

УДК 538.93

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

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

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

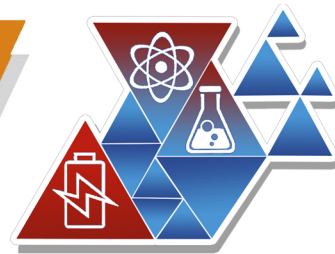
² АО ТВЭЛ, Москва, Россия

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

В последнее время внимание человечества привлекают экологические проблемы. В области энергетики это приводит к тенденциям на энергосбережение и переходу к экологически чистым, в первую очередь возобновляемым источникам энергии, таким как энергия солнца, ветра, приливов и отливов. Однако стохастичность их работы приводит к необходимости их совместного использования с накопителями энергии на основе металл-ионных аккумуляторов или водородного цикла. Эти тенденции отчетливо проявляются и в России. Так, ГК «Росатом» строит завод по производству литий-ионных аккумуляторов под Калининградом. В конце 2020 г. принята программа развития водородной энергетики в России. В определенной мере топливные элементы также могут рассматриваться как первичный и даже возобновляемый источник энергии, поскольку топливом в них может являться водород, получаемый конверсией биомассы или получаемых из нее спиртов [1].

Важнейшую роль в развитии этих направлений играет создание новых материалов, включая катодные, анодные материалы и катализаторы. Стоит особо отметить, что эффективность работы металл-ионных аккумуляторов, топливных элементов и электролизеров во многом определяется используемыми в них электролитами. Поэтому исследования, посвященные их разработке и производству в России являются критически важными для становления в ней современной энергетики.

В настоящее время в металл-ионных аккумуляторах преимущественно используются жидкие электролиты на основе апротонных органических растворителей и солей лития с объемным анионом. Однако они склонны к восстановлению при циклировании с образованием пленки, которая повышает внутреннее сопротивление аккумулятора и препятствует его эффективному использованию. Другим препятствием является резкое падение проводимости за счет замерзания электролита или резкого роста его вязкости при пониженных температурах. Кроме того, при использовании в качестве анода металлического лития возможно прораствание его дендритов через электролит, что приводит к короткому замыканию и возгоранию аккумулятора. В связи с этим активизировались исследования, связанные с применением ионообменных мембран в качестве электро-



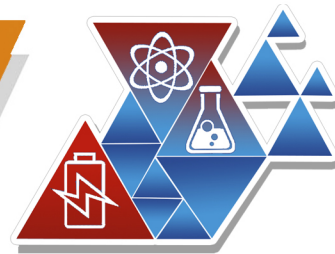
литов литий- и натрий-ионных аккумуляторов [2,3]. В этом случае мембраны переводятся соответственно в литиевую или натриевую форму и сольватируются органическими растворителями. При использовании таких систем удастся получить электролиты с высокой проводимостью, в том числе и при низких температурах [3].

Более обширно применение ионообменных мембран в топливных элементах (ТЭ) и электролизерах. Подавляющее большинство коммерческих топливных элементов основано именно на протонпроводящих ионообменных мембранах, в первую очередь перфторированных, которые характеризуются высокой проводимостью, селективностью и химической стабильностью. В последние годы проявляется повышенный интерес к перфторированным мембранам с короткой боковой цепью типа Аквивион, которые обеспечивает более высокую проводимость при небольшом повышении газопроницаемости [4].

Дополнительные преимущества позволяет извлечь использование гибридных мембран. Улучшение характеристик ТЭ на их основе обусловлено более высокой проводимостью, меньшей газопроницаемостью. Это позволяет увеличить мощность топливных элементов [5]. Не менее важной становится и проблема повышения стабильности топливных элементов и электролизеров за счет увеличения ресурса работы используемых в них катализаторов и мембран. Этого можно добиться путем внедрения в мембраны оксидных присадок, способных нейтрализовать образующиеся на промежуточной стадии радикалы [6].

Вместе с тем высокая стоимость и желание улучшения транспортных свойств, используемых в устройствах водородной энергетики мембран стимулируют поисковые работы, связанные с синтезом альтернативных типов мембран, в частности привитых. Такие исследования начинались с синтеза сульфированных мембран на основе пленок полиэтилена и других углеводородных полимеров, активированных γ -радиацией. Некоторые образцы привитых мембран демонстрируют завидное сочетание ионной проводимости и селективности, по которым они не уступают перфторированным мембранам Nafion [7]. Однако очевидно, что связи С-Н легче подвергаются атаке радикалами и будут быстрее деградировать. Поэтому развиваются работы по получению мембран на основе полностью или частично фторированных полимеров. Их дополнительным преимуществом является более высокая кислотность функциональных групп, способствующая повышению ионной проводимости. Радиационная прививка позволяет получить мембраны, превосходящие Nafion по проводимости и селективности. Стоит отметить и достаточно высокую стабильность таких мембран при ускоренных ресурсных испытаниях в топливных элементах [8].

Коллективом из АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ» предложена идея, базирующаяся на создании ионообменных мембран на основе трековых, которые известны как



один из брендов российской науки. Предпринимавшиеся на начальном этапе попытки заполнения пор раствором Nafion не дали положительного эффекта. В то же время заполнение пор полистиролом с последующим его сульфированием привели к получению полимеров с высокими транспортными характеристиками [9]. Однако необходимо проведение исследований стабильности привитых мембран длительной при длительной работе в топливных элементах. Даже при возможной более низкой стабильности значительно меньшая стоимость таких мембран делает их весьма привлекательными при использовании в устройствах водородной энергетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 21-73-20229.

Список литературы

1. *Stenina I., Yaroslavtsev A.* // Processes. 2023. V. 11. N. 56.
2. *Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.* // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1132–1155
3. *Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 433–454.
4. *Prikhno I.A., Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. P. 265–271.
5. *Stenina I.A., Yurova P.A., Titova T.S., Polovkova M.A., Korchagin O.V., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B.* // J. Appl. Polymer Sci. 2021. V. 138. N50644.
6. *Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.* // Polymers. 2021. V.13. N. 2513.
7. *Golubenko D.V., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* // Separ. Purif. Technol. 2018. V.207. P. 329–335.
8. *Golubenko D.V., Korchagin O.V., Voropaeva D.Y., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B.* // Polymers. 2022. V. 14. N. 3833.
9. *Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B.* // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 398–403.