

А.Б. Ярославцев¹⁻³, И.А. Стенина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,

²Институт проблем химической физики РАН, Москва,

³Высшая школа экономики, Москва

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Ионообменные мембраны играют важнейшую роль в целом ряде химических источников тока, включая топливные элементы, редокс батареи, устройства обратного электролиза, литий-ионные аккумуляторы [1]. К используемым в них мембранам предъявляются различные требования. Однако среди них есть и общие, среди которых можно отметить высокую ионную проводимость и селективность процессов переноса. Селективность в различных случаях может относиться к переносу коионов, молекул газа, но механизм их переноса обычно достаточно близок. Важными параметрами могут являться механические свойства и стоимость мембран. Данный доклад посвящен описанию транспортных свойств различных ионообменных мембран, перспективных для использования в химических источниках тока.

Строение ионообменных мембран обычно описывается широко известной моделью Гирке. Благодаря протеканию процессов самоорганизации гидрофобные полимерные цепи образуют матрицу мембраны, а гидрофильные функциональные группы, поглощая воду из окружающей среды, формируют систему пор и каналов. Так стенки пор катионообменных мембран устилаются фиксированными ионами (например, $-\text{SO}_3^-$), образовавшимися при диссоциации функциональных групп, а внутри пор находится водный раствор, содержащий положительно заряженные противоионы. Размер пор перфторированных мембран Nafion при максимальной степени гидратации достигает 4-5 нм. При этом большая часть противоионов оказывается локализованной в Дебаевском слое толщиной около 1 нм, расположенном возле стенок пор мембран. Именно перенос в этом слое определяет ионную проводимость мембран. Чем выше кислотность и содержание функциональных групп, тем выше концентрация носителей и проводимость мембран. Оставшийся объем пор заполняется электронейтральным раствором, состав которого близок к составу окружающего мембрану раствора. Небольшая по сравнению с противоионами, концентрация коионов или молекул газов определяет их перенос через мембрану и понижение ее селективности.

Повышение влагосодержания мембран приводит к росту размера пор и соединяющих их каналов, размер которых лимитирует ионную проводимость. Одновременно с этим повышается и объем электронейтрального раствора, локализованного в центре пор. В связи с этим повышение ионной проводимости мембран должно сопровождаться понижением их селективности, что подтверждается статистическими данными для различных мембран, нанесенными на общую диаграмму, аналогичную диаграмме Робсона для газоразделения [2].

В общем случае гомогенные мембраны имеют значительное преимущество по сравнению с гетерогенными, поскольку последние обычно получают прокаткой или прессованием ионита и пластификатора. В связи с этим контакт между их частицами является неоптимальным и такие мембраны характеризуются бимодальным распределением пор по размерам. При этом наличие пор большого размера (порядка 10^3 нм) определяет понижение селективности процессов переноса. Весьма перспективным представляется использование привитых мембран, полученных прививочной полимеризацией стирола в активированных радиацией или УФ-облучением плотных полимерных пленках с последующим сульфированием. По составу такие мембраны практически идентичны гетерогенным, но отсутствие вторичной пористости делает их гораздо более селективными [3]. Показана высокая эффективность таких мембран в процессах генерации энергии с использованием обратного электродиализа [3]. Развивается и альтернативный метод, в котором активация мембран осуществляется их механическим растяжением. Возможность варьирования ионообменной емкости и влагосодержания привитых мембран изменением степени прививки и сшивки позволяет получать мембраны с неожиданными свойствами.

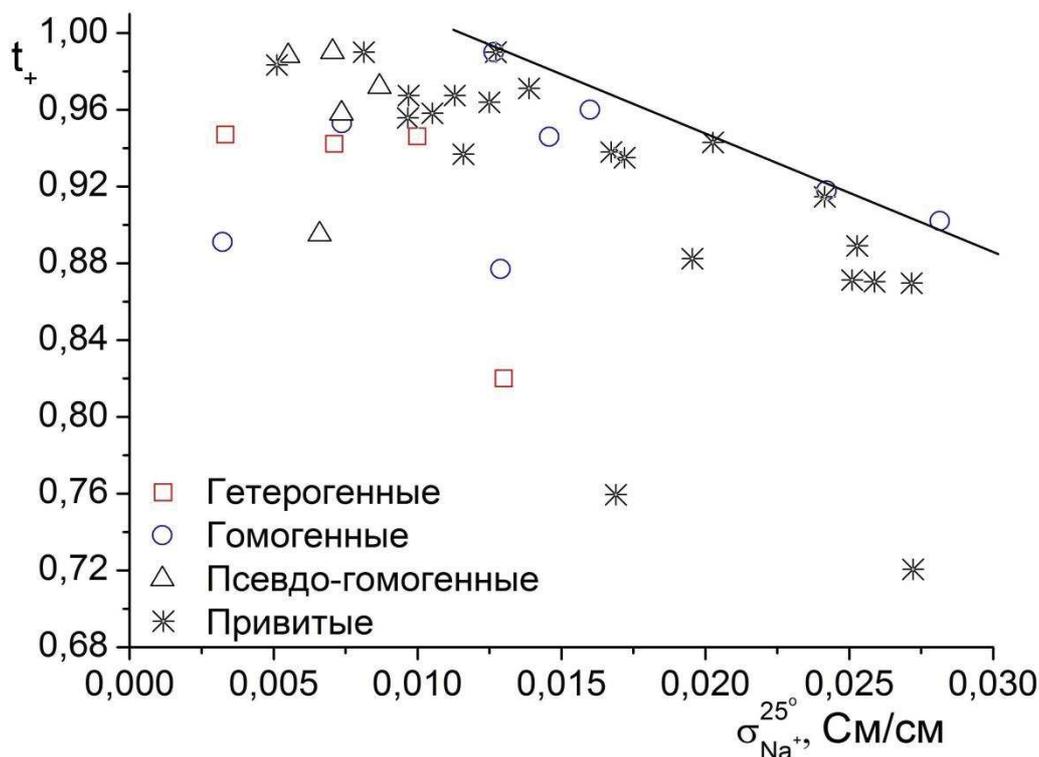


Рисунок 1– Зависимость потециометрических чисел переноса ионов натрия (0,5 М/0,1 М NaCl) от их ионной проводимости в Na^+ -форме (0,5 М NaCl) для ряда ионообменных мембран, включая гомогенные, гетерогенные, псевдо-гомогенные и привитые по данным [3]

Ограниченное число коммерчески доступных мембран зачастую не может полностью соответствовать оптимизации источников тока. В этом случае используют методы, связанные с модификацией мембранных материалов. Одним из наиболее активно развивающихся подходов стало создание гибридных мембран. Работы в этом направлении развиваются как для совершенствования ионообменных мембран, так и для газоразделительных [4].

При модификации ионообменных мембран внимание исследователей обычно привлекает возможность повышения их протонной проводимости, которое обычно реализуется лишь для низкой концентрации допанта. Для объяснения этого явления предложена модель «ограниченной эластичности стенок пор мембран», в рамках которой внедрение допанта в поры мембран приводит к их расширению одновременно с расширением каналов, лимитирующих проводимость мембран [5]. Влагосодержание мембран должно оставаться почти неизменным или может несколько увеличиться за счет дополнительной сорбции воды на поверхности гидрофильных допантов. За счет увеличения суммарного размера пор

растет и размер соединяющих их каналов. В результате наблюдается ускорение переноса протонов через узкие каналы и проводимости мембран в целом. При увеличении содержания допанта выше 2 об. % осмотического давления становится недостаточным для преодоления упругих сил деформации материала, поэтому влагосодержание мембран и их проводимость понижаются [5].

Важным преимуществом гибридных мембран является возможность поддержания высокой протонной проводимости при низкой влажности окружающей среды, когда проводимость обычных мембран снижается на несколько порядков за счет дегидратации и понижения объема пор и каналов. Повышения проводимости при пониженной влажности удастся добиться при внедрении в мембраны допантов с поверхностью, отличающейся выраженными кислотными свойствами, например гетерополикислот или их кислых солей. Это особенно важно для применения в топливных элементах, мощность которых при низкой влажности удастся повысить за счет использования мембран, содержащих фосфат циркония или соли гетерополикислот. Причиной повышения проводимости мембран при низкой влажности является предотвращение чрезмерного сужения пор при пониженной влажности и, как следствие, повышение размера каналов, соединяющих поры. Кроме того, при низкой влажности поверхность допанта может принимать активное участие в процессах переноса.

С точки зрения применения в топливных элементах крайне важным аспектом является понижение в гибридных мембранах переноса метанола и молекул газа за счет собственной диффузии через мембрану (кросовера). Процессы их переноса, как отмечено выше, осуществляются в первую очередь по «электронейтральному» водному раствору, локализованному в центре пор мембран. Формирование наночастиц в порах приводит в первую очередь к вытеснению «электронейтрального» раствора из центра пор мембраны. Напротив, проводимость мембран определяется переносом противоионов в дебаевском слое вдоль стенок пор. Вследствие этого перенос коионов и нейтральных молекул в гибридных мембранах осложняется, в то время как их ионная проводимость чаще слабо изменяется или повышается.

Весьма перспективным направлением можно считать создание гибридных мембран при внедрении наночастиц с модифицированной поверхностью. В первую очередь интерес представляет придание им кислотных свойств. Мембраны Нафион, содержащие наночастицы оксида кремния с привитыми сульфогруппами или фрагментами

сульфоновых кислот проявили повышенную протонную проводимость и низкую проницаемость по метанолу. Существенного снижения проницаемости по метанолу удалось добиться при допировании мембран Нафион оксидами металлов, кремния и фосфорновольфрамовой кислотой. Модификация мембран сульфированными цеолитами позволила снизить проницаемость по метанолу при сохранении протонной проводимости и существенном повышении мощности метанольных топливных элементов. Создание дополнительного двойного электрического слоя у поверхности наночастиц с кислотными свойствами приводит к дополнительному вытеснению коионов и малополярных молекул из пор мембраны и к повышению селективности переноса. Перечисленные данные показывают возможность широкого практического применения гибридных мембран для конструирования топливных элементов и процессов газоразделения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Desyatov A.V./ Nanomaterials for Electrical Energy Storage.// in Comprehensive nanoscience and nanotechnology. Second edition. Ed. Andrews D.L., Lipson R.H., Nann T. V.5 Application of nanoscience. Ed. Bradshaw D.S. Elsevier. Academic. Press. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris, San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokio. 2019. P. 165-206
2. Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B./ Permselectivity and ion-conductivity of grafted cation-exchange membranes based on UV-oxidized polymethylpenten and sulfonated polystyrene./ Separation Purification Tec. 2018, V.207, p.329–335.
3. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B.// New cation exchange membranes based on cross-linked sulfonated polystyrene and polyethylene for power generation systems.// J. Membrane Sci. 2016. V. 515. P. 196–203.
4. Yaroslavtsev A.B., Yampolskii Y.P./ Hybrid membranes containing inorganic nanoparticles.// Mendeleev Commun., 2014, 24, 319-326.
5. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю./ Ионная проводимость гибридных мембран. // Мембраны и мембранные технологии 2011, том 1, № 1. С.3-10.