей в молекулу этилена приводит к некоторому понижению констант сополимеризации тетрафторэтилена. В то же время константа сополимеризации тетрафторэтилена при совместной реакции с изобутиленом значительно меньше, чем для систем тетрафторэтилен с этиленом или хлортрифторэтиленом. Обнаруженная зависимость может быть объяснена стерическими факторами. Неидентичность условий проведения сополимеризации не позволяет более детально проанализировать реакционную активность тетрафторэтилена в реакции с виниловыми мономерами различной структуры, так как процесс радикальной сополимеризации проводился при разных температурах. Связь между структурой мономера и его реакционной способностью в реакциях со свободными радикалами определяется резонансными, полярными и стерическими факторами.

Таблица 1

Константы сополимеризации тетрафторэтилена (M_1) с виниловыми мономерами (M_2)

M_1	r_1	M_2	r_2	Условия реакции
Тetraфторэтилен	0,85	Этилен	0,15	80°C
Тetraфторэтилен	< 0,3	Изобутилен	0	80°C
Тetraфторэтилен	1,0	Хлортрифторэтилен	1,0	60°C

Известно, что схема Q – e является попыткой количественной оценки роли резонансного и полярного факторов. Q – параметр, соответствующий энергии сопряжения в радикале, а e – величина, учитывающая поляризацию реагирующих мономеров. Найденные литературные значения Q и e для вышеуказанных мономеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Оценка реакционной способности тетрафторэтилена в рамках схемы Q и e

Мономер	Q	e
Тetraфторэтилен	0,049	1,22
Хлортрифторэтилен	0,020	1,48
Этилен	0,015	- 0,20
Изобутилен	0,033	- 0,96

Из данных табл. 2 следует, что тетрафторэтилен и хлортрифторэтилен обладают электроноакцепторным характером ($e > 0$), а этилен и изобутилен являются электронодонорными мономерами. При сравнении значений Q для сомономеров тетрафторэтилена прослеживается следующая закономерность: по мере повышения значений Q от 0,015 до 0,033 величины констант сополимеризации тетрафторэтилена уменьшаются от 1,0 до 0,3.

В литературе имеется лишь одна работа [9], в которой определены константы сополимеризации для системы *тетрафторэтилен – перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонил-фторид*:

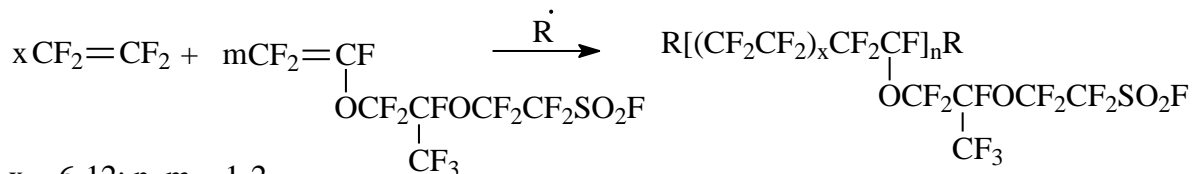
$r_1 = 9,0$ – для тетрафторэтилена;

$r_2 = 0,04$ – для перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида.

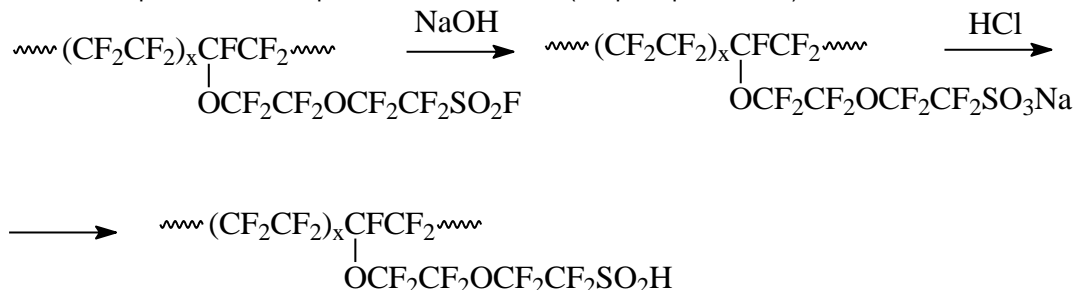
Величина $1/r_2$, равная 25, показывает активность перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторида при взаимодействии с радикалом тетрафторэтилена. Из значений этой величины следует, что перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторид активнее реагирует с «чужими» радикалами, чем со «своими».

При очень низкой активности одного мономера по сравнению с другим сомономером, как правило, в реакцию сополимеризации на начальной стадии вводят рассчитанное количество неактивного мономера, а реакционно-способный мономер дозируют по мере его расходования.

Известен способ получения сополимера тетрафторэтилена с перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонилфторидом при иницировании пероксидами в среде перфтор(диметилциклобутана) при температуре 40–50°C. Давление в реакторе поддерживалось постоянным до 20 атм за счёт подпитки тетрафторэтилена в ходе процесса полимеризации [10]. Основным недостатком этого способа является высокая цена и труднорастворимость растворителя, поскольку в России он не производится. Кроме того, содержание фторуглеродного винилового эфира в полученном сополимере колеблется от 0,2 до 5 мол. %. В патенте РФ [11] описан способ повышения содержания перфтор(3,6-диокса-4-метилокт-7-ен)сульфонил-фторидных звеньев в сополимере до 12 мол. %. Данный процесс можно представить следующей схемой:



Синтезированные сополимеры представляют собой твёрдые порошки белого цвета. В большинстве случаев сначала из синтезированных сополимеров получали мембраны экструзионной переработкой сополимера, а затем подвергали гидролизу в щелочной среде с образованием соли сульфокислоты: для её перевода в сульфокислоту необходимо обрабатывать неорганической кислотой (например, соляной):



Моностадийный процесс получения полиперфторированных сополимеров и дороговизна используемых соединений приводит к высокой стоимости мембран.

Механизм протонной проводимости перфторированных мембран. Большой вклад в понимание механизма протонной проводимости внёс Гирке, впервые предложивший кластерную модель для описания структуры перфторированных мембран [12]. В обзоре [13] кластерная модель подробно обсуждена на примере мембраны «Nafion» и её российского аналога МФ-4СК.

Методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов установлено, что перенос протонов в мембране «Nafion» осуществляется по каналам, возникшим в результате фазового разделения между гидрофобной полимерной цепью и связанными с ней гидрофильными сульфокислотными группами, которые объединены в небольшие кластеры. При этом пространство этих каналов должно быть заполнено либо водой, либо молекулами воды, связанными с кислотными группами. Каналы соединяют между собой возникшие кластеры. На рис. 1 приведена схема строения мембраны «Nafion».

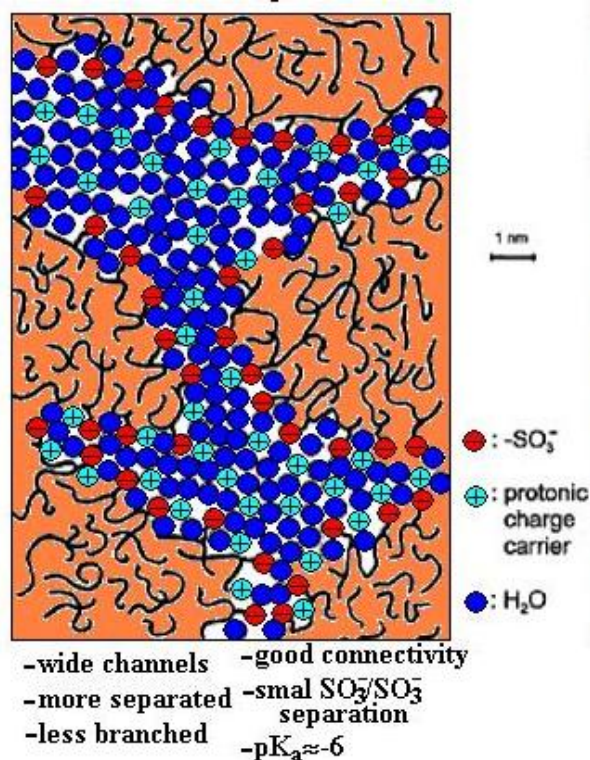


Схема строения мембраны Nafion



Мембрана «Nafion» состоит из сети взаимосвязанных кластеров размером ~3 нм, представляющих обратные мицеллы, активность которых в процессах протонной проводимости может быть неоднородной. Перфторированные сульфосодержащие мембраны обладают высокой протонной проводимостью (10^{-2} – 10^{-1} См/см), хорошими термическими, химическими и механическими свойствами. Однако они имеют и свои недостатки: низкую ионную проводимость при пониженной влажности и высоких температурах (выше 80°C), склонность к деструкции при повышенных температурах.

Отечественная мембрана МФ-4СК, имея такой же состав сополимера, что «Nafion», уступает ей по проводимости, так как в МФ-4СК заметен вклад более крупных пор и не все поры соединены каналами. Такое заключение было сделано по данным насыщения D_2O : за 2,5 ч в Nafion входит 17,2 % D_2O , в то время как в МФ-4СК только 12,3%. Это означает, что часть пор в МФ-4СК не соединены каналами, из-за чего часть пор не заполняется и, соответственно, не даёт вклада в проводимость.

Другая модель строения перфторированных мембран предложена А.Н. Озериним с соавторами [14]. На основании результатов малоуглового рассеяния рентгеновских лучей авторы этой работы предположили, что перфторированные мембраны имеют гребнеобразную форму, и не наблюдается полного «фазового разделения» гидрофобных полимерных цепей и гидрофильных сульфокислотных фрагментов, а имеется слой, состоящий из смеси этих «фаз». Основа гребнеобразных слоёв образована перфторированными цепочками, а сульфокислотные группы находятся в межслоевом пространстве. В настоящее время эта модель широко используется для описания структуры перфторированных мембран.

Таким образом, анализ исследований по разработке полимерных протонпроводящих мембран позволяет заключить, что на сегодняшний день наилучшие транспортные свойства достигнуты для перфторированных сульфокислотных мембран типа «Nafion».

Аналитический обзор подготовлен при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (Госконтракт № 16.740.11.0504).

Библиографический список

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 9. С. 1027-1045.
2. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. Топливные элементы. М.: Наука, 1964. 140 с.
3. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионнообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. С. 33-53.
4. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 2. С. 117-134.
5. Haufe S., Stimming U. Proton conducting membranes based on electrolyte filled microporous // J. Membr. Sci. 2001. V. 85. № 1. P. 95-103.
6. Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B. Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells 110-160°C // J. Membr. Sci. 2001. V. 85. № 1. P. 73-81.
7. Рахимов А.И. Химия и технология фторорганических соединений, М., 1986. — 272 с.
8. Patent 3282875 USA, US Classification 260-29.6. Fluorocarbon vinyl esters Polymers / Connolly D.J., Gresham W.F.; Publication date 01.11.1966.
9. Одинокоев А.С., Базанова О.С., Соколов Л.Ф., Барабанов В.Г., Тимофеев С.В. Кинетика сополимеризации тетрафторэтилена с перфтор(3,6-диокса-4-4-метил-7-октен)сульфонилфторидом // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 113-116.
10. Тихонов Е.Н. Способ получения фторуглеводных полимеров с функциональным сульфониолфторидными группами: пат. № 2138515 Рос. Федерация, МПК С08F214/26, С08J5/22. № 97121700/04; заявитель патентообладатель Горбатенко Игорь Викторович; заявл. 17.12.1977; опубл. 27.09.1999.
11. Базанова О.С., Одинокоев А.С., Соколов Л.Ф., Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Лютикова Е.К. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами: пат. № 2412208 Рос. Федерация, МПК С08F214/00, С08F2/04, С08F2/06. № 2009126836/04; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия»; заявл. 13.07.2009; опубл. 20.02.2011 г.
12. Hsu W.Y., Gierke T.J. Ion transport and clustering in nition perfluorinated membranes // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. P. 307-326.
13. Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 11. С. 1094–1111.
14. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах высокомолек. соединения. 2006. Т. 48. № 8. С. 1531-1544.