

УДК 547.569:546.287:547.326

## Радиационно-привитые полимерные мембраны для топливных элементов

© А.П. Белькович

*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Российская Федерация*

**Аннотация.** В многочисленном количестве различных источников электрической энергии, существующих в нашем мире, все больше внимания уделяется их экологически чистым видам. Среди них большое распространение получили топливные элементы (ТЭ) с ионообменной мембраной в роли электролита. Основными преимуществами ТЭ являются высокий КПД (~80 %) и отсутствие выбросов вредных веществ. Ионообменная мембрана – это главный элемент в составе ТЭ. Она отвечает за эффективность его работы. За время развития мембранных технологий были синтезированы мембраны разного состава. Для хорошей производительности мембрана должна обладать рядом необходимых физических и химических свойств, поддерживающих её работу в определённых условиях. Большое внимание исследователей в данной области уделяется модификации уже существующих мембран. Например, повышенная термическая стабильность требуется для работы мембран в условиях повышенных температур. Главной характеристикой мембран является их ионная проводимость. Чем больше это значение, тем эффективнее работает ТЭ. Этот параметр можно также увеличить путём модификаций. Одним из перспективных направлений в данной области является радиационная прививка полимерных мембран. Полимеру можно привить различные мономеры в процессе радиационного облучения. Эти мономеры способны дополнить исходное вещество необходимыми свойствами, такими как, например, повышенная проводимость или химическая устойчивость. Особый интерес вызывает возможность многочисленного комбинирования исходных полимеров и мономеров. Учёные уже смогли добиться необходимых результатов, используя данный метод.

**Ключевые слова:** полимер, ионообменная мембрана, топливный элемент, радиационная прививка, мономер, электромагнитное излучение

## Radiation-Grafted Polymer Membranes for Fuel Cells

© Anastasia P. Belkovich

*Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russian Federation*

**Abstract.** In the many different sources of electric energy existing in our world, more and more attention is paid to their environmentally friendly species. Among them, fuel cells (FCs) with an ion-exchange membrane as an electrolyte are widely used. The main advantages of FCs are high efficiency (~80 %) and the absence of emissions of harmful substances. The ion exchange membrane is the main element in the composition of the fuel cell. Membrane is responsible for the effectiveness of its work. During the development of membrane technologies, membranes of different compositions were synthesized. For good performance, the membrane must have a number of necessary physical and chemical properties that support its operation in certain conditions. Much attention of researchers in this field is given to the modification of existing membranes. For example, increased thermal stability is required for membranes to operate at elevated temperatures. The main characteristic of membranes is their ionic conductivity. The larger this value, the more efficient the fuel cell is. This parameter can also be increased by modifications. One of the promising areas in this field is the radiation grafting of polymer membranes. The polymer can be grafted with various monomers in the process of radiation exposure. These monomers are able to supplement the starting material with necessary properties, such as, for example, increased conductivity or chemical resistance. Of particular interest is the possibility of numerous combinations of the starting polymers and monomers. Scientists have already been able to achieve the necessary results using this method.

**Keywords:** polymer, ion-exchange membrane, fuel cell, radiation grafting, monomer, electromagnetic radiation

Мембрана топливного элемента является вспомогательной структурой, расположенной между электродами. Она осуществляет транспорт протонов от анода к

катоде через свою матрицу. Чтобы мембрана показывала необходимую эффективность работы, она должна обладать хорошей механической прочностью, термической и хи-

мической стабильностью, иметь высокие показатели протонной проводимости ( $>10^{-2}$  См·см<sup>-1</sup>) [1]. В настоящее время, чаще всего в топливных элементах с ионообменной мембраной, используются такие перфторированные мембраны, как Nafion (DuPont, США), Flemion (Asahi Glass, Япония) и Aciplex (Asahi Kasei, Япония), из-за их высоких показателей проводимости и химической устойчивости [2]. Несмотря на это, данные образцы не являются абсолютно идеальными для работы в различных условиях и не готовы к массовому потреблению. Так, например, мембраны Nafion имеют ряд ограничений для поддержания высокого уровня проводимости:

- показатель влажности должен быть равен 100 %. При понижении параметра влажности наблюдается уменьшение проводимости, вызванное потерей механической прочности;

- температура не должна превышать 80 °С. При увеличении температуры начинается испарение воды с поверхности мембраны, снижающее показатель влажности [3].

К тому же образцы имеют высокую стоимость (~500 \$/м<sup>2</sup> – Nafion) [4]. Следовательно, поиск новых недорогих материалов, обладающих необходимыми характеристиками, становится наиболее существенной областью исследования ионообменных мембран для топливных элементов.

Помимо изобретения новых видов мембран, модификация уже существующих составов может также положительно повлиять на их свойства. Это обеспечит их применение в условиях разных сред и температур при сохранении или увеличении значений проводимости. Наиболее частая модификация мембран – сульфонирование полимерных пленок на основе полиэфирэфиркетона и полисульфона [5]. Перспективным направлением является радиационная прививка протонообменных мембран [6].

Создание мембраны требует активации всего ее объема. Поэтому необходимым является использование высокого уровня радиации, которая может проникать и вызывать ионизацию полимерной матрицы. Природа излучения оказывает существенное влияние на физические и химические свойства получаемых мембран. По своей природе излучение может быть электромагнитным (рентгеновские и гамма-лучи) или представлять собой заряженные частицы (электроны и бета-частицы) [4]. Наиболее универсаль-

ным источником гамма-излучения является  $Co_{60}$ , который имеет период полураспада, равный ~5,3 годам, и испускает излучение ~1,25 МэВ [7]. Степень облучения мембраны радиацией выражается в виде поглощенной дозы. Поглощенная доза излучения определяется как количество энергии, переданное веществу. Полимеризация мембран с использованием высокоэнергетического излучения является эффективным методом их модификации.

Радиационно-индуцированная прививка – процесс, при котором в изначально уже существующем полимере создается активный участок. Этот участок обычно представляет собой свободный радикал, где полимерная цепь ведет себя как макрорадикал. Впоследствии это может инициировать полимеризацию мономера, приводя к образованию привитой сополимерной структуры [8]. Её главная цепь представлена модифицируемым полимером, а боковые цепи сформированы из мономеров (схема) [9]. Этот метод способен осуществлять полимеризацию мономеров, которые трудно полимеризовать традиционными методами без получения остатков инициаторов и катализаторов процесса. Также подобную полимеризацию можно проводить при низких температурах, в отличие от стандартных подходов. Данный вид мембран является уникальным классом, поскольку полимеры можно модифицировать различными мономерами. Чаще всего частично фторированные и перфторированные мембраны берут в качестве главного исходного полимера. В роли мономеров выступают виниловые и акриловые мономеры. Нередко в качестве мономеров применяются стирол и его производные, так как их можно дополнительно легко модифицировать путем введения добавочных функциональных возможностей [10].

В исследовании [11] была получена мембрана для работы в условиях повышенных температур (схема). Она была синтезирована путём радиационно-индуцированной сополимеризации 1-винилмидазола (1-ВИМ) и 1-винил-2-кетопирролидина (ВКП) на полиэтилен-альфа-тетрафторэтилен (ПЭТФЭ). Процедура включала три этапа:

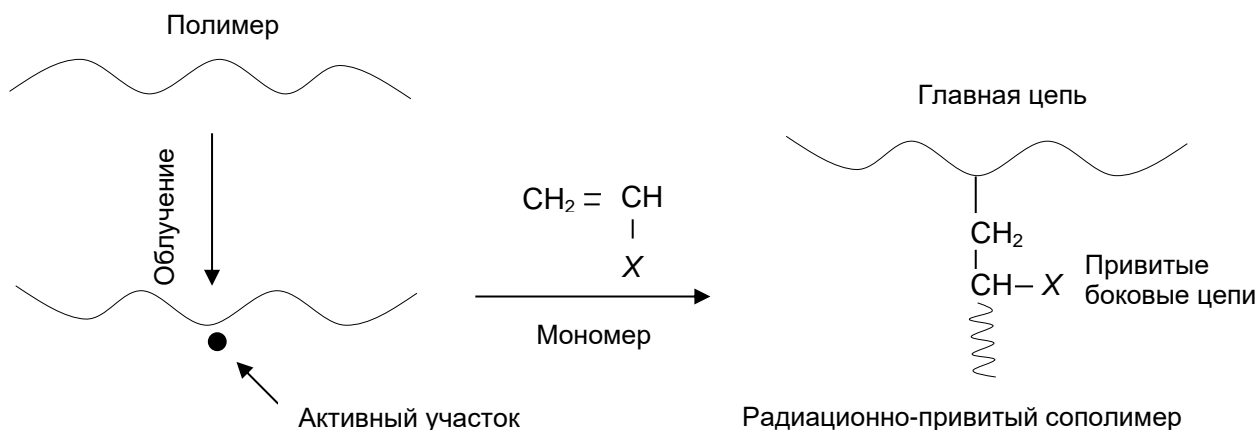
- 1) облучение пленок ПЭТФЭ электронно-лучевым пучком;

- 2) сополимеризация 1-ВИМ и ВКП на предварительно облучённых плёнках ПЭТФЭ;

3) кислотное легирование привитых пленок ПЭТФЭ с помощью фосфорной кислоты.

В результате эксперимента были получены термоустойчивые мембраны. Термостабильность наблюдалась при 120 °С и 0 % влажности. При 200 °С мембраны также остались стабильны, что превосходит физи-

ческие характеристики мембран типа Nafion 117. Значение проводимости достигло  $53 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$  (к примеру, проводимость образца Nafion 117 равна  $50,1 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$  [12]). Тем не менее опыт показал наличие возможности модификации мембран радиационной прививкой для получения новых свойств.



Схема

Исследователями сообщается о создании мембран с повышенным значением проводимости [13]. Образцы были получены путем одностадийной радиационной прививки стиролсульфоната натрия (ССС) к порошкообразному поливинилиденфториду (ПМДФ) с последующим отливанием и выпариванием растворителя. Выпаривание растворителя осуществлялось для обеспечения более плотной структуры, улучшающей механические свойства мембран.

Протонная проводимость данной мембраны составила  $70 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$  при 35%-м значении радиационной прививки мономера. Несомненно, высокая проводимость полученных образцов указывает на огромные возможности метода по модификации мембран с целью получения определенных свойств.

Исследователи сообщают о синтезировании ионообменной мембраны на основе поливинилиденфторида с помощью радиационной прививки мономера этилстиролсульфоната и последующего процесса гидролиза. При уровне радиационной прививки свыше 80 % наблюдается увеличение протонной проводимости ( $58,2 \text{ мСм}\cdot\text{см}^{-1}$ ) в сравнении с образцом Nafion 117 [14].

Одним из направлений модификаций готовых мембран является улучшение их механической прочности. Итогом этого стало создание трехслойной мембраны радиационно-привитой армированным оксидом графена полибензимидазола. Затем мембрана была легирована фосфорной кислотой для улучшения ее температурной устойчивости. Как и ожидалось, полученный образец демонстрирует превосходную механическую прочность (22,7–38,5 Мпа) [15]. Пористая структура улучшила протонную проводимость мембран при температуре 170 °С. Структура мембраны представляет собой «сэндвич». За счет этого происходит препятствование «утечке» фосфорной кислоты и повышение термической устойчивости.

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют, что радиационно-привитые пленки могут быть успешно синтезированы и использованы в качестве полимерных электролитов для топливных элементов. Применение недорогих материалов позволяет синтезировать мембраны, обладающие необходимыми физическими и химическими свойствами. Сам процесс является простым в обращении и позволяет лег-

ко контролировать степень прививки мономеров. Также этот способ даёт возможность

создавать большое количество различных комбинаций полимер-мономерных мембран.

### Библиографический список

- Zhuang Rao, Beibei Tang, Priyi Wu. Proton Conductivity of Proton Exchange Membrane Synergistically Promoted by Different Functionalized Metal–Organic Frameworks // *ACS Applied Materials Interfaces*. 2017. Vol. 9. № 27. P. 22597–22603.
- Peighambaroust S.J., Rowshanzamir S., Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35. № 17. P. 9349–9384. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>
- Hamrock S.J., Yandrasits M.A. Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. 2006. Vol. 46. № 3. P. 219–244. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1080/15583720600796474>
- Selmiye Alkan Gürsel, Lorenz Gubler, Bhuvanesh Gupta, Günther G. Scherer. Radiation Grafted Membranes // *Advances in Polymer Science*. 2008. Vol. 215. № 1. P. 157–217. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. [https://doi.org/10.1007/12\\_2008\\_153](https://doi.org/10.1007/12_2008_153)
- Gautam D., Anjum S., Ikram S. Proton Exchange Membrane (PEM) in Fuel Cells: A Review // *The IUP Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 3. № 1. P. 51–81.
- Gökçe Çelik, Murat Barsbay, Olgun Güven. Towards New Proton Exchange Membrane Materials with Enhanced Performance via RAFT Polymerization // *Polymer Chemistry*. 2016. Vol. 7. № 3. P. 701–714. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1039/C5PY01527H>
- Khadiza Begam, Md. Alamgir Kabir, M. Mahbubur Rahman, Md. Abul Hossain, Mubarak A. Khan. Properties of Proton Exchange Membranes Poly- ethylene Terephthalate (PET) Films Developed by Gamma Radiation Induced Grafting and Sulfonation Technique // *Physics and Materials Chemistry*. 2013. Vol. 1. № 2. P. 13–20. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.12691/pmcs-1-2-2>
- Jun Ma, Jing Peng, Maolin Zhai. Radiation-Grafted Membranes for Applications in Renewable Energy Technology // *Radiation Technology for Advanced Materials*. 2019. P. 207–247. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814017-8.00007-X>
- Willson T.R., Hamerton I., Varcos J.R., Bance-Soualhi R. Radiation-grafted cation-exchange membranes: an initial ex situ feasibility study into their potential use in reverse electrodialysis // *Sustainable Energy and Fuels*. 2019. Vol. 3. № 7. P. 1682–1692. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1039/c8se00579f>
- Bilal Ghafoor, Muhammad Inaam ul Hassan, Tariq Yasin, Saima Shabbir, Syed Wilayat Husain. Synthesis of Cation Exchange Membrane from Polypropylene Fabric using Simultaneous Radiation Grafting // *Journal of Space Technology*. 2017. Vol. 7. № 1. P. 20–25. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ist.edu.pk/downloads/jst/previous-issues/july-2017/synthesis-of-cation-exchange-membrane-from-polypropylene-fabric-using-simultaneous-radiation-grafting-.pdf> (13.01.2020).
- Hamdani Saidi, Habibu Uthman. Phosphoric acid doped polymer electrolyte membrane based on radiation grafted poly(1-vinylimidazole-co-1-vinyl-2-pyrrolidone)-g-poly(ethylene/tetrafluoroethylene) copolymer and investigation of grafting kinetics // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 14. P. 9315–9332. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.187>
- Kangjun Xie, Zhen Dong, Yicheng Wang, Wei Qi, Maolin Zhai, Long Zhao. Facile Preparation of EVOH-Based Amphoteric Ion Exchange Membrane Using Radiation Grafting Technique: A Preliminary Investigation on Its Application for Vanadium Redox Flow Battery // *Radiation Polymers*. 2019. Vol. 11. № 5. P. 843. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.3390/polym11050843>
- Sahl Sadeghi, Laleşikel Şanlı, Enver Güler, Selmiye Alkan Gürsel. Enhancing proton conductivity via sub-micron structures in proton conducting membranes originating from sulfonated PVDF powder by radiation-induced grafting // *Solid State Ionics*. 2018. Vol. 314. P. 66–73. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.11.017>
- Yicheng Wang, Jing Peng, Jiuqiang Li, Maolin Zhai. PVDF based ion exchange membrane prepared by radiation grafting of ethyl styrenesulfonate and sequent hydrolysis // *Radiation Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 130. P. 252–258. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2016.09.009>
- Yangben Cai, Zhouying Yue, Xin Teng, Shiai Xu. Radiation grafting graphene oxide reinforced polybenzimidazole membrane with a sandwich structure for high temperature proton exchange membrane fuel cells in anhydrous atmosphere // *European Polymer Journal*. 2018. Vol. 103. P. 207–213. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020]. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.02.020>
- Haseli Y. Maximum conversion efficiency of hydrogen fuel cells // *International Journal of*

Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43. № 18. P. 9015–9021.

17. Garland N.L., Papageorgopoulos D.C., Stanford J.M. Hydrogen and Fuel Cell Technology: Progress, Challenges, and Future Directions // Energy Procedia. 2012. Vol. 28. P. 2–11.

18. Barbir F., Gomez T. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel

cells // International Journal of Hydrogen Energy. 1997. Vol. 22. № 10–11. P. 1027–1037.

19. Gulber L., Gursel S.A., Scherer G.G. Radiation Grafted Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells // Fuel Cells. 2005. Vol. 5. № 3. P. 317–335. [Электронный ресурс. Дата обращения: 13.01.2020].

<https://doi.org/10.1002/face.200400078>

#### Сведения об авторе / Information about the Author

**Белькович Анастасия Павловна**,  
студентка группы ХТТбп-18-1,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский  
технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83,  
Российская Федерация,  
e-mail: Belkovich-a@mail.ru

**Anastasia P. Belkovich**,  
Student,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074,  
Russian Federation,  
e-mail: Belkovich-a@mail.ru