

ПОЛИМЕРНЫЕ ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

С.С.Иванчев

Санкт-Петербургский филиал
Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН



В.Освальд 1894 г. – идея

О.К.Давтян. Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую. М. Изд. АН СССР, 1947, 144 стр.

Ф. Бэкон, 1958 г. – первая батарея (5 кВт) водородно-кислородных элементов со щелочным электролитом (200 – 240°C).

1962 г. – спутник “Gemini”

1972 г. – Du Pont, Nafion

1978 г. – Asahi Glass, Flemion

(Asahi Chemical, Dow, Gore, Ballard и др.)

СССР – МФ-4СК – аналог материала Nafion

Топливный элемент – это гальванический элемент, в котором химическая энергия топлива превращается в электрическую. Топливо и окислитель, непрерывно и отдельно подводимые к электродам ячейки, реагируют на электродах, давая электрический ток.

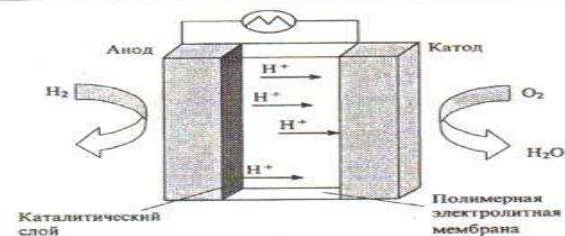
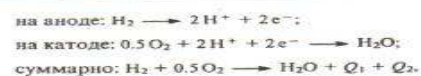


Рис. 1. Схема ТЭПЭ.



В зависимости от типа электролита и вида топлива и окислителя
в ТЭ могут протекать различные электродные процессы

Таблица 1. Типы и некоторые характеристики ТЭ

Тип ТЭ	Электролит	Топливо	Подвижный ион	Температура, °C
Щелочной	Водный КОН	H ₂	ОН ⁻	100-250
Фосфорнокислый	H ₃ PO ₄	H ₂	H ⁺	150-250
Карбонатно- расплавный	(Na,K) ₂ CO ₃	Углеводороды, CO	CO ₃ ⁻²	500-700
Твердооксидный	(Zr,Y)O ₂	H ₂ , CH ₃ OH	O ⁻²	700-1000
Мембранный	Полимерный электролит (Nafion)	H ₂ , CH ₃ OH	H ⁺ (H ₂ O) _n	70-110

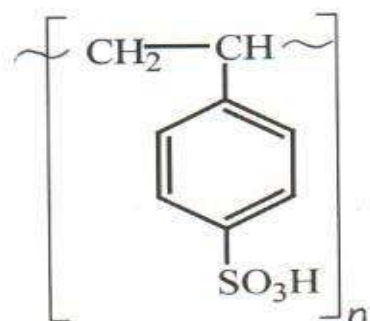
Общие проблемы при разработке ТЭ различного типа

1. Конструкция ТЭ и ее совершенствование
2. Повышение эффективности катализатора
3. Функционирование в ТЭ используемого электролита

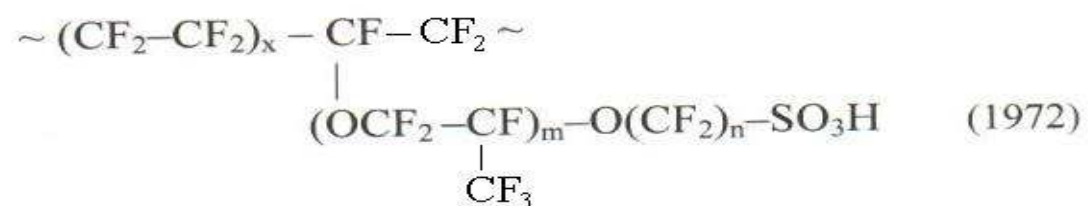
Требования к электролиту (к полимерному электролиту ПЭ ТЭ)

Материал должен:

1. Иметь высокую ионную (протонную) проводимость;
2. Быть устойчивым в окислительно-восстановительных средах при повышенных температурах;
3. Быть индифферентным по отношению к катализаторам, используемым в ТЭ;
4. Иметь низкую проницаемость по отношению к используемым компонентам (водород, кислород, спирт...)
5. Обладать механической прочностью даже в гидратированном (сольватированном) состоянии в период эксплуатации ($> \sim 30000$ часов);
6. Сохранять свои характеристики при длительной эксплуатации (удерживать воду, сохранять структуру и т.д.);
7. Быть доступным и экономичным



General Electric "Gemini" (1962) 800 – 900 часов



	x	m	n	
Nafion (Du Pont)	6 – 10	1	2	1972
Flemion (Asahi Chemical)	3 – 10	0 - 1	1 – 5	1978
Aciplex	1,5 – 14	0 - 3	2 – 5	
Dow	3 – 10	0	2	

Состав сополимеров, выраженный через содержание звеньев тетрафторэтилена (ТФЭ) в зависимости от ЭМ и типа фторсульфомономера (ФС)

Содержание в сополимере звеньев ТФЭ	Тип ФС	ЭМ			
		800	1000	1100	1500
В расчете на 1 звено	Du Pont	3.56	5.56	6.56	10.56
	Dow	5.22	7.22	8.22	12.22
мол. %	Du Pont	78.1	84.7	86.8	91.3
	Dow	83.9	87.8	89.1	92.4
мас. %	Du Pont	44.5	55.6	59.6	70.4
	Dow	65.2	72.2	74.7	81.5

Примечание: Строение ФС

Du Pont $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ (ФС-141)

Dow $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$

ОСНОВНЫЕ СТАДИИ ПОЛУЧЕНИЯ

I. Синтез полимерной основы

Резервы: новые мономеры, структурная модификация полимерной матрицы, улучшение технологии и снижение стоимости

II. Процесс формирования полимерной мембраны

Резервы: оптимизация технологии получения полимерной пленки: толщина, прочность, электрические свойства, проницаемость для газов (H_2 , O_2 , CH_3OH и другие)

III. Формирование мембранного блока и батарей

Резервы: совершенствование структуры электродов и каталитической компоненты

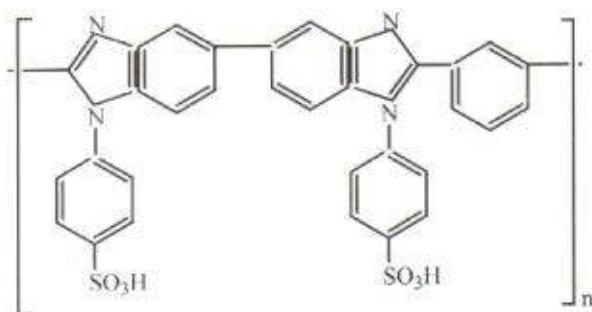
Весь комплекс требований трудно сочетать в одном материале.

Оптимальные решения для химиков-полимерщиков – на основе химического строения элементарного звена полимера

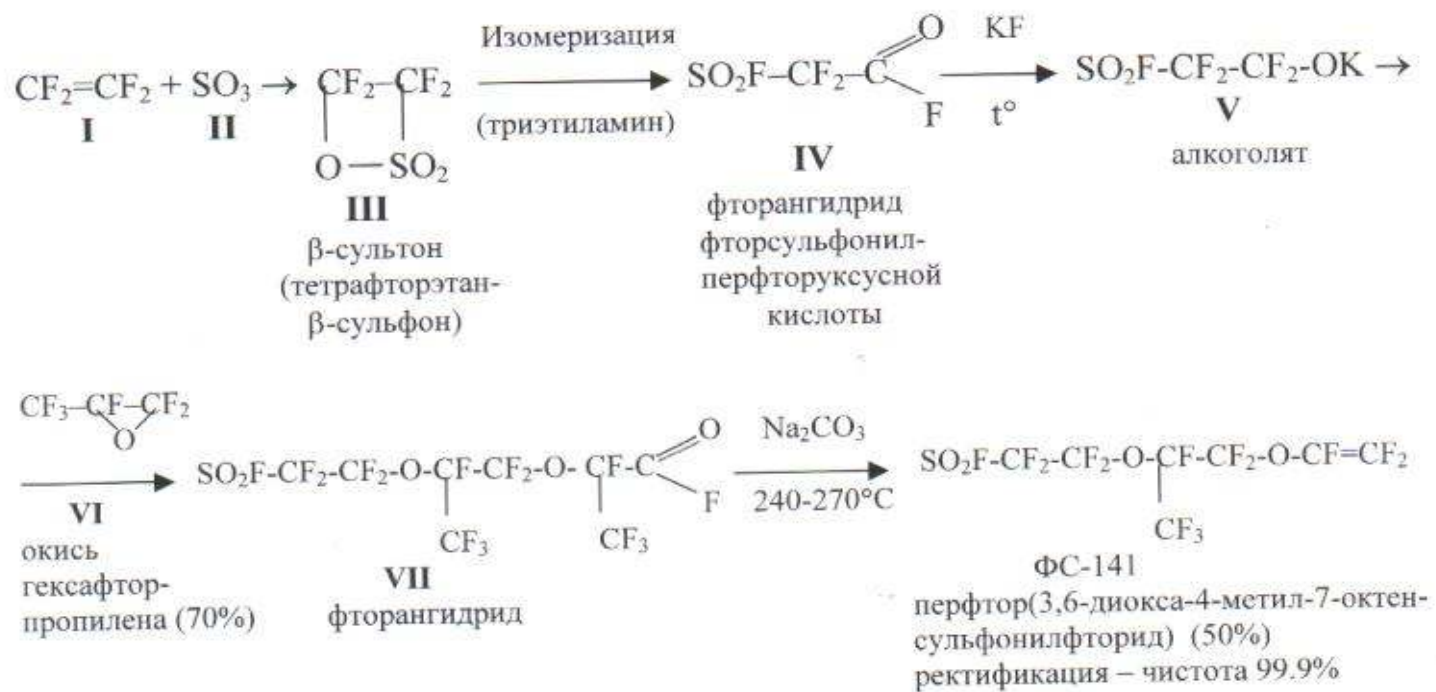
а) термостойкость и устойчивость к окислительным превращениям



Полибензимидазолы (ПБИ) – полимеры из ароматических фрагментов



Получение ФС-141



Осуществление предварительной изомеризации β -сультона с последующим образованием алкоголята до реакции присоединения окиси гексафторпропилена (ОГФП) – принципиальное новшество, что позволило уменьшить потери (расходные коэффициенты) по ОГФП (выход улучшен на 4%)

с. 400. 1902 г.

Получение сополимеров для ИОМ

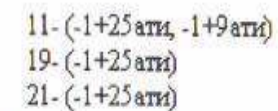
1. Реакция сополимеризации ТФЭ с мономером (прекурсором) с функциональными группами.
2. Щелочной гидролиз и перевод $-\text{SO}_2\text{F}$ групп в $-\text{SO}_3\text{Na}$
3. Перевод $-\text{SO}_3\text{Na}$ -групп в $-\text{SO}_3\text{H}$ обработкой неорганической кислотой

Проблемы:

- а) различие в активности ТФЭ и ФС-141 (9.0 и 0.04 соответственно)
- б) выбор инициатора, давления, температуры, среды

Мало данных по ММ и ММР

Для экструзии желательно $\sim 300000 - 500000$



1-реактор, 2-электродвигатель, 3-ультратермостат, 4-буферная емкость, 5-вакуумный насос, 6-абсорбер, 7,8 - баллоны с хлорэтиленами, 9-11,19, 21,23-приборы для измерения давления, температуры, числа оборотов, 12,15,16,18,20-запорные вентили, 14-насос-дозатор, 13-мерная емкость

Таблица 1 – Условия синтеза сополимеров ТФЭ с ФС-141

Таблица 1 — Условия синтеза сополимеров ТФЭ с ФС-141										
№ опыта	Инициатор	Загрузка, г					Р, атм	Т, °С	Время, час	Выход, г
		Инициатор	Хладон-113	ФС-141	ТФЭ					
					Загрузка	Подпитка				
1	ДАП-Ц	0,56	680	340	62	65	3,0	32	22,7	95,4
2	МПК	1,0	680	340	67	68	3,5	40	9,6	121,0
3	ПА+МБС	1,7: 0,036	600 [Н ₂ О]	60	30	50	5,0	40	2,0	50,0

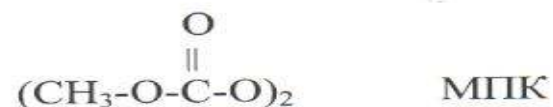
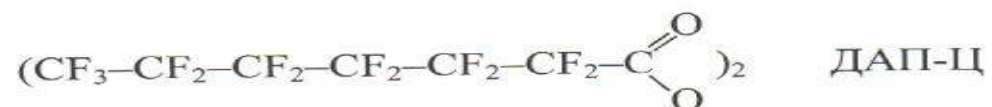


Таблица 2 – Свойства сополимеров ТФЭ с ФС-141.

№ опыта	E _w	ПТР г/10мин, 270°С	Термостабильность, %	
			120°С, 2 часа	270°С, 5 часов
1	1014	16.8	0,035	0,14
2	935	44.2	0,045	0,42
3	1735	Не течет	0,076	1,3

Таблица 3 – Физико-механические свойства сополимеров типа Ф-4СФ

№ образца	Толщина пленки, мкм	Разрушающее напряжение, МПа		Относительное удлинение, %	
		До обработки 65% HNO ₃	После обработки 65% HNO ₃	До обработки 65% HNO ₃	После обработки 65% HNO ₃
1	65-70	10.2	9.6	210	200
2	65-70	6.8	4.5	230	170

Nafion-117

Обменная емкость (ОЕ)	~ 0.91 (до 1.0) мг/экв
Электросопротивление (ЭС)	~ 0.09 – 0.12 Ом · см ²
Набухаемость	ниже ~ 20%
Длительность работы	тысячи (десятки тысяч) часов
Протонная проводимость	~ 10 ⁻¹ – 10 ⁻² См/см (~ 0.1 См/см при 80°C)
Плотность тока при напряжении 0.45 В	~ 250 – 640 мА/см ²
Коэффициент диффузии метанола	D = 2 · 10 ⁻⁶ см ² /см
Водопоглощение	27%
Удельная мощность	600 – 800 мВт/см ²
Стоимость	700 USD/м ²

ОНПО «Пластполимер» 1970-е гг.

главный химик по фторопластам Паншин Ю.А.

ВНИИТ (НПО «Квант»)

член-корр. РАН Лидоренко Н.С.

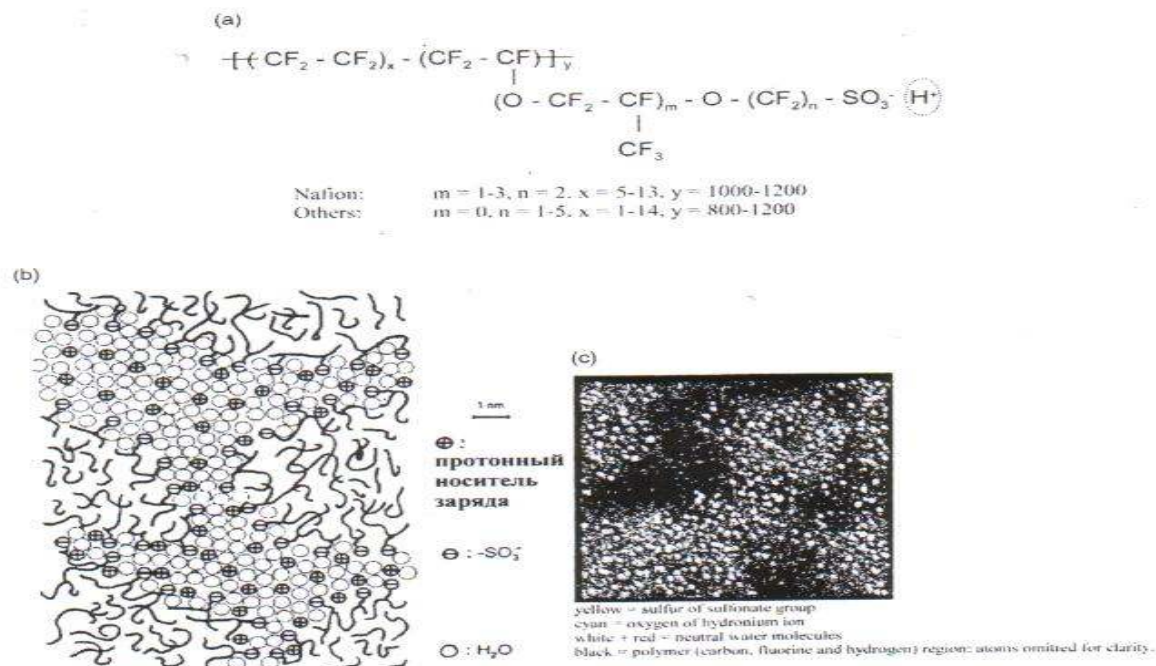
проф. Торопцева Т.Н.

РНЦ «Прикладная химия», Пермский филиал

ГосНИИХлорпроект

Проф. Паздерский Ю.А.

Гида В.М.



Структура перфторированных сульфонированных полимеров (Nafion и его близкие аналоги: (a) – химическая структура; (b) – наноразмерное распределение фаз по данным малоуглового рентгеновского рассеяния; (c) – микроструктура по данным моделирования методом молекулярной динамики.

Эквивалентная масса (ЭМ) – молекулярная масса фрагмента полимера, приходящаяся на одну SO₃H-группу. Нижний предел – растворимость в воде ИОМ, верхний – минимальное содержание ионогенных групп в ИОМ, когда сохраняется ионная проводимость.

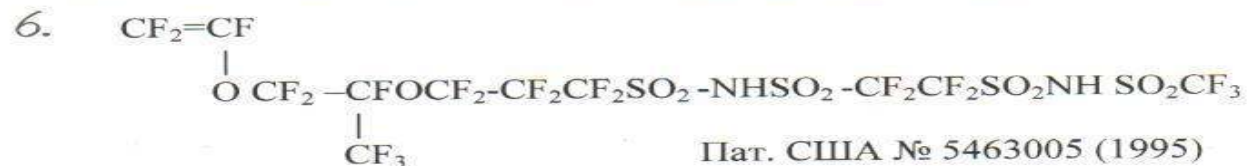
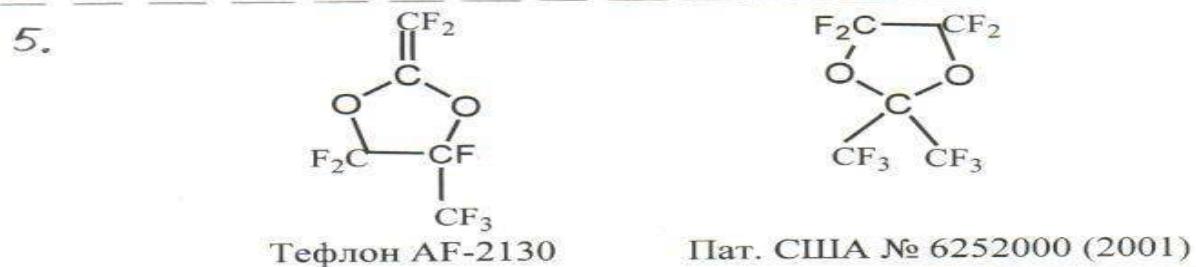
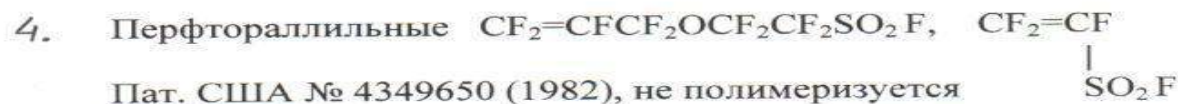
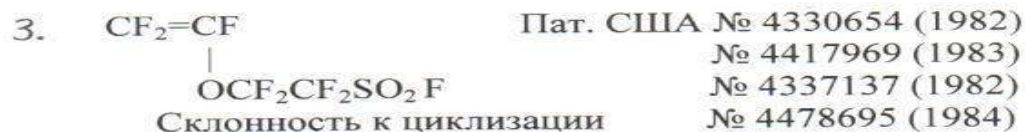
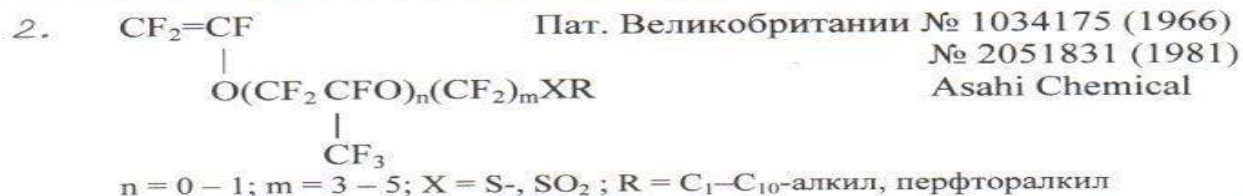
Необходима ЭМ ~ 800 – 1500, лучше 1100

ЭМ зависит от функционального сомономера

Исходные мономеры (прекурсоры) для получения сополимеров



$\text{X} = \text{F}$ или CF_3 ; $\text{R}_f = \text{F}$ или $\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ($m = 1 - 10$),
 $n = 1 - 3$; $\text{M} = \text{F}, \text{OH}, \text{OCH}_3$
 (чаще всего $n = 1$, $\text{X} = \text{CF}_3$, $\text{R}_f = \text{F}$, $\text{M} = \text{F}$)



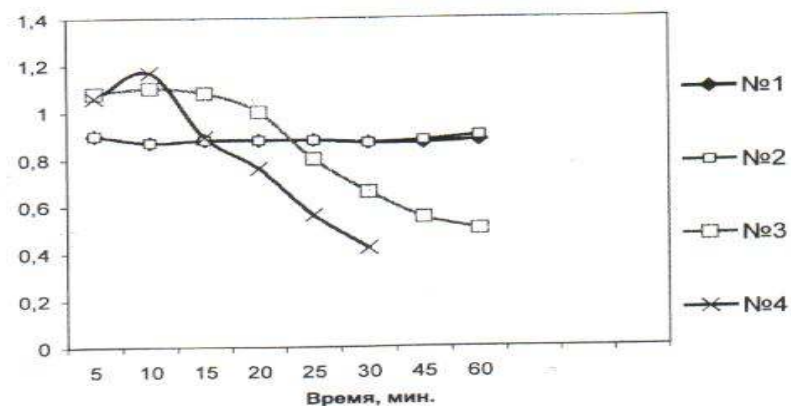


Рисунок 2 - Зависимость изменения относительной вязкости расплава от времени при температуре 270°C

№1 – Образец 1

№2 – Образец 1, сополимер после обработки HNO_3

№3 – Образец 2, МПК

№4 – Образец 2, МПК, сополимер после обработки HNO_3

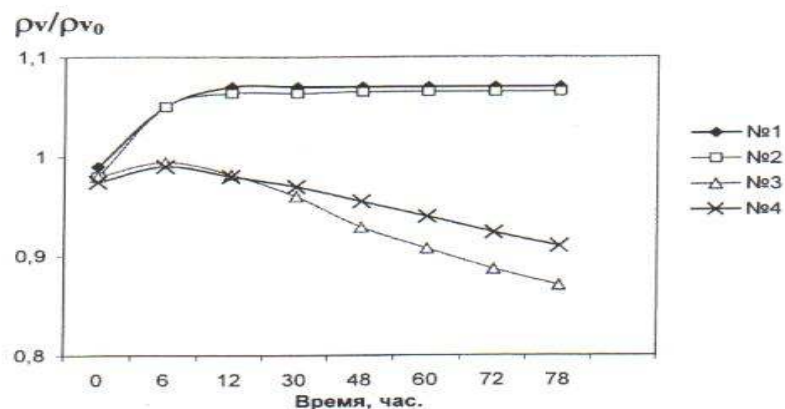


Рисунок 3 — Изменение электросопротивления мембран при термоокислительной обработке.

1- образец 1, мембрана после обработки HNO_3

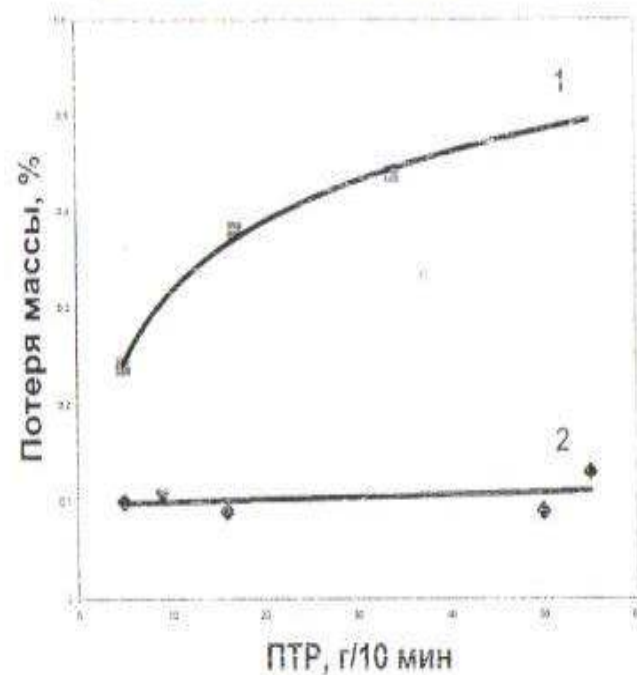
2- образец 1, мембрана после обработки H_2SO_4

3- образец 2, мембрана после обработки HNO_3

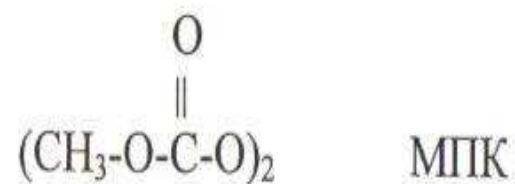
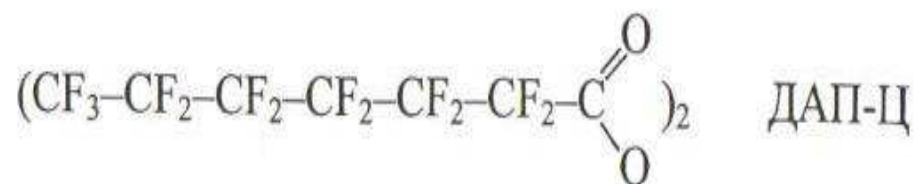
4- образец 2, мембрана после обработки H_2SO_4

ρ_{v0} (Ом · см): 15.1 (образец 1), 18.3 (образец 2)

Зависимость термостабильности
мембранных сополимеров МФ-4СК,
полученных в присутствии
различных инициаторов, от ПТР



Инициатор
1 - МПК
2 - ДАП-Ц



Модифицирование протонопроводящих полимеров или мембран

1. Регулирование толщины (повышение проводимости) –

снижение прочности

2. Армирование мембран

а) ПТФЭ-пряжей, ПТФЭ-фибриллами

б) усиление мембран α , β , β - трифторполистиролом

(Ballard Advanced Materials of Third Generation Membranes)

3. Композиционные мембраны,

модифицированные по методу Gore-Select.

Сверхтонкие, усиленные высокопроницаемой тонкой пленкой ПТФЭ

(толщина до 0.005 – 0.04 мм, активная проводимость до $(50-80) \cdot 10^{-2} \text{ См/см}^2$

при соответствующих показателях немодифицированного Nafion $(5-17) \cdot 10^{-2} \text{ См/см}^2$

4. Метод структурирования

агенты сшивания, $-\text{SO}_2\text{NH-R-NHSO}_2-$, радиационные подходы;

введение связующих и сшивающих полимеров.

5. Слоистые мембраны

(слои с разной эквивалентной массой мембранного полимера)

6. Модифицирование неорганическими компонентами для повышения

водоудерживающей способности.

Наиболее динамично развивающееся направление.

Возможность расширения температурного интервала работы мембраны

а) введение SiO_2

б) введение SiO_2 в сочетании с фосфорновольфрамовой или кремнийвольфрамовой кислотой

**Некоторые характеристики исходной и модифицированной SiO₂ (10 мас.%)
перфторированной ионообменной мембраны МФ-4СК**

Содержание SiO ₂ %	Влагосодержание, % при условиях температура(°C)				Изменение линейных размеров, %		Прочность при разрыве σ _p , МПа	Относи- тельное удлинение при разрыве, %
	отн. влажность(%)				тол- щина	длина		
	20 — 100	125 — 100	125 — 75	125 — 46				
0	21.3± 0.3	4.8± 0.2	4.8± 0.2	4.5± 0.2	13.9	11.9	31.4	191
10	18.1± 0.3	5.4± 0.2	6.5± 0.2	6.0± 0.2	9.8	7.0	32.9	192

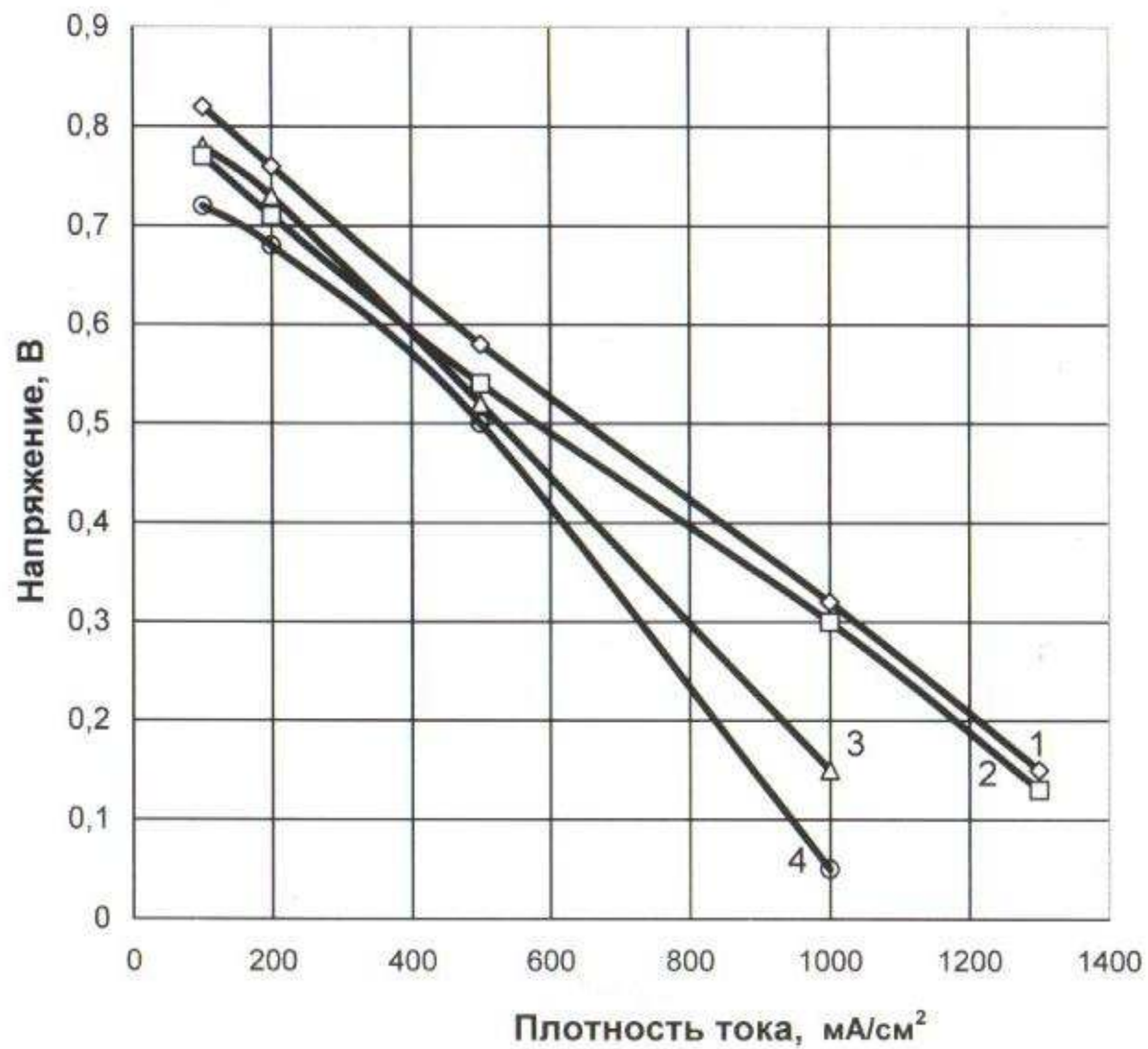
**Протонная проводимость
исходных и модифицированных мембран Nafion**

Тип мембраны	Толщина, мкм	Поверхностное сопротивление, Ом/см ²	Протонная проводимость, См/см (при 110°C и относительной влажности 70%)
Nafion 115	100	1.23	$8.13 \cdot 10^{-3}$
Nafion/SiO ₂	100	0.92	$1.07 \cdot 10^{-2}$
Nafion/SiO ₂ /ФВК	120	0.45	$2.67 \cdot 10^{-2}$

**Относительная водородопроницаемость
исходной и композитной мембраны**

Тип мембраны	Относительная водородопроницаемость γ	
	60°C, отн. влажность 100%	110°C, отн. влажность 70%
Исходная Nafion 115	1	1
Nafion/SiO ₂	1.1	0.59
Nafion/SiO ₂ /ФВК	1.2	0.44

Вольтамперные характеристики мембранных топливных ячеек



Мембрана:

Nafion 115

2 - 100°C

4 - 120°C

Nafion 115 + SiO₂(5.2%)

1 - 100°C

3 - 120°C

Membranen für Polymerelektrolyt- Brennstoffzellen*

ANDREAS GLÜSEN** UND DETLEF STOLTEN

Abbildung 7.
 Entwicklungsstand und Potenzial verschiedener Materialien
 für die klassische PEFC.

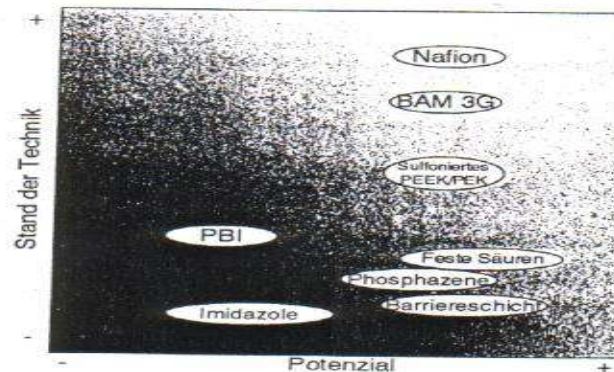


Abbildung 8.
 Entwicklungsstand und Potenzial verschiedener Materialien
 für die DMFC.

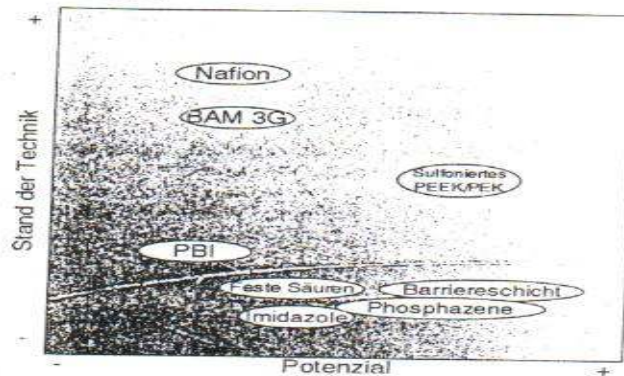


Abbildung 9.
 Entwicklungsstand und Potenzial verschiedener Materialien
 für die Hochtemperatur-PEFC.

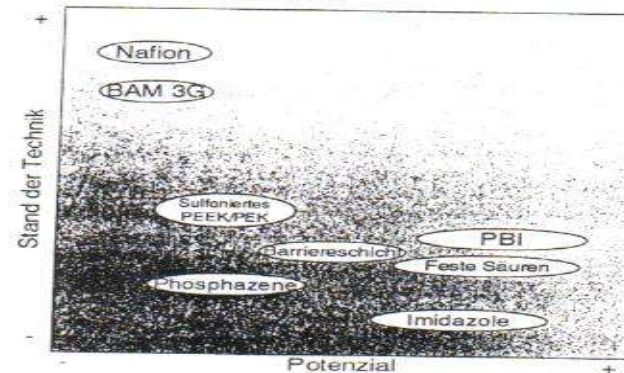


TABLE 2 Summary of conductivity properties and hydration number of non-fluorinated polymer membranes

Polymer	IEC (meq g ⁻¹)	Hydration number at 25°C (membranes swollen in water) mol H ₂ O/SO ₃ H	Hydration number at 100°C (membranes swollen in water) mol H ₂ O/SO ₃ H	Conductivity at 100°C, 100% RH (S cm ⁻¹)	Application type	Reference
Sulfonated poly(ether ether ketone)	1.6	20	52	0.04	H ₂ -O ₂	(6, 44)
	1.3	15	37	0.01	DMFC	^a
	0.6–2.2	N/A	N/A	0.02–0.04	N/A	(27, 42, 45)
	2.48			0.09 ^b		(49)
Sulfonated poly(4-phenoxybenzoyl-1, 4-phenylene)	2.0	9 ^c	N/A	0.01	H ₂ -air DMFC	(47) ^d
Sulfonated polysulfone	1.1	15	17	0.01 (80°C)	H ₂ -O ₂	(39)
	0.41–2.2	5–40	N/A	0.08–0.17	H ₂ -O ₂	(71)
	0.92–1.61	5–10	5–135	0.01–0.05	H ₂ -O ₂	(38)
Sulfonated (styrene/ethylene- butylene/styrene)	1.78	5	N/A	0.04	H ₂ -air	(100, 109) (110)
Sulfonated (butadiene styrene)	1.85	69	N/A	N/A	H ₂ -O ₂	(111)
Sulfonated (ethylene styrene)	33–51 mol% sulfonation			0.07–0.10		(112)
Sulfonated naphthalenic polyimides	1.26	18–30	N/A	0.004–0.02	H ₂ -O ₂	(76–78)
	1.63	19	N/A	0.014		(77)
	1.98	19	N/A	0.037		(76)
	N/A	10 ^c	N/A	0.8 (75°C)		(85)
	1.6–2.7	N/A	^e	0.09–0.21 (80°C)		(88, 90)
Sulfonated poly [bis(3-methylphenoxy) phosphazene]	1.2	20 ^c	^f	0.09 (65°C)	DMFC	(55, 59)
		12 ^{c,g}		0.06 (65°C)		

(Continued)

TABLE 2 (Continued)

Polymer	IEC (meq g^{-1})	Hydration number at 25°C (membranes swollen in water) mol $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$	Hydration number at 100°C (membranes swollen in water) mol $\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$	Conductivity at 100°C, 100% RH (S cm^{-1})	Application type	Reference
Phenylphosphonic acid functionalized poly(aryloxy phosphazenes)	1.17–1.43		N/A	0.04–0.06 (25°C)	DMFC	(61)
Sulfonimide functionalized polyphosphazene	0.99	ca. 23	N/A	0.06 (25°C)	$\text{H}_2\text{-O}_2$	(63)
Sulfonated PEEK-aminated polysulfone blend	1.58	N/A	N/A	0.03	$\text{H}_2\text{-air}$	(92)
Sulfonated PEEK-polybenzimidazole blend	1.26	9	N/A	0.03	$\text{H}_2\text{-O}_2$	(92)
Sulfonated PEEK-polybenzimidazole-A95 blend ^b	0.7	18	N/A	0.015	DMFC	(92, 95)
Phosphoric acid doped sulfonated polysulfone (25–50%)-polybenzimidazole (75–50%) blend	0.81 ^c	1	N/A	0.02–0.2 ^d (80% RH)	$\text{H}_2\text{-O}_2$ QDMFC ^e	(96) (113)

^aM. Dupont, J. Rozière, D.J. Jones & B. Bauer, unpublished data.

^bafter prior heating at 75% relative humidity to 140°C.

^cat 100% RH.

^dV.J. Lee, private communication.

^ewater uptake (% w/w) of 56–122% at 80°C.

^fwater uptake (% w/w) 11–32% at 25°C.

^gcrosslinked polyphosphazene.

^hA95: PSU modified with one group $-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2$, $\text{R} = 1,4\text{-phenylene-}N(\text{et})_2$.

ⁱIEC of sulfonated polysulfone component.

^jwater uptake (% w/w) of 10–19% at 25°C depends on composition of blend.

^kdepends on level of H_3PO_4 doping.

^lquasi-direct methanol fuel cell (reformed hydrogen directly from a methanol reformer).

N/A: not available.

Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33

doi: 10.1146/annurev.mater.33.022702

Copyright © 2003 by Annual Reviews. All rights reserved.

NON-FLUORINATED POLYMER MATERIALS FOR PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

Jacques Rozière and Deborah J. Jones

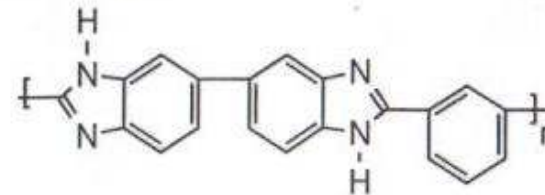
Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 507

Université Montpellier II, 34095 Montpellier cedex 5, France;

email: debtoja@univ-montp2.fr

Technology platform: Polybenzimidazole (PBI)

- Celanese MEA development is based on the high temperature stable polymer polybenzimidazole (PBI)



- Two different types of modified PBI based MEAs with the brand name Celtec® are developed and manufactured at Celanese
 - Celtec®-P (residential and micro FC)
 - Celtec®-V (automotive and DMFC)
- Celanese MEAs represent products of different development status each addressing different market needs

Протонопроводящие мембраны типа Nafion

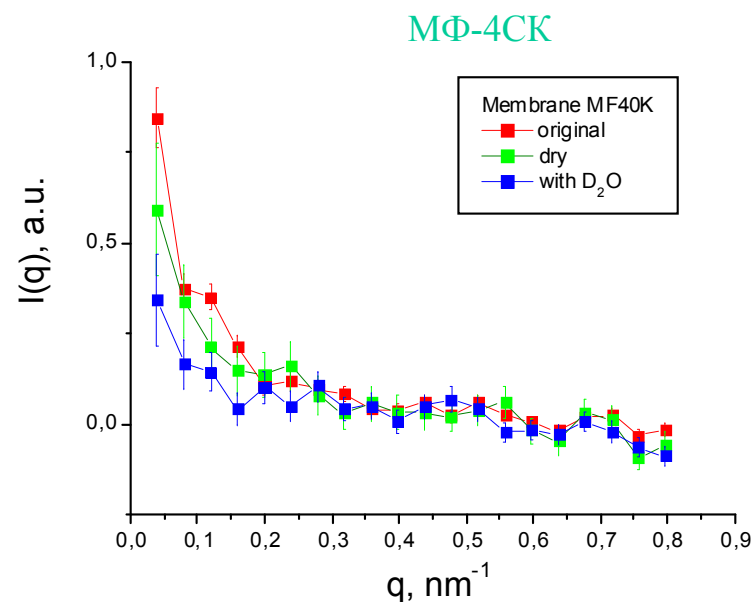
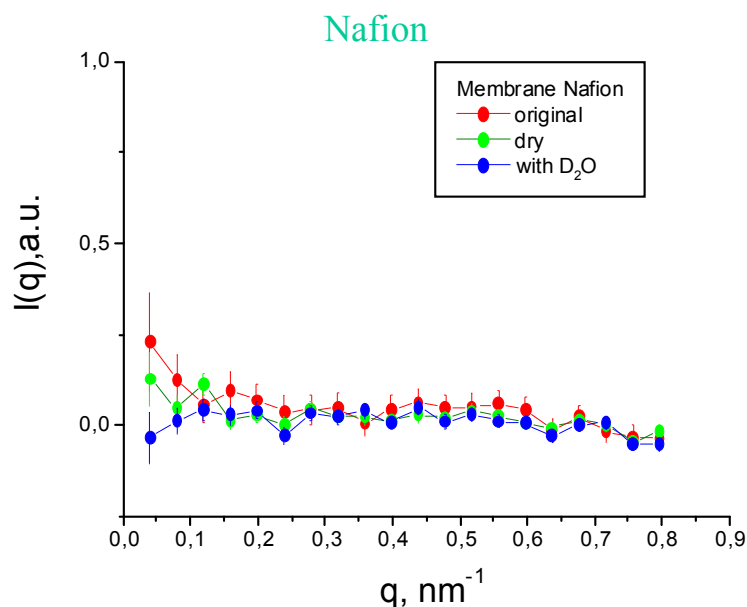
Структура мембран по данным малоуглового рассеяния нейтронов

Исследованы мембраны Nafion и MF-40K в трех состояниях:

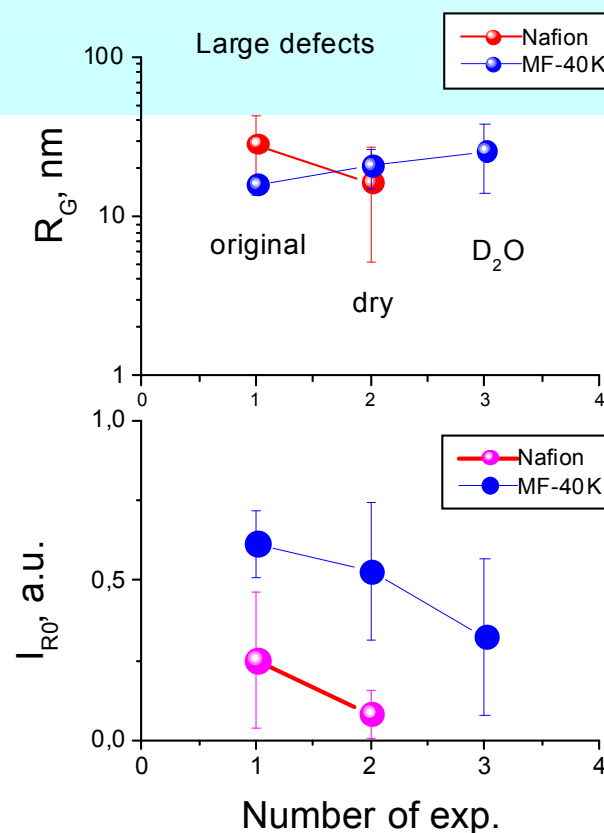
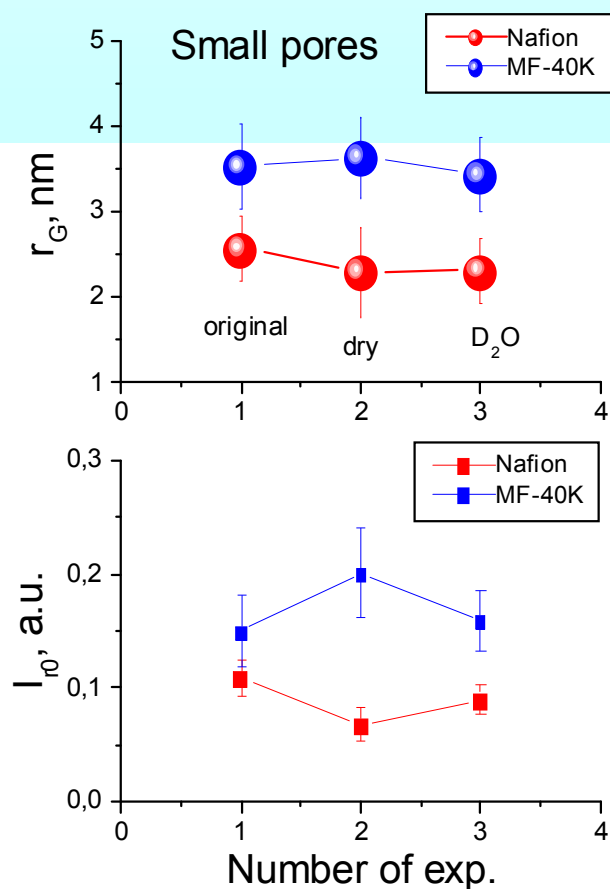
1- исходное; 2 - после высушивания при 100°C; 3 - насыщения высушенных образцов D₂O. Масса Nafion: M₁=0.6045г - исходно, M₂=0.5755г - высушена, M₃= 0.6744 (2.5 часа в D₂O, перед измерением) и M₃=0.637г (после 12 часов измерения).

Масса MF-40K: M₁=0.4870г - исх., M₂=0.4760г - высуш., M₃=0.5347г (в D₂O в течение ~12 часов) и M₃=0.5064г (после 6 часов измерений).

Распределения интенсивностей рассеяния в этих опытах (№ 1-3) для обеих мембран показаны на Рис.1,2 в зависимости от переданного импульса $q=0.04-0.8 \text{ nm}^{-1}$.



Радиус малых объектов (пор), видимых в Nafion, составляет $r_{G1} = 2.6 \pm 0.4$ нм исходно и $r_{G2} = 2.3 \pm 0.5$ нм после сушки. Насыщение образца Nafion D_2O не меняет радиус, $r_{G3} = 2.3 \pm 0.4$ нм. Мембрана MF-40K имеет радиус пор в тех же опытах, $r_{G1} = 3.5 \pm 0.5$ нм, $r_{G2} = 3.6 \pm 0.5$ нм, $r_{G3} = 3.4 \pm 0.4$ нм, который больше, чем в Nafion. Интенсивности рассеяния от малой фракции в сухом MF-40K примерно в два раза выше, чем в Nafion (Рис.5).



Параметры мелкой фракции в Nafion и MF-40K.

Параметры крупной фракции в Nafion и MF-40K

Поскольку $I_{r0} \sim N_r V_r^2 \sim N_r r_G^6$, то из отношения радиусов $r_{G2MF-40K} / r_{G2NAFION} \sim 1.6$ получаем, что в число пор в Nafion в ~ 7 раз больше, чем в MF-40K. Различие для крупной фракции еще более разительно (Рис.6). Если ее размер в обеих мембранах сопоставим $R_G \sim 20\text{nm}$, то интенсивность рассеяния в MF-40K относительно Nafion выше в ~ 2 и 7 раз для исходного и сухого состояния. Более того, при насыщении Nafion D_2O ее полимерная матрица пропускает воду, которая заполняет крупные поры. Они становятся вообще невидимыми (малый контраст D_2O -матрица), чего не происходит в MF-40K. Последняя менее проницаема для воды.

При погружении мембран в D_2O установлено: Nafion берет за 2.5 часа по массе 17.2 % воды, а MF-40K лишь 12.3%.

Для более подробного анализа данных рассеяния требуется знать химический состав и макроскопическую плотность мембран.

DOE Hydrogen Program FY 2004, Progress Report

Проекты с привлечением к участию ведущих университетов, национальных лабораторий, фирм

(Princeton University, Penn State University, University of Connecticut, Amherst Massachusetts University, Stanford Research University)

Национальные лаборатории Lawrence-Berkley, Los-Alamos, Argonne, United Technologies Reachers

Корпорации Mitsubishi, Foster-Miller, Du Pont, United Technologies Corporation и др.

Проекты 2003-2005 гг.

Задание — повышение срока эксплуатации низкотемпературных протонообменных мембран для ТЭ за счет поиска технологий, предотвращающих сбой в работе мембраны Nafion

(Du Pont, United Technologies Corp. — 3 года)

- определен механизм пероксидной атаки
- определены новые структуры (инициаторы) —
- фторированные концевые группы (химическая стабилизация)
- улучшение механических свойств (механическая стабилизация)
- обеспечение изотропности механических свойств при увлажнении

Задание — разработка протонопроводящего полимер-электролитного материала для ТЭ, работающих при 120-150°C и низкой влажности

Направление работ: присоединение к основной цепи полимера (Nafion) дендритных макромолекул, сшитых дендримеров или органо-неорганических гибридных композитов

Достижения: получены водонерастворимые органо-неорганические гибридные полимерные мембраны, смешанные с Нафионом, обладающие термостабильностью до 300°C и протонной проводимостью 0.35 См/см при 80°C и влажности 5%.

Задание: разработка усовершенствованной полимерной мембраны, способной к функционированию при нормальных давлениях и температурах 120-150°C

Направления работ: модификация мембраны неорганическими ионными проводниками и модифицированным дисперсным кремнеземом; формирование полиблочных полимерных систем с разделением фаз; влияние заместителей на сродство имидазола к протону и адсорбцию.

Достижения:

- лучший результат получен для Нафиона, наполненного фосфатом циркония
- получен дисперсный модифицированный кремнезем с присоединенными сульфоновыми группами
- созданы полиблочные полимерные системы для мембран с высокой протонной проводимостью
- предложены «тканые» (целенаправленно сформированные) наноструктуры для введения высокосульфированных полимеров в полимерные композиты
- предложено использовать ионные жидкости в качестве протонопроводящих сред



US 20030113603A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Highgate(10) **Pub. No.: US 2003/0113603 A1**(43) **Pub. Date: Jun. 19, 2003**(54) **HYDROPHILIC POLYMERS AND THEIR
USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS**(52) **U.S. Cl.** **429/30; 204/296; 427/115;
429/32; 429/33; 429/38; 521/27**(76) **Inventor: Donald James Highgate, Surrey (GB)**Correspondence Address:
**SALIWANCHIK LLOYD & SALIWANCHIK
A PROFESSIONAL ASSOCIATION
2421 N.W. 41ST STREET
SUITE A-1
GAINESVILLE, FL 326066669**(57) **ABSTRACT**

A hydrophilic cross-linked polymer obtainable by copolymerisation of hydrophobic and hydrophilic monomers that give a cross-linked hydrophilic polymer on polymerisation; a monomer including a strongly ionic group; and water is useful as the membrane in an assembly that can be used in an electrolyte or fuel cell.

More generally, a membrane electrode assembly comprises electrodes and an ion-exchange membrane which comprises a hydrophilic polymer including a strongly ionic group.

A method for producing a membrane electrode assembly comprising electrodes and an ion-exchange membrane, comprises introducing between the electrodes a material or materials from which the membrane can be formed, and forming the membrane in situ.

(21) **Appl. No.: 10/236,665**(22) **Filed: Sep. 6, 2002**(30) **Foreign Application Priority Data**Sep. 7, 2001 (GB) 0121714.0
Jan. 9, 2002 (GB) 0200421.6
Jan. 9, 2002 (GB) 0200422.4**Publication Classification**(51) **Int. Cl.⁷** **H01M 8/10; B05D 5/12;
C25B 13/04; C08J 5/22**

US 20030226762A1

(19) **United States**(12) **Patent Application Publication**
Highgate et al.(10) **Pub. No.: US 2003/0226762 A1**(43) **Pub. Date: Dec. 11, 2003**(54) **METHOD OF PHOTOELECTROLYSIS**(30) **Foreign Application Priority Data**(76) **Inventors: Donald James Highgate, Surrey (GB);
Jonathan Anthony Lloyd, Lincs (GB)**

Feb. 20, 2002 (GB) 0204028.5

Publication ClassificationCorrespondence Address:
**SALIWANCHIK LLOYD & SALIWANCHIK
A PROFESSIONAL ASSOCIATION
2421 N.W. 41ST STREET
SUITE A-1
GAINESVILLE, FL 326066669**(51) **Int. Cl.⁷** **C25B 1/02**
(52) **U.S. Cl.** **205/628; 205/632**(57) **ABSTRACT**

A method for the photoelectrolysis of a liquid or gaseous species, comprises irradiating an ion exchange membrane of a membrane electrode assembly, wherein the membrane is an optically transparent material and comprises the species.

(21) **Appl. No.: 10/370,339**(22) **Filed: Feb. 19, 2003**

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 March 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/020332 A2

(51) International Patent Classification?: **H01L 31/00**

(21) International Application Number:
PCT/GB2004/003570

(22) International Filing Date: 19 August 2004 (19.08.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0319799.3 22 August 2003 (22.08.2003) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): **ITM FUEL CELLS LTD.** [GB/GB]; Villa Farm, Jack Haws Lane, Barnack, Stamford, Lincolnshire PE9 3DY (GB).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **HIGHGATE, Donald, James** [GB/GB]; The Wilderness, Holmbury

Hill Road, Holmbury St Mary, Dorking, Surrey RH5 6NS (GB). **HARRISON, Lindsey** [GB/GB]; ITM Fuel Cells Ltd., Villa Farm, Jack Haws Lane, Barnack, Stamford, Lincolnshire PE9 3DY (GB). **BOURNE, Simon** [GB/GB]; ITM Fuel Cells Ltd., Villa Farm, Jack Haws Lane, Barnack, Stamford, Lincolnshire PE9 3DY (GB).

(74) Agent: **GILL JENNINGS & EVERY**; Broadgate House, 7 Eldon Street, London EC2M 7LH (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

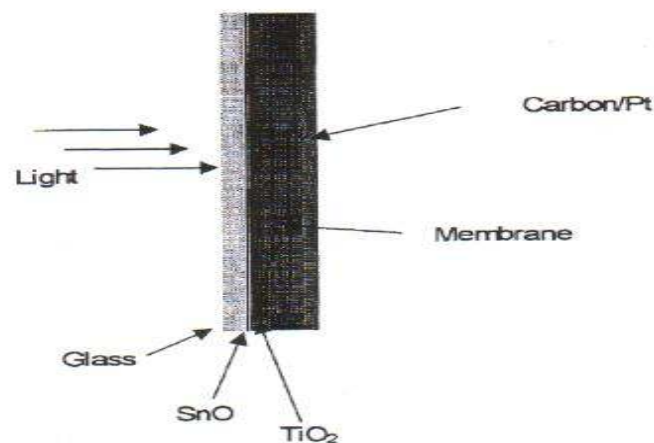
[Continued on next page]

(54) Title: PHOTOVOLTAIC CELL

(57) Abstract: A photovoltaic cell is a membrane electrode assembly capable of transmitting light.



WO 2005/020332 A2



Заключение

1. В результате выполненных исследований освоена технология осуществления многостадийного синтеза 4-трифторметил-3,6-диоксаперфтороктен-7-сульфонилфторида-1 (мономера ФС-141).

Наработано более 2 кг ФС-141 необходимой степени чистоты.

2. Собрана установка для сополимеризации тетрафторэтилена с ФС-141. Методами сополимеризации во фреоне с использованием простого перекисного и полностью перфторированного инициатора, а также методом эмульсионной полимеризации определены оптимальные условия, обеспечивающие получение кондиционного по эквивалентной массе и молекулярной массе сополимера. Наработано необходимое количество сополимера для изучения свойств мембранного сополимера и полимерных мембран для модификации.

Обращено внимание на перспективы эмульсионного метода сополимеризации.

3. Изучена возможность модификации полимерных мембран введением в структуру мембраны МФ-4СК наноструктурных наноструктурных дисперсных частиц SiO_2 с целью улучшения вольт-амперных характеристик и эксплуатационных свойств полученных мембран.

4. Исследовано влияние концевых групп на эксплуатационные характеристики получаемых мембран. Показано, что концевые группы углеводородных пероксидов приводят к существенному снижению долговечности или работоспособности мембран в сравнении с концевыми группами, возникающими от фторированных пероксидов.

5. Анализ литературных сведений по совершенствованию и применению полимерных мембран типа Нафион указывает на то, что возможности использования этого типа мембран далеко не исчерпаны.

6. Рассмотрены новые пути формирования полимерных мембранных материалов, появившиеся в патентах последних лет.

В работе принимали участие:

Сотрудники Санкт-Петербургского филиала Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН:

проф. В.Н.Павлюченко

к.х.н. О.Н.Примаченко

к.х.н. О.В.Сорочинская

к.-ф.м.н. С.П.Федоров

к.х.н. С.В.Мякин

к.х.н. С.Я.Хайкин

Сотрудники РНЦ «Прикладная химия»

д.х.н. Л.Ф.Соколов

д.х.н. В.Г.Барабанов

к.х.н. А.В.Дмитриев

Сотрудники АО «Пластполимер»

к.х.н. С.В.Тимофеев

к.х.н. С.В.Боброва

к.х.н. Р.Н.Острижко

проф. В.А.Трунов (*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П.Константинова РАН*)

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ!