

Полимерные протонпроводящие мембраны на основе ароматических соединений для топливных элементов

© А.П. Белькович

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

Аннотация. Протонообменные мембраны играют ключевую роль в водородных топливных элементах (ТЭ). Проводя протоны от анода к катоду, они предотвращают прохождение электронов. Высокая протонная проводимость является наиболее важным требованием, так как это способствует повышению производительности и общей эффективности ТЭ. Также важно учитывать показатели прочности и долговечности мембран. Данные характеристики отвечают за работоспособность мембраны в реальных условиях эксплуатации топливного элемента и за срок его службы. Способность ТЭ с мембраной обеспечивать высокую химическую и электрическую эффективность и почти нулевые выбросы по сравнению с преобладающими сегодня технологиями двигателей внутреннего сгорания делает сферу их разработки перспективной по мере ухудшения окружающей экологической ситуации. Существующие современные нафийонные мембраны обладают высокой протонной проводимостью, высокой химической и механической стабильностью, высоким сопротивлением разрыву и низкой газопроницаемостью в условиях эксплуатации топливных элементов. Но наличие таких недостатков, как высокая стоимость и ограниченный температурный диапазон, в котором они могут использоваться (верхний предел – 100 °С, поскольку температура стеклования составляет 120 °С и в условиях повышенных температур происходит испарение воды с поверхности мембраны, что в итоге приводит к снижению протонной проводимости, ускорению окислительного разложения и ухудшению механических свойств), препятствует широкомасштабному внедрению на рынок протонпроводящих мембран для топливных элементов. Разработка альтернативных Нафийону мембран стала наиболее обсуждаемой темой в данной сфере в последние годы. Одним из рассматриваемых вариантов являются полимеры на основе ароматических соединений. В этих мембранах полимерные цепи соединены между собой ароматическими кольцами, наряду с различным количеством эфиров, кетонов, сульфонов, имидов и бензимидазолов в структуре. Результаты исследований демонстрируют большой потенциал данных мембран в качестве проводников благодаря их электрохимической, механической и термической стойкости. Ионообменные мембраны на основе таких полимеров, как полиарилэфиркетоны и полиимиды, не имеют достаточного уровня протонной проводимости и прочности для их свободного применения в ТЭ. Поэтому необходимой является также и разработка соответствующих модификаций, позволяющих компенсировать эти недостатки. В данной статье рассматриваются вопросы, связанные с разработкой различных протонпроводящих мембран на основе ароматических соединений, а также исследования, направленные на разработку модификаций для улучшения их свойств и повышения производительности.

Ключевые слова: полимер, ионообменная мембрана, топливный элемент, Нафийон, ароматические соединения

Polymer Proton-Conducting Membranes Based on Aromatic Compounds for Fuel Cells

© Anastasia P. Belkovich

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

Abstract. Proton exchange membranes play a key role in hydrogen fuel cells (FCs). By conducting protons from the anode to the cathode, they prevent the passage of electrons. High proton conductivity is the most important requirement as it improves the performance and overall efficiency of FCs. It is also important to take into account the strength and durability of the membranes. These characteristics are responsible for the functioning of the membrane in the real conditions of operation of the fuel cell and for its service life. The ability of fuel cells with a membrane to provide high chemical and electrical efficiency and almost zero emissions in comparison with the currently prevailing technologies of internal combustion engines makes the field of their development promising as the environmental situation worsens. Existing modern nafion membranes have high proton conductivity, high chemical and mechanical stability, high rupture strength and low gas permeability under the operating conditions of fuel cells. But the presence of such deficiencies as the high cost and the limited temperature range in which they can be used (the upper limit is 100 degrees Celsius,

since the glass temperature is 120 degrees Celsius and in high temperatures there is a evaporation of water from the surface of the membrane, which eventually leads to a decrease in proton conduction, acceleration of oxidative decomposition and deterioration of mechanical properties), prevents large-scale introduction of proton-conductive membranes to the market for fuel cells. The development of membranes alternative to Nafion has become the most discussed topic in this area in recent years. One of the options under consideration is aromatic-based polymers. In these membranes, polymer chains are interconnected by aromatic rings, along with various amounts of ethers, ketones, sulfones, imides, and benzimidazoles in the structure. Research results demonstrate the great potential of these membranes as conductors due to their electrochemical, mechanical and thermal stability. Ion exchange membranes based on polymers such as polyaryletherketones and polyimides do not have a sufficient level of proton conductivity and strength for their free use in fuel cells. Therefore, it is also necessary to develop appropriate modifications to compensate for these disadvantages. The article discusses issues related to the development of various proton-conducting membranes based on aromatic compounds, as well as research aimed at the development of modifications to improve their properties and increase productivity.

Keywords: polymer, ion exchange membrane, fuel cell, Nafion, aromatics

Ионообменные мембраны являются главным элементом, применяемым в водородных ТЭ, работающих в диапазоне температур от комнатной до 200 °С, в низко- и высокотемпературных ТЭ, анионообменных и метанольных ТЭ [1]. Мембрана представляет собой пленку, которая не пропускает электроны. Она действует как разделитель между анодом и катодом, является барьером между топливом и окислителями [2, 3]. Протонообменные мембраны, используемые в низко- и высокотемпературных ТЭ, представляют собой катионообменные полимерные пленки, имеющие отрицательно заряженные группы ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ и др.) в составе, обеспечивающие проведение катионов – протонов, препятствующие прохождению анионов. И наоборот, полимерная основа анионообменных мембран для анионообменных ТЭ содержит положительно заряженные группы ($-\text{NH}_2^+$, $-\text{NR}_2\text{H}^+$, $-\text{PR}^+$ и др.), предназначенные для транспорта анионов [4]. Если исходить из принципа работы топливных элементов, то становится очевидным, что электролит (мембрана) должен быть газонепроницаемым для эффективного разделения реакционных потоков, должен иметь оптимальную химическую и механическую стабильности, высокую электрическую проводимость, низкую себестоимость изготовления [4, 5, 6, 7, 8].

Протонпроводящие полимерные мембраны на основе перфторсульфоновой кислоты, а именно мембрана Nafion, являются эталоном из-за их высокой протонной проводимости. Однако на производительность Nafion в большей степени влияет температурный диапазон условий эксплуатации. Использование данных мембран при повышенных температурах (более 120 °С) приводит к испарению жидкости с поверхности полимера, что является причиной снижения

устойчивости мембраны к химическим и механическим воздействиям и, как следствие, к падению проводимости. Еще одним недостатком является высокая стоимость мембран данного типа. По этой причине в данной области активно ведется поиск путей снижения их себестоимости или разработки более дешевых в производстве мембран, обладающих похожими характеристиками [9, 10]. Среди уже разработанных альтернативных вариантов полимеров одними из наиболее перспективных являются мембраны, имеющие в основе ароматическую структуру. Они обладают превосходной термической, механической стабильностью и выгодны с экономической точки зрения. Поэтому исследование данной сферы разработки протонпроводящих мембран для ТЭ является востребованным.

Полимерные цепи данных мембран связаны между собой ароматическими или фенильными кольцами, имеющими в составе С-С, С=С и С-Н связи внутри звеньев, обеспечивающие отличную механическую, термическую и химическую прочности. Эти связи включают различные функциональные группы эфиров и кетонов таких типов полимеров, как полиэфиркетон и полиарилэфиркетон; функциональные группы сульфонов в виде полиэфирсульфонов и полисульфонов; имидные связи полиимидов; бензимидазольные кольца полимеров на основе полибензимидазола; эфирсодержащие полифениленоксиды. Проводящие свойства этих мембран в чистом виде малоэффективны. Для решения этого вопроса путем реакций с сульфорирующими агентами в структуру мембраны вводятся протонпроводящие сульфокислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$), на выходе получают сульфированные производные полимерных мембран. Возможно добавление и других функциональных групп в зависимо-

сти от условий конечного применения. Такими примерами могут служить четвертичные аммониевые, дазолиевые или бензимидазольные группы [4, 11, 12, 13, 14, 15].

Полиарилэфиркетоны относятся к полимерам, состоящим из различного количества функциональных групп сложных эфиров и кетоновых соединений. Они соединяют между собой ароматические кольца, приводя к образованию полиэфиркетонов, полиэфирэфиркетонов и полиэфиркетонкетонов. Включение большего количества эфирных или кетоновых групп и их положение в цепи зависит от мономеров, используемых при синтезе полимера. Включение в цепь функциональных групп фтора позволяет добиться хорошей химической, термической и механической стабильности мембран.

Мембраны на основе полиимидов обладают высокой механической прочностью и химической стабильностью, но низкими показателями проводимости. В стремлении модифицировать полимеры данного типа было обнаружено, что свойства данных мембран ухудшаются при использовании различных диангидридных и диаминовых мономеров. Сульфирование полиимидов с использованием 4,4-диаминодифениловой эфир-2,2-дисульфоновой кислоты и 4,4-диамино-2,2-дифенилдисульфоновой кислоты приводит к образованию мембран с высокими протонпроводящими свойствами [12, 16, 17]. Основным недостатком мембран данного типа является их чувствительность к воде, приводящей к гидролизу. В результате происходит механическое разрушение пленки, которая, соответственно, теряет способность к проведению протонов.

Полисульфоны и полиэфирсульфоны представляют собой полимеры, состоящие из соединений сульфона и эфирных связей. Полисульфоны относятся к полимерам, содержащим алкильную группу, в то время как короткоцепочечные полиэфирсульфоны относятся к полимерной цепи, связанной лишь с сульфонными и эфирными группами. Как и вышеописанные типы полимерных мембран, ПАЕК и PI, полимеры полисульфоны и полиэфирсульфоны обладают высокой механической, термической и химической стойкостью. Первый тип представляет собой более плотные мембраны с температурой стеклования ~ 220 °С, когда полиэфирсульфоны имеют ~ 185 °С [18]. На данный момент представлен ряд исследований успешного применения данных мембран в ТЭ. Для повышения значений проводимости был

осуществлен синтез сульфированного полиэфирсульфона. Процесс может быть произведен при использовании 4,4-дихлордифенилсульфона [19, 20]. Полученные образцы показали высокие значения проводимости, но параллельно с этим при высокой степени сульфирования наблюдалось снижение показателей механической прочности и сокращение срока службы мембран. Возникновение данных препятствий связано с недостаточным уровнем изученности вопроса и требует разработки новых путей модификации образцов.

Мембраны на основе полибензимидазола также демонстрируют хорошие механические и термические показатели устойчивости, представляют интерес для использования в ТЭ в условиях повышенных температур (от 120 до 180 °С). В отличие от мембран на основе полиэфиркетонов, полиимидов или полиэфирсульфонов, которые требуют дополнительных действий для связывания с основной полимерной ароматической структурой, бензимидазольные кольца существуют в системе изначально и не требуют дополнительных действий для включения в состав. Такие основные свойства, как механическая и термическая прочность, протонная проводимость, варьируются в зависимости от типа полибензимидазола. Протонная проводимость зависит от количества кислоты, удерживаемой в мембране, которая способствует увеличению проводимости. Некоторые типы полибензимидазолов плохо взаимодействуют в обычных условиях, например, с диметилацетамидом и диметилформамидом, которые способны влиять на структурную жесткость мембраны – ее механическую стойкость [21]. Были изучены влияния [22] метансульфоновой кислоты, трифторуксусной, муравьиной и серной кислот в качестве растворителей при синтезе данных мембран. Полимер, отлитый при помощи трифторуксусной кислоты, показал высокую протонную проводимость при 150 °С, но слабую механическую прочность. При использовании в качестве растворителя метансульфоновой кислоты полученные мембраны показали высокую проводимость и низкое сопротивление. В данной области все еще ведутся многочисленные исследования.

Полифениленоксиды, также называемые полифениленовыми эфирами, представляют собой эфирсодержащие ароматические полимеры с высокой механической прочностью и хорошей химической стойкостью.

Температура стеклования данных мембран достигает примерно 210 °С в зависимости от примененных модификаций. Хорошая стабильность полифениленоксидов связана с их низкой способностью к водопоглощению [23]. Данные мембраны успешно применяются в устройстве ТЭ.

В последнее десятилетие было проведено много исследований по разработке протонпроводящих мембран для широкого спектра применений, к примеру, автомобильной промышленности, стационарных и портативных устройств.

Мембраны на основе ароматических соединений с включениями сложных эфиров, кетонов, сульфонов, имидов и бензимидазольных связей наряду с необязательным включением фторированных структур обладают улучшенными механическими характеристиками, термической и химической устойчивостями, повышенной протонной проводимостью. Это обусловлено способностью мембран удерживать воду на поверхности, тем самым предотвращать ее испарение. Данное качество мембран является необходимым условием для стабильной работы внутри топливных элементов в условиях повышенных температур (приблизительно 200 °С).

По сей день исследуются различные методы улучшения характеристик полимеров на ароматической основе. Было доказано, что сшивание, сополимеризация, введение неорганических/органических наполнителей/наноаполнителей, добавление раз-

ветвленных или боковых структур и морфологические модификации путем включения нановолокон в полимерную матрицу улучшают механическую, термическую, окислительную стабильности и электрохимические показатели этих мембран. Однако некоторые проблемы все еще остаются актуальными даже после того, как мембраны были дополнительно модифицированы. Сшивание может вызвать ломкость. Добавление наполнителей или наноаполнителей может привести к образованию более «извилистых» путей проведения протонов. Также совместимость этих модифицированных ароматических соединений мембран с компонентами ТЭ может отличаться от совместимости мембран типа Nafion, поэтому необходимо более подробное исследование вопросов контакта электролита с электродом, количества катализатора, скорости потоков реагентов и окислителей. Однако протонпроводящие мембраны на основе ароматических соединений по-прежнему имеют большой потенциал разработки в качестве эффективной и недорогой альтернативы мембранам типа Nafion для топливных элементов. Успех в разработке и производстве протонообменных мембран с необходимыми характеристиками зависит от баланса между электрохимическими свойствами, физическими характеристиками и долговечностью их использования, что требует глубокого понимания фундаментальных характеристик полимеров и оптимизации отдельных аспектов мембраны.

Библиографический список

1. Mekhilef S., Saidur R., Safari A. Comparative study of different fuel cell technologies // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16. P. 981–989.
2. Zhang L., Chae S.R., Hendren Z., Park J.S., Wiesner M.R. Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications // *Chemical Engineering*. 2012. Vol. 204–206. P. 87–97.
3. Yun Wang, Ken S. Chen, Jeffrey Mishler, Sung Chan Cho, Xavier Cordobes Adroher. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research // *Applied Energy*. 2011. Vol. 88. № 4. P. 981–1007.
4. Peighambardoust 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.
5. Kim D.J., Jo M.J., Nam S.Y. A review of polymer–nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 21. P. 36–52.
6. Suthida Authayanun, Karittha Im-orb, Amornchai Arpornwichanop. A review of the development of high temperature proton exchange membrane fuel cells // *Chinese Journal of Catalysis*. 2015. Vol. 36. P. 473–483.
7. Erigene Bakangura, Liang Wu, Liang Ge, Zhengjin Yang, Tongwen Xu. Mixed matrix proton exchange membranes for fuel cells: State of the art and perspectives // *Progress in Polymer Science*. 2016. Vol. 57. P. 103–152.
8. Hyuna Kang, Juwon Hong, Taehoon Hong, Dongsu Han, Sangyoon Chin, Minhyun Lee. Determining the optimal long-term service agreement period and cost considering the uncertain factors in the fuel cell: From the perspectives of the sellers and

- generators // *Applied Energy*. 2019. Vol. 237. P. 378–389.
9. Leong J.X., Daud W.R.W., Ghasemi M., Liew K.B., Ismail M. Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 28. P. 575–587.
10. Branco C.M., Sharma S., Camargo Forte M.M., Steinberger-Wilckens R. New approaches towards novel composite and multilayer membranes for intermediate temperature-polymer electrolyte fuel cells and direct methanol fuel cells // *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 316. P. 139–159.
11. Kausar A. Progression from Polyimide to Polyimide Composite in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell: A Review // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2017. Vol. 56. P. 1375–1390.
12. Knauth P., Di Vona M.L. Sulfonated aromatic ionomers: Analysis of proton conductivity and proton mobility // *Solid State Ion*. 2012. Vol. 225. P. 255–259.
13. Park J.S., Shin M.S., Kim C.S. Proton exchange membranes for fuel cell operation at low relative humidity and intermediate temperature: An updated review // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. Vol. 5. P. 43–55.
14. Ogungbemi E., Ijaodola O., Khatib F.N., Wilberforce T., El Hassan Z., Thompson J., et al. Fuel cell membranes – Pros and cons // *Energy*. 2019. Vol. 172. P. 155–172.
15. Xiaoming Yan, Gaohong He, Xuemei wu, Jay Benziger. Ion and water transport in functionalized PEEK membranes // *Journal of Membrane Science*. 2013. Vol. 429. P. 13–22.
16. Elaheh Kowsari, Alireza Zare, Vahid Ansari. Phosphoric acid-doped ionic liquid-functionalized graphene oxide/sulfonated polyimide composites as proton exchange membrane // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015. Vol. 40. P. 13964–13978.
17. Zhang Boping, Ni Jiangpeng, Xiang Xiongzhi, Wang Lei, Chen Yongming. Synthesis and properties of reprocessable sulfonated polyimides cross-linked via acid stimulation for use as proton exchange membranes // *Journal of Power Sources*. 2017. Vol. 337. P. 110–117.
18. Vinny R. Sastri. High-Temperature Engineering Thermoplastics: Polysulfones, Polyimides, Polysulfides, Polyketones, Liquid Crystalline Polymers, and Fluoropolymers // *Plastics in medical devices: properties, requirements, and applications*. 2010. P. 175–215.
19. Mihee Won, Sohyun Kwon, Tae-Hyun Kim. High performance blend membranes based on sulfonated poly(arylene ether sulfone) and poly(p-benzimidazole) for PEMFC applications // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015. Vol. 29. P. 104–111.
20. Zhang C., Zhuang X., Li X., Wang W., Cheng B., Kang W., et al. Chitin nanowhisker-supported sulfonated poly(ether sulfone) proton exchange for fuel cell applications // *Carbohydrate Polymers*. 2016. Vol. 140. P. 195–201.
21. Araya S.S., Zhou F., Liso V., Sahlin S.L., Vang J.R., Thomas S., et al. A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 21310–21344.
22. Nayak R., Sundarraman M., Ghosh P.C., Bhattacharyya A.R. Doped poly (2, 5-benzimidazole) membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cell: Influence of various solvents during membrane casting on the fuel cell performance // *European Polymer Journal*. 2018. Vol. 100. P. 111–120.
23. Biron M. Detailed Accounts of Thermoplastic Resins // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018. P. 203–766.

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, Рос-
сийская 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