

КОМПОЗИТНЫЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ С НАНОАЛМАЗАМИ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

^aКульвелис Ю.В., ^aЛебедев В.Т., ^bПримаченко О.Н., ^cШвидченко А.В., ^cЮдина Е.Б.

^aПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

^bИнститут высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

^cФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Ионообменные (протонообменные) перфторированные мембраны выполняют важную функцию при работе в современных энергетических установках широкого диапазона по мощности. Такие мембраны содержат гидрофобную полимерную матрицу и гидрофильную фазу, формирующую разветвленную сеть пор, внутренняя поверхность которых покрыта ионогенными $-\text{SO}_3\text{H}$ -группами, которые обеспечивают транспорт протонов при насыщении мембраны водой. Развитие индустрии водородной энергетики включает исследования мембран на основе сополимеров с различными длинами боковых цепей. Наиболее изученными и традиционно используемыми являются мембраны типа Nafion®, с длинными боковыми цепями. Однако исследования последнего десятилетия показали преимущества короткоцепных мембран типа Aquivion® по проводящим свойствам [1].

Настоящая работа направлена на усовершенствование перфторированных протонопроводящих мембран для улучшения их проводящих свойств и эксплуатационных характеристик. Нами приготовлены и исследованы несколько серий мембран как с короткими, так и с длинными боковыми цепями (аналоги коммерческих мембран Aquivion® и Nafion®), модифицированные частицами детонационного наноалмаза (ДНА, размер частиц 4-5 нм). Композитные мембраны готовились методом полива смесей растворов сополимера и суспензий ДНА в ДМФА. Частицы ДНА, несущие на своей поверхности различные функциональные группы, распределяются по мембране достаточно однородно, либо образуют крупные кластеры, в зависимости от знака заряда поверхности ДНА и их концентрации в мембране. Для модификации мембран были использованы 4 типа наноалмазов: отрицательно заряженные (ζ^- , группы $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ на поверхности), положительно заряженные (ζ^+ , $-\text{H}$), сульфированные ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{H}$) и фторированные ($-\text{F}$).

В структуре мембраны, по данным малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, элементарные тонкие каналы проводимости сохраняются практически без изменений. Частицы ДНА встраиваются в мембраны на следующем структурном уровне (между пучками каналов), либо формируют отдельную фазу, на границе гидрофильной и гидрофобной областей мембраны [2]. Наибольший эффект роста протонной проводимости получен для системы мембран типа Aquivion® с ДНА ζ^+ , где частицы ДНА концентрируются вблизи гидрофильных протонопроводящих каналов, формируя разветвленную сеть из частиц ДНА, что способствует увеличению мобильности протонов. Установлено оптимальное содержание ДНА в мембране - 0,5 вес. % относительно массы сополимера, при превышении которого частицы ДНА начинают блокировать часть проводящих каналов, что приводит к дальнейшему снижению проводимости [3]. Мембраны обладают хорошей механической прочностью, а повышенная протонная проводимость позволит увеличить эффективность их работы в составе водородных топливных элементов.

Библиографические ссылки

1. Primachenko O.N. et al. / Polym.Adv.Technol. 2020. Vol. 32. P. 1386–1408.
2. Kulvelis Yu.V. et al. / Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2020. Vol. 28. P. 140–146.
3. Primachenko O.N. et al. / Membranes 2022. Vol. 12. P. 827.