

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И НАПРАВЛЕННОМУ ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

А.Б. Ярославцев^{1,2*}, Д.В. Голубенко¹, И.А. Стенина¹

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

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Прогресс современных технологий сопровождается постоянным увеличением энергопотребления [1]. В связи с загрязнением окружающей среды и быстрым расходом запасов нефти и газа остро встает вопрос о поиске альтернативных, в первую очередь, возобновляемых источников энергии. Среди таковых следует отметить энергию солнца и ветра, которые, однако, характеризуются периодичностью работы и должны использоваться в паре с накопителем энергии, среди которых главную роль играют топливные элементы и литий-ионные аккумуляторы [2].

Большая часть производимых топливных элементов являются низкотемпературными и используют мембраны Нафион, которые не лишены недостатков. Для улучшения их свойств широко используется модификация с получением гибридных мембран, содержащих наночастицы допантов, преимущественно неорганической природы. Одновременно с этим широко ведется поиск новых типов мембран с высокой проводимостью и селективностью, отличающихся более низкой стоимостью.

Транспортные свойства ионообменных мембран определяются их структурой пор и каналов. В соответствии с хорошо известной моделью Гирке в мембранной матрице образуются поры, стенки которых содержат функциональные группы. Эти поры заполнены молекулами сорбированной воды вместе с противоионами, образующимися при диссоциации функциональных групп. В случае катионообменных мембран в водородной форме в порах содержатся молекулы воды и протоны, последние из которых локализованы вблизи стенок пор, формируя двойной электрический слой. Этот слой определяет проводимость мембран. Электронейтральный раствор в центре пор обуславливает проводимость по катионам и перенос неполярных молекул, определяющих кросовер топлива и окислителя через мембрану.

Модификация гомогенных мембран типа Нафион наночастицами неорганических допантов позволяет в ряде случаев повысить их проводимость и селективность транспортных процессов. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор это определяется расширением каналов, лимитирующим проводимость мембран. В то же время существенную роль играет и природа поверхности. Так, наилучшей проводимости и селективности удастся достичь в случае, если поверхность пор содержит группы, диссоциирующие по кислотному механизму [3]. Важным свойством таких мембран является повышенная проводимость при низкой влажности. Это

может позволить упростить конструкцию топливных элементов и повысить их мощность.

Одним из главных недостатков мембран Нафион является их высокая стоимость. Именно поэтому в электродиализных установках, широко используемых для процессов водоочистки, концентрирования и в пищевой промышленности, используются существенно более дешевые мембраны типа МК-40, состоящие из ионита (сульфированный полистирол) и наполнителя – пластификатора (полиэтилен). Однако гетерогенная природа таких мембран определяет бимодальное распределение в них пор и, соответственно, определяющуюся этим более низкую селективность переноса. Это делает такие мембраны непригодными для использования в альтернативной энергетике. До некоторой степени их селективность можно повысить, используя модификацию неорганическими допантами.

В то же время более перспективным представляется другое направление, связанное с полимеризацией ионита в готовой полимерной пленке. Один из подходов основан на обработке дешевых углеводородных полимеров высокоэнергетическим облучением. Генерирующиеся при этом в полимерной матрице радикалы оказываются достаточно стабильными и могут быть использованы для прививочной полимеризации стирола. Полученный сополимер достаточно легко сульфировается, что приводит к получению из полимерной пленки мембраны, обладающей высокой протонной проводимостью и селективностью переноса [4,5]. Так, недавно нами было показано, что подобные мембраны, полученные на основе полиэтиленовой пленки, оказались высокоселективными и могут использоваться для получения электроэнергии с помощью обратного электродиализа. Использование данного подхода позволяет в широком диапазоне варьировать степень прививки и создавать мембраны с ионообменной емкостью от 0,54 до 2,66 ммоль/г с увеличением степени прививки полистирола от 7 до 71%, отличающиеся высокой протонной проводимостью [6].

В качестве альтернативы можно рассматривать метод прямой полимеризации с использованием растворимости мономеров в полимерных пленках. Так, с его помощью получены ионообменные мембраны на основе поливинилиденфторидной матрицы с внедренным сульфированным полистиролом путем термически-инициируемой полимеризации [7]. Этот метод также использован для получения мембран на основе пленок полиэтилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полипропилена [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-79-30054).

Список литературы

1. *Фортон В.Е., Попель О.С.* Энергетика в современном мире. Долгопрудный: "Интеллект", 2011.
2. *Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б.*// Теплоэнергетика. 2016. С.4–18.

3. Ярославцев А.Б.// Российские нанотехнологии. 2012. Т.7. С. 8-18.
4. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B.// J. Membrane Sci. 2016. V. 515. P. 196–203.
5. Ponce-González J., Whelligan D.K., Wang L., Bance-Soualhi R., Wang Y., Peng Y., Peng H., Apperley D.C., Sarode H.N., Pandey T.P., Divekar A.G., Seifert S., Herring A.M., Zhuang L., Varcoe J.R.// Energy Environ. Sci. 2016. V.9. P. 3724-3738.
6. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B.// Mat. Chem. Phys. 2017. V.197.P.192-199.
7. Abdrashitov E.F., Bokun V.Ch., Kritskaya D.A., Sanginov E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky Y.A.// Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 9-12.
8. Бокун В.Ч., Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф., Пономарев А.Н., Сангинов Е.А., Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 504–511.