Полимерные электролиты

Дизайн полимерных электролитов
(баланс «проводимость – механические свойства»)

- Чистые кислотные полимеры
  - Фазовое разделение гидрофобных (стабильность) и гидрофильных (проводимость) групп
    - Перфторированные полисульфоновые кислоты
    - Углеводородные полисульфоновые кислоты
  - Сшитые полимеры
    - Химическое или ионное сшивание
  - Пришитые мембраны
    - Радиационная пришивка или модификация треков электронных и ионных пучков

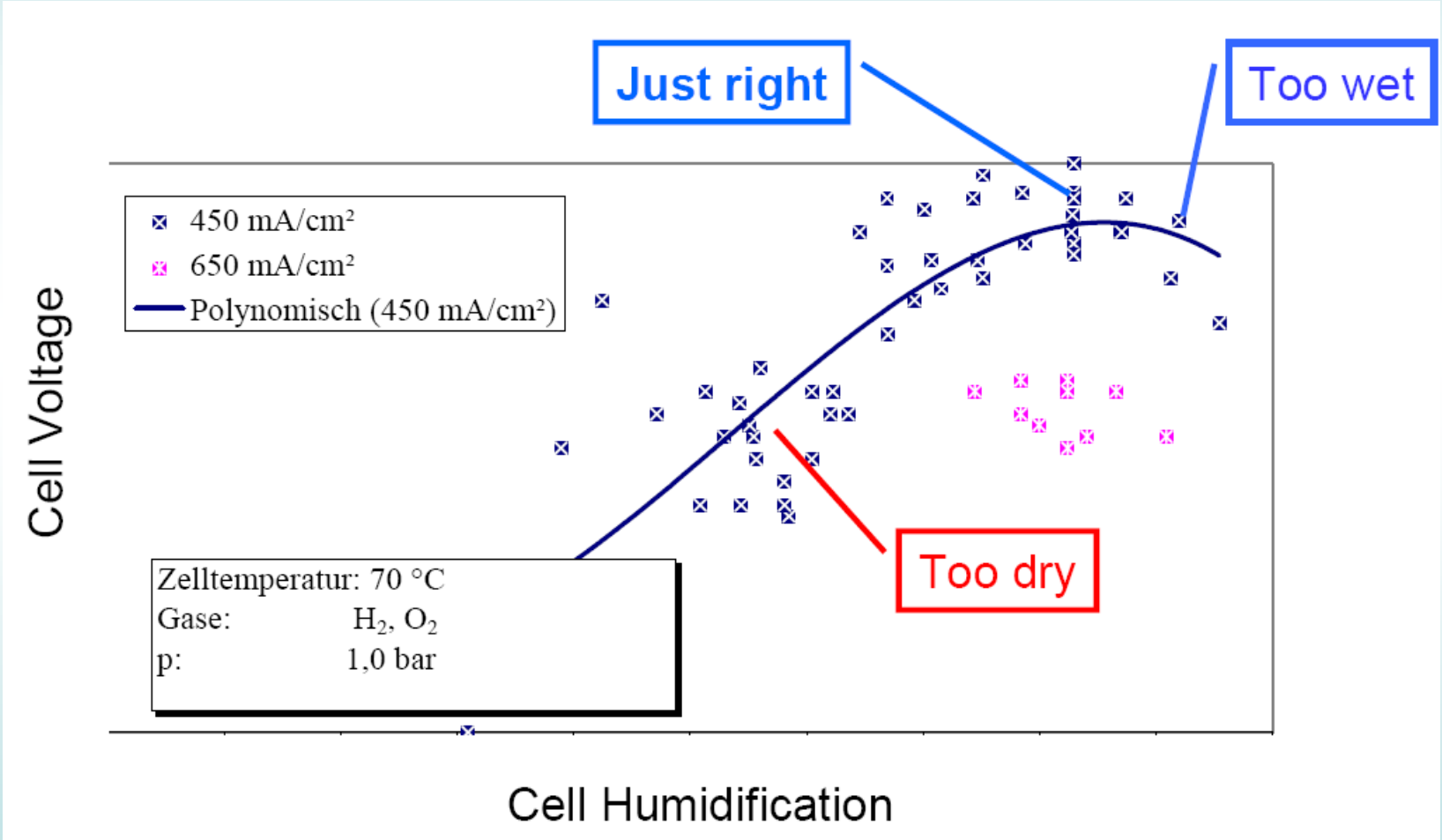
- Композиты
  - Фосфорная кислота в матрице полибензимидазолов
  - Инертные неогранические включения (SiO_2, TiO_2)
  - Протонпроводящие неорганические включения (фосфаты, фосфонаты циркония, фосфоровольфрамовая кислота ит.п.)

- Увеличение рабочей температуры, проводимости и механических характеристик

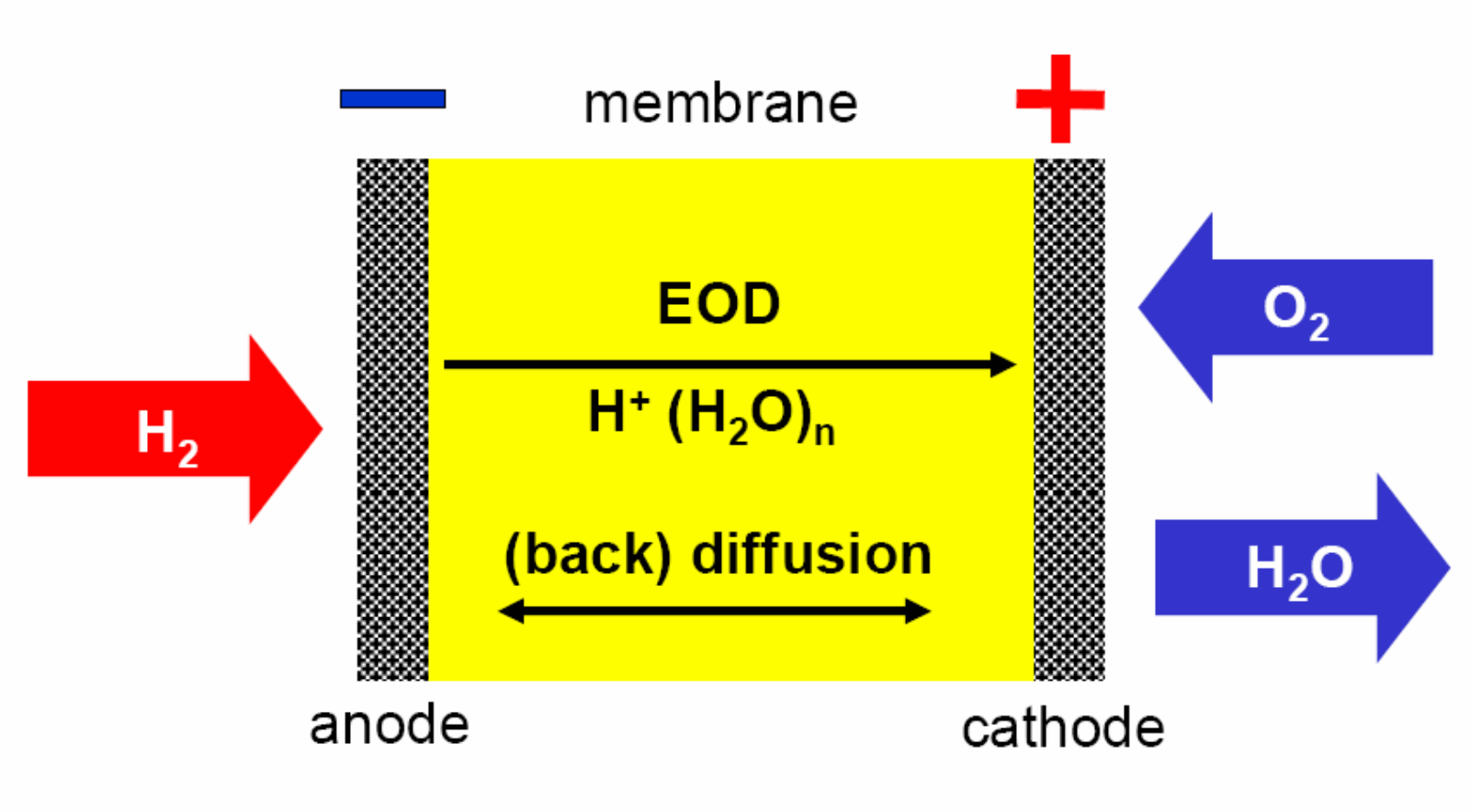
“Water management”

- Вода образуется на катоде в результате реакции (количество определяется законом Фарадея)
- Вода поступает на анод (и катод) в виде пара (увлажнение газовых реагентов)
- Проводимость мембраны достаточна только в присутствии воды
- Излишки воды затопляют пористые структуры АС и ГДС и должны удаляться
- Электроосмотическое увлечение потоком протонов (с анода на катод)
- Обратная диффузия (материал и толщина мембраны)

“Water management”



Электроосмотическое увлечение потоком протонов



Для Nafion коэффициент EOD: 1 (λ=14) ÷ 2.5 (λ=22)

Механизмы деградации полимерных мембран

- Химическая деградация: активационный процесс с энергией активации 18-19 ккал/моль
- Пероксидные или гидроксидные радикалы
  - Источник радикалов: неполное восстановление кислорода, кроссовер кислорода (низкий потенциал относительно д.в.э.)
- Образование ионов фтора или олигомерных перфторированных сульфоновых кислот
- Формирование локальных дефектов (“pinholes”)

- Блокировка SO_3 групп катионами примесей

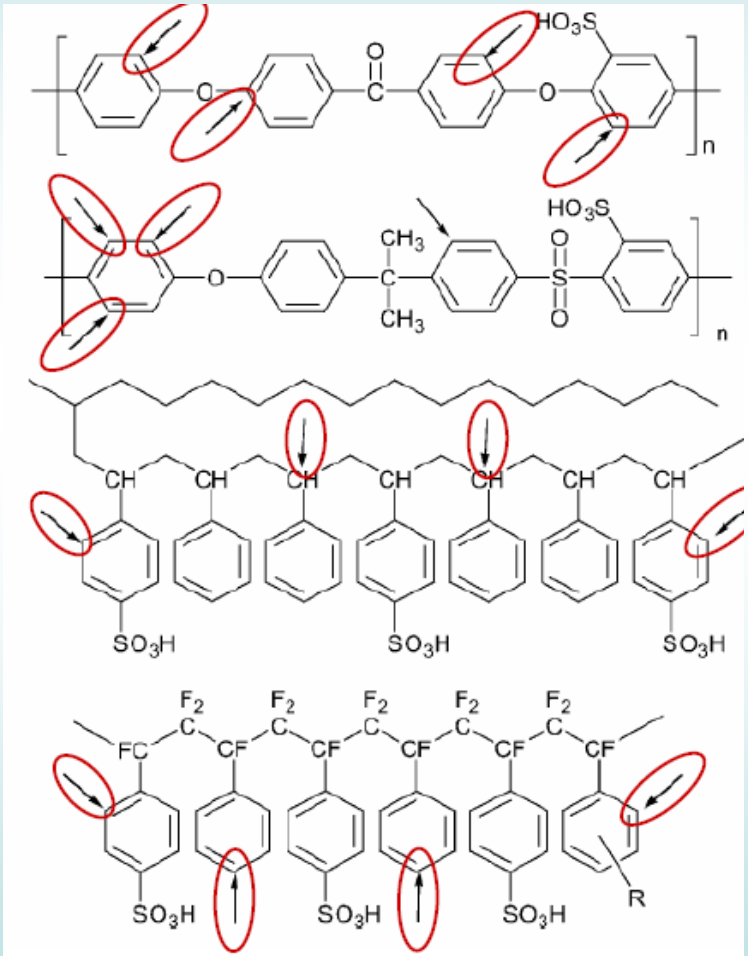
Стабильность полимерных материалов

- Nafion, Flemion, etc. >
- Сшитые сульфированные полифосфазены, сульфированный политрифторстирол >
- Фосфорилированный ПБИ >
- Сшитый сульфированный полистирол (высокая степень сшивания) >
- Сульфированный полифенилен >
- Сшитый сульфированный полистирол (низкая степень сшивания), сульфированный ПБИ, полисульфоны

Минимизация процессов деградации

- Уменьшение загрязнений ионами металлов (Fe^{2+}, Cu^{2+}, …)
- Использование агентов, связывающих радикалы
- Минимизация кроссовера кислорода

Механизмы деградации: связи, атакуемые OH радикалами



Среднетемпературные полимерные мембраны на основе полибензимидазолов

- Производство компании PEMEAS



- www.pemeas.com

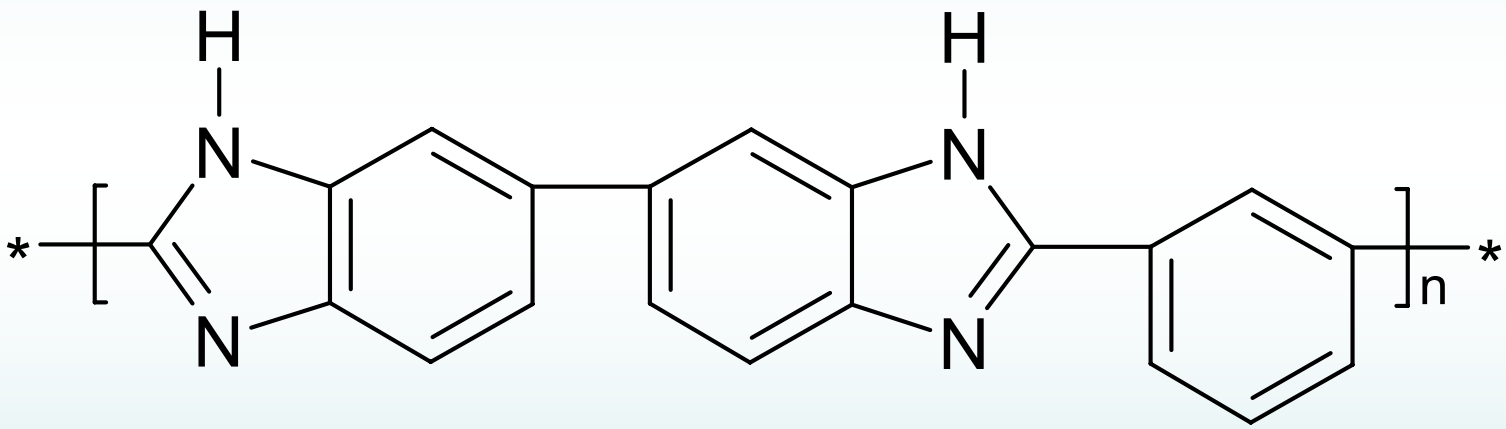
Мембранно-электродные блоки

- Рабочая температура 160-180°С
- Мембрана – полибензимидазол, допированный фосфорной кислотой
- Электроды, адаптированные к высоким температурам

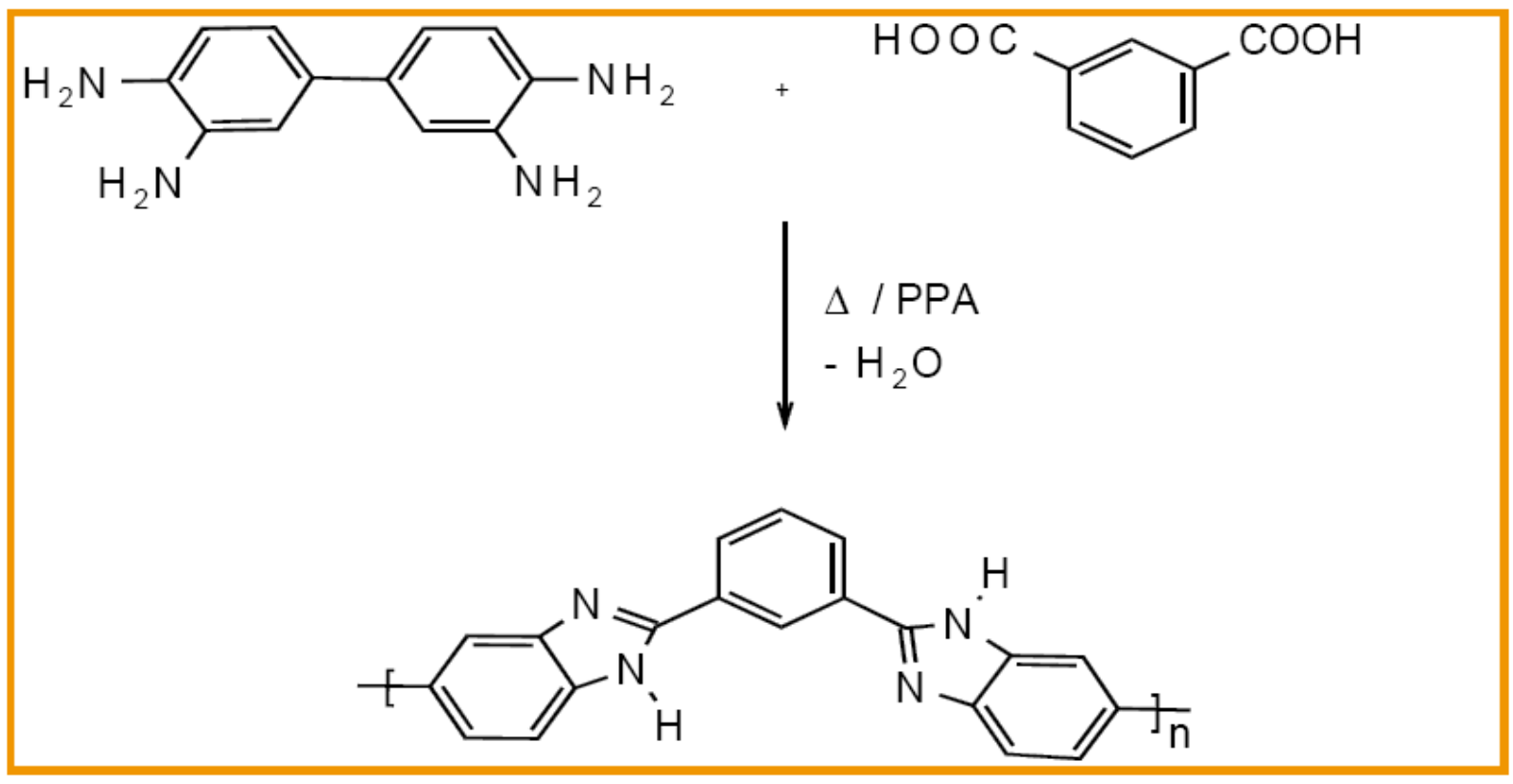
Преимущества среднетемпературных ТЭ

- Большая толерантность по отношению к CO и отсутствие необходимости увлажнения реагентов
- Более простая конструкция => большая надежность и меньшая стоимость
- Большая эффективность использования тепла и более простая система охлаждения блоков

Полибензимидазол (PEMEAS)



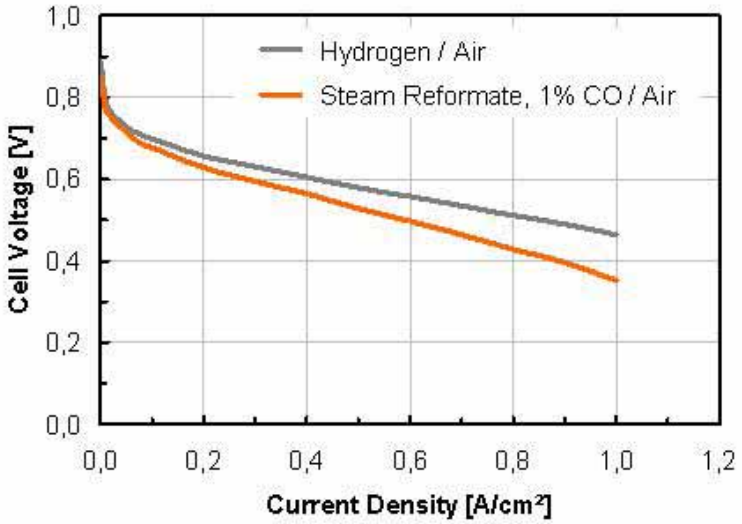
Синтез в полифосфорной кислоте



Разрядные характеристики МЭБ Celtec-P 1000 (Pemeas)

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

Performance of Celtec®-P 1000 under reformate conditions

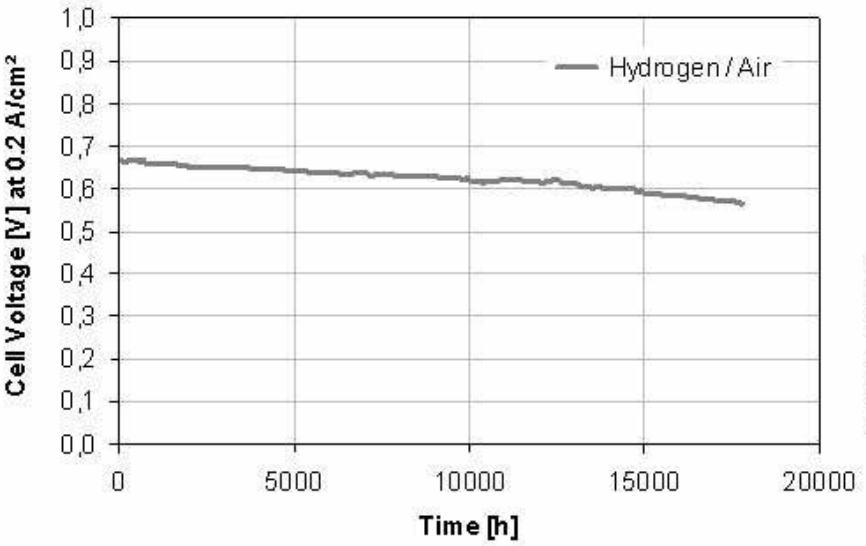


Active area: 50 cm²
Temperature: 160°C
Ambient pressure
Anode: lambda 1.2
Cathode: lambda 2.0
Reformate: 70% H2,
29% CO2, 1%CO

Долговременная стабильность

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

Durability test data of Celtec®-P 1000:
More than 18.000 hours operation time



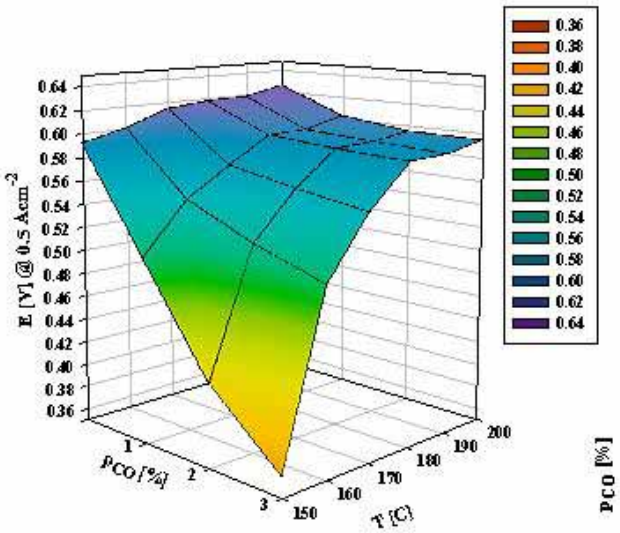
Active area: 45 cm²
Temperature: 160°C
No humidification
Ambient pressure
Anode: H2, lambda 1.2
Cathode: air, lambda 2.0

Stable long term performance with voltage drop of less than 6 µV/h

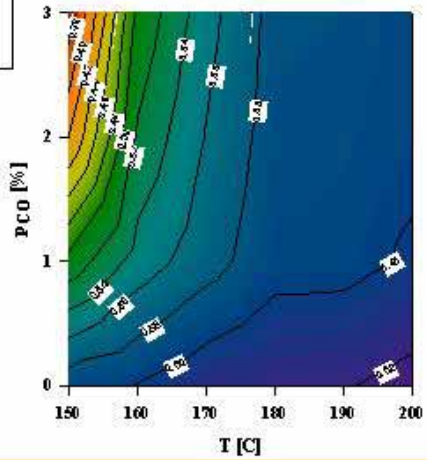
Толерантность к CO

PEMEAS
Fuel Cell Technologies

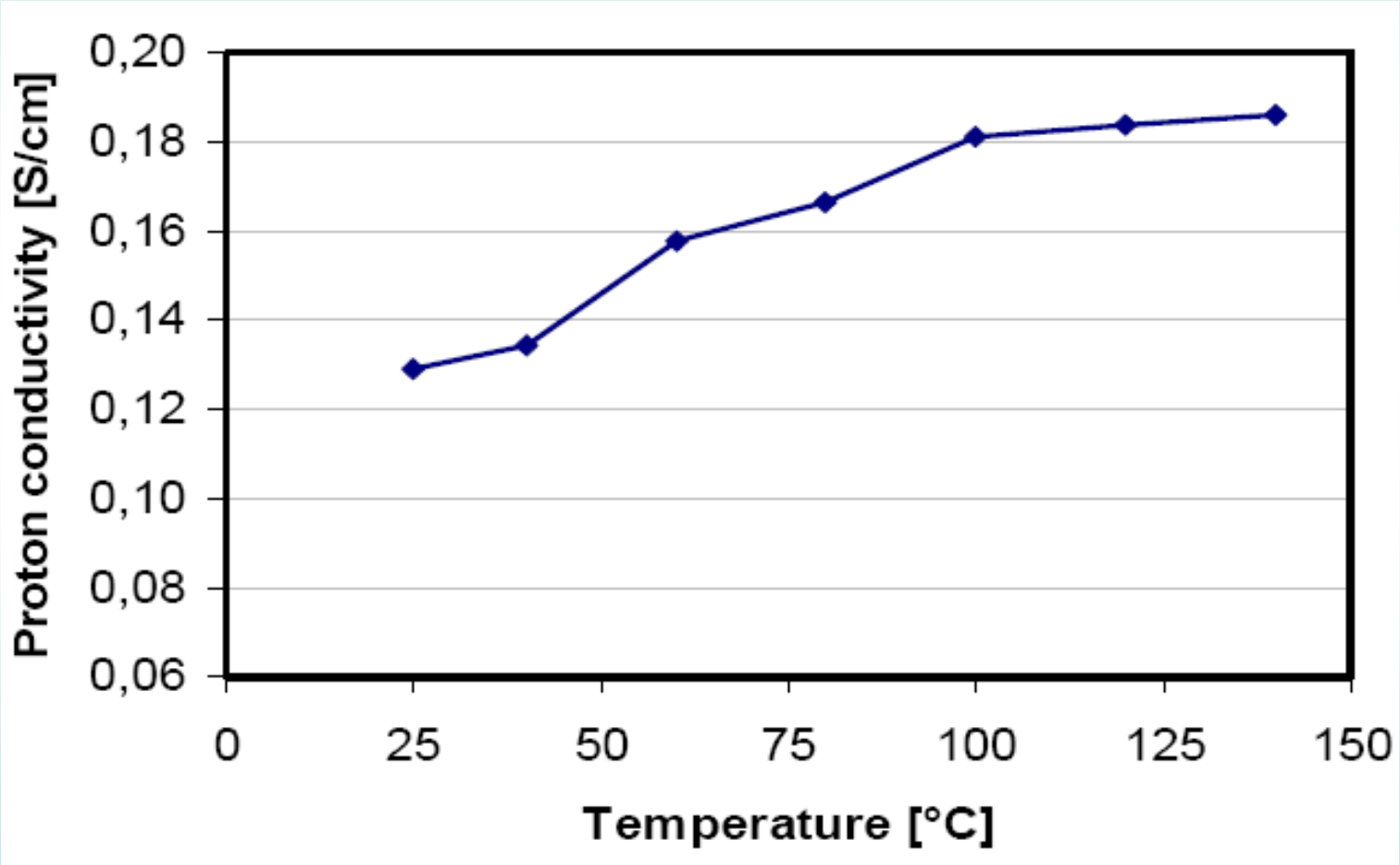
CO-Tolerance of Celtec®-P Series 1000 MEA



Between 160 and 180 °C, the MEA can tolerate CO concentrations of 1 to 3 Percent



Проводимость Celtec мембран



Особенности ПБИ-систем

- Увлажнение не требуется, но необходим специальный регламент запуска / остановки (минимизация потерь электролита с водой)
- Рабочие температуры >120° С
- Стабильность компонент к фосфорной кислоте при повышенных температурах

Композитные полимерные электролиты

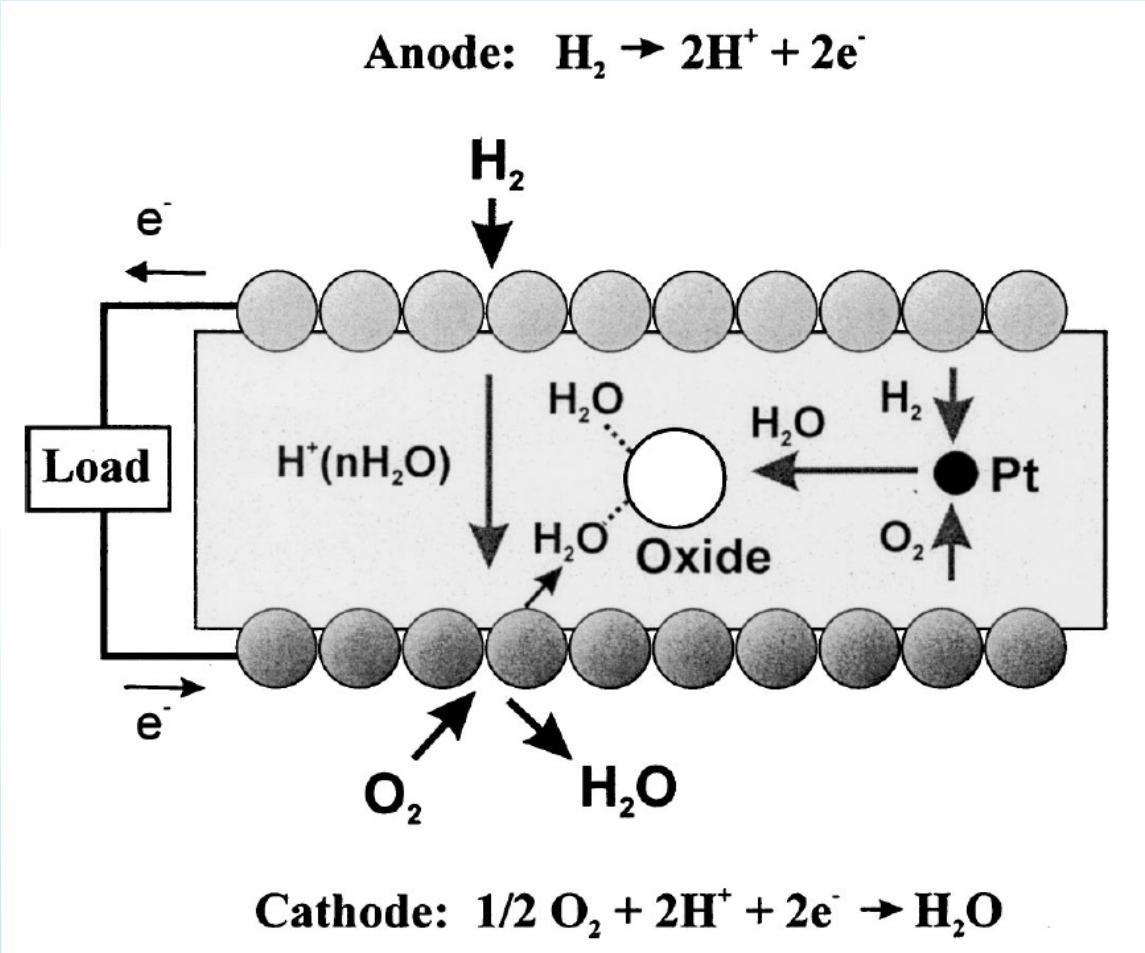
- Повышение рабочей температуры:
  - Толерантность к примесям (CO, NH_3, …)
  - Быстрая кинетика реакции => уменьшение использования благородного металла
  - Улучшенный теплоотвод и улучшенная утилизация тепла

  Для авто-приложений, желательная температура около 120 °C

Стратегии увеличения рабочей температуры

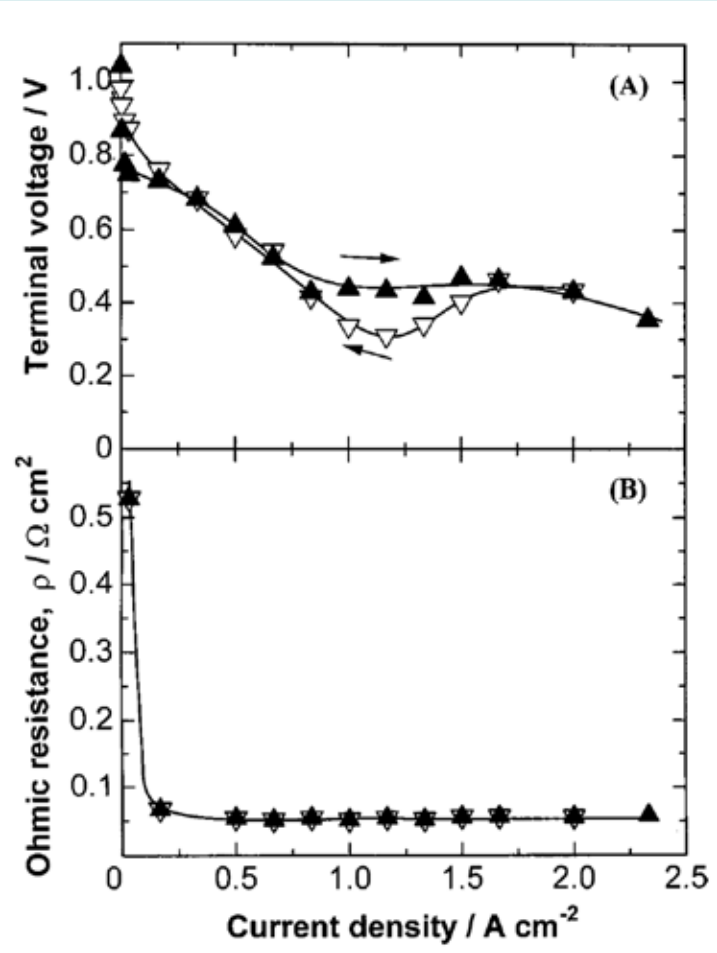
- Увеличение давления
  - Потери, кроссовер газовых реагентов
- Генерация воды в мембране
  - Включение платиновых частиц в матрицу мембраны (увеличенное использование благородного металла, генерация радикалов пероксида при низких потенциалах)
- Включение неорганических наночастиц
  - Регуляторы содержания воды (оксиды кремния, алюминия, титана)
  - Неорганические протон-проводящие допанты (гетерополикислоты: фосфорномолибденовая кислота, и т.п.)
  - Твердые ион-проводящие материалы (фосфаты, фосфонаты циркония и т.п.)

Концепция «самоувлажнения» Watanabe



Увеличение внутреннего каталитического увлажнения мембраны при помощи частиц оксидов металлов

Характеристики ПМ Nafion, модифицированной Pt и TiO_2



- Частицы Pt и TiO_2 (импрегнация + восстановление / гидролиз-конденсация)

  в полимерной матрице при 80°C, атмосферном давлении и без увлажнения реагентов

Модификация ПМ неорганическими нелетучими кислотами

- Сольватация протонов сульфо-групп
- Создание сети ионных кластеров
- Доноры протонов
- Связывание и удержание воды
- Уменьшение газопроницаемости
- Модификация механических свойств

Модификация ПМ неорганическими материалами

- Неорганические протонные проводники
  - $Zr(HPO_4)_2$ (электрохимическое или химическое внедрение)
  - Гетерополикислоты
  - Фосфорная кислота
  - Расплавы кислых солей
- Функциональные наполнители могут взаимодействовать с электрохимической системой
  - Например, алюминийсодержащие цеолиты, глины, бемит, и т.п. могут снижать каталитическую активность АС

Отливка пленок с наполнителем в виде дисперсных частиц

- Дисперсии микрочастиц
  - Простой метод
  - Формирование агломератов
- Коллоидные растворы
  - Эмульсификация водных коллоидных растворов (например, частиц оксида кремния) в неорганических растворителях
  - Деламинация слоистых материалов (например, фосфатов циркония)

Слоистый фосфат циркония

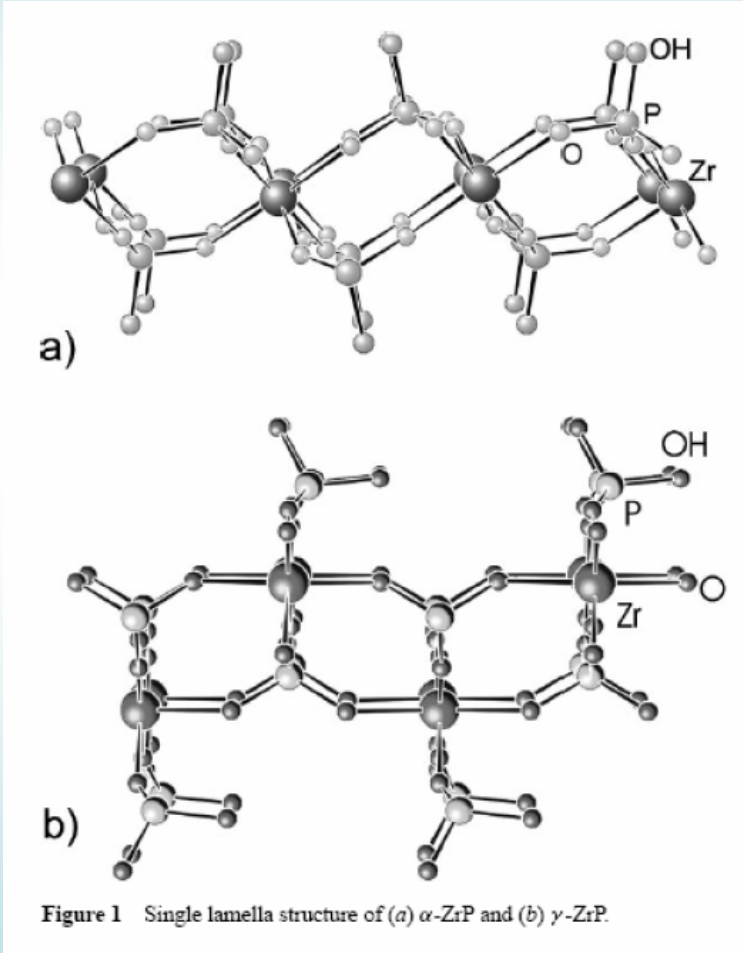
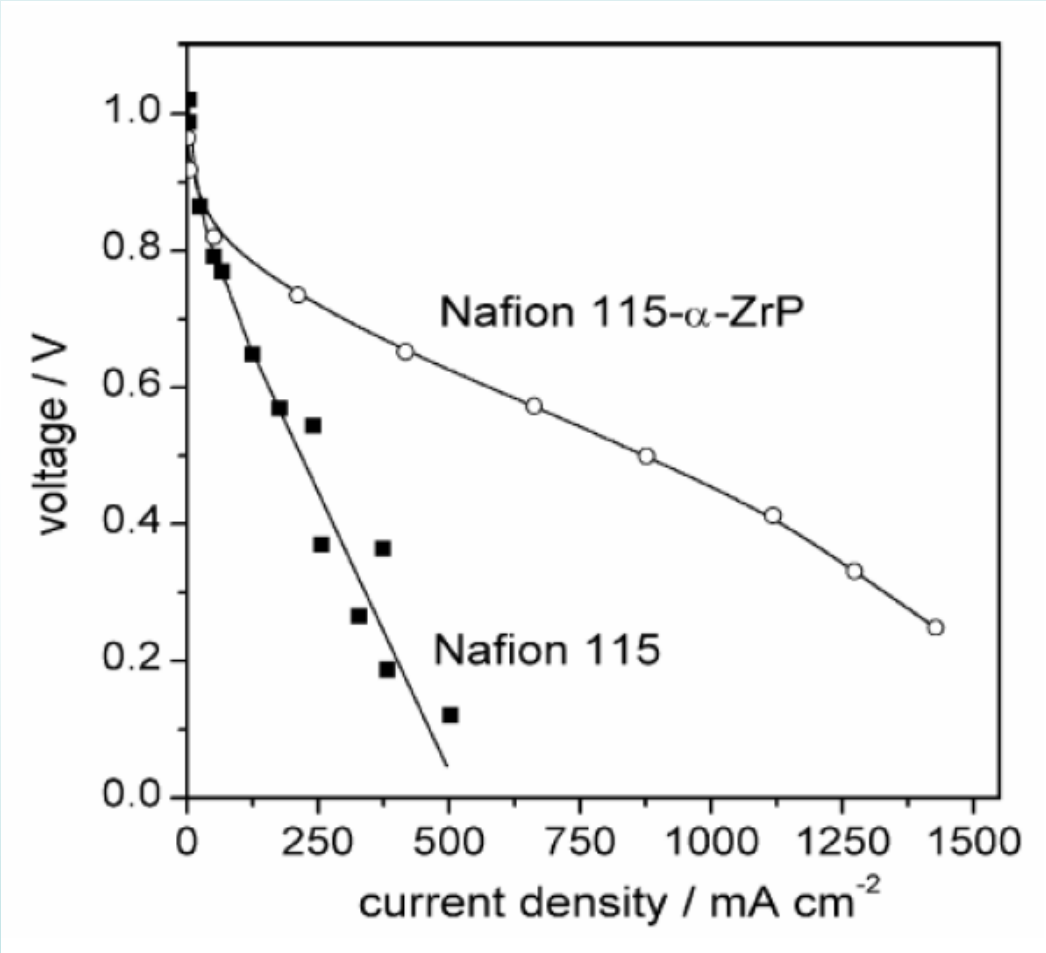


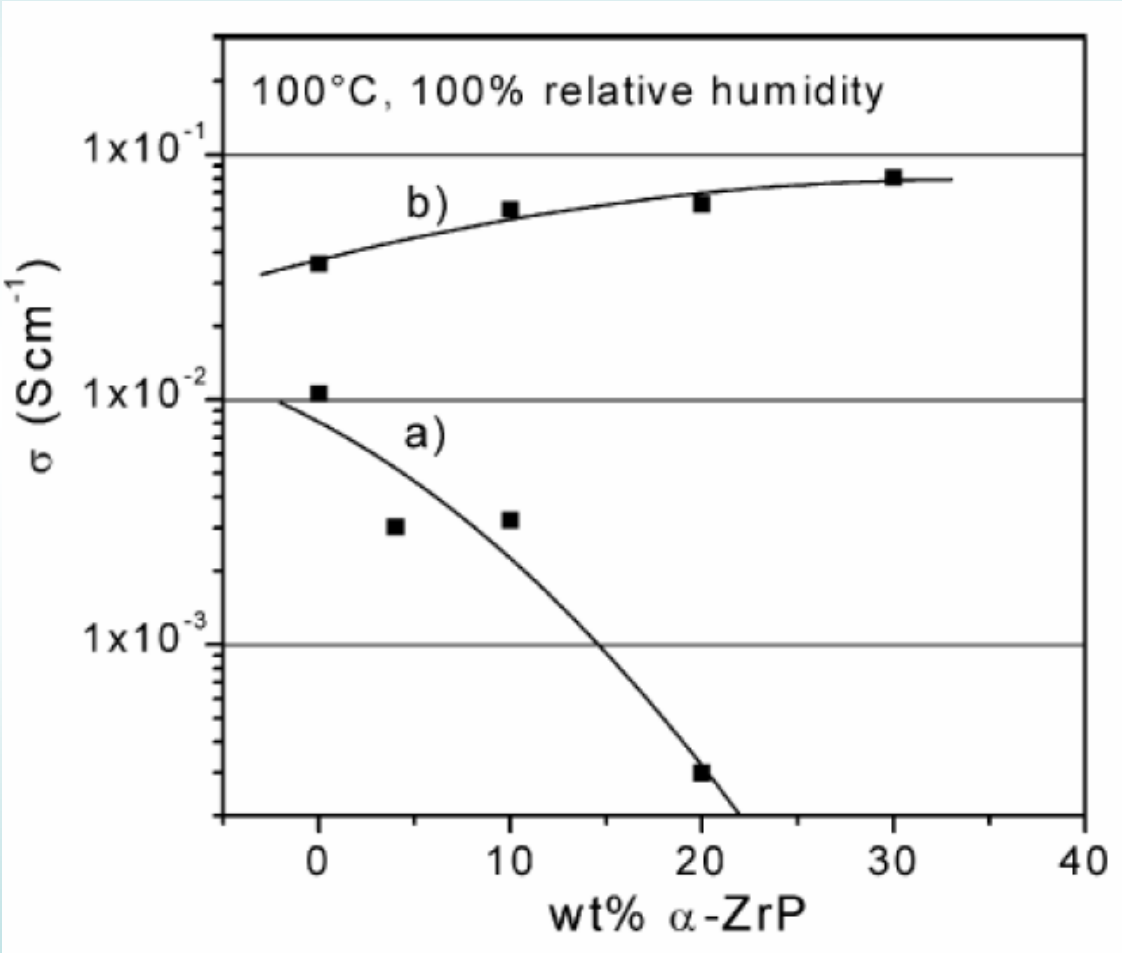
Figure 1 Single lamella structure of (*a*) α-ZrP and (*b*) γ-ZrP.

Разрядные характеристики МЭБ на основе ПМ Nafion + ZrP



H_2 / O_2, давление 3 атм, температура ячейки – 130 °C, увлажнителей – 130 °C

Проводимость в зависимости от количества наполнителя



b) – s-PEEK + выращенные in situ частицы ZrP

a) – s-PEK (FuMA-Tech) + деламинированные частицы ZrP

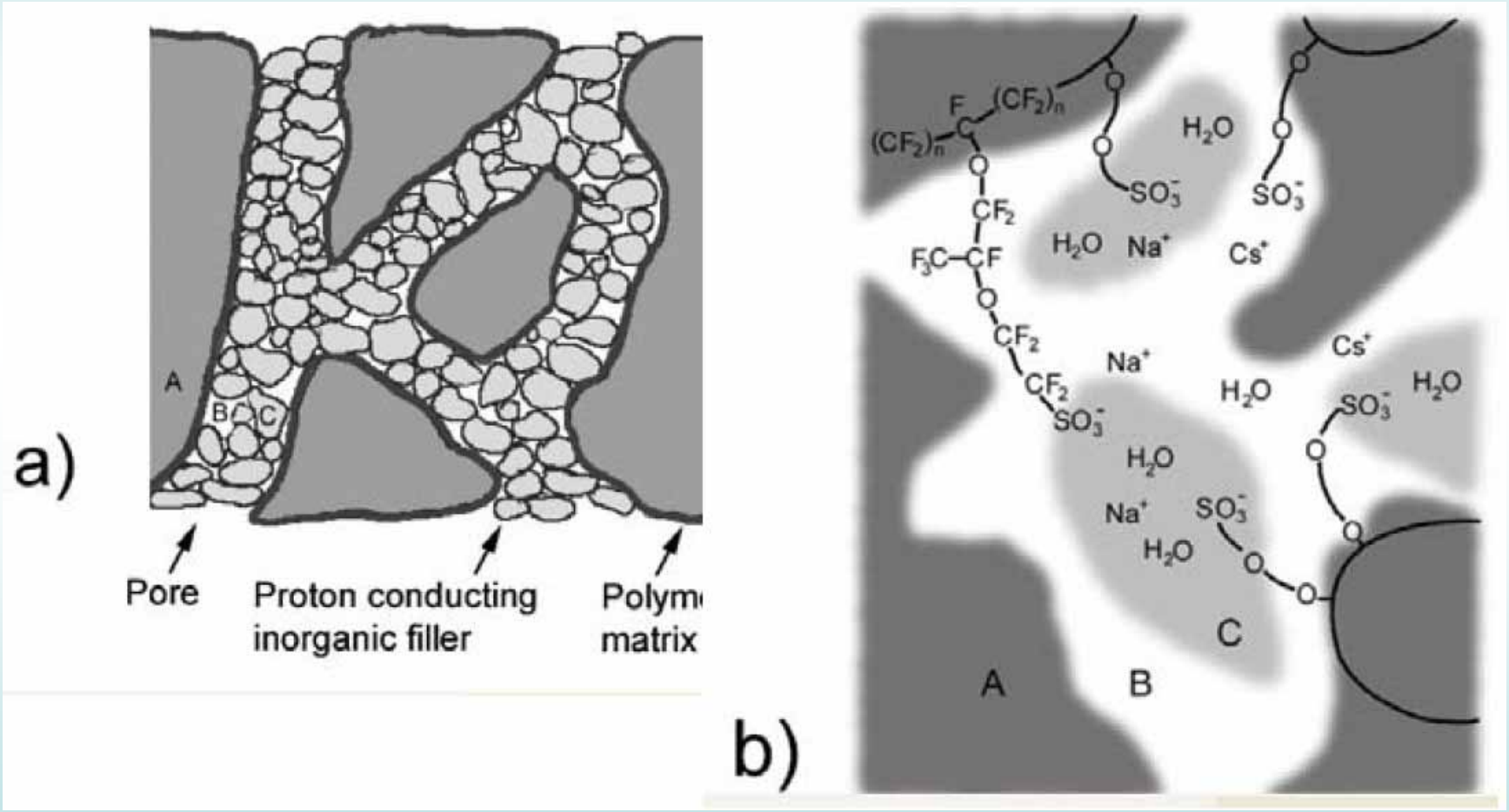
Формирование частиц наполнителя in situ

- Введение прекурсора в мембрану
  - Импрегнирование
  - Ионообмен
- Конверсия прекурсора в материал наполнителя
  - Гидролиз силанов (кислотно-катализированный)
  - Осаждение обменных ионов
- Добавление прекурсора при отливке

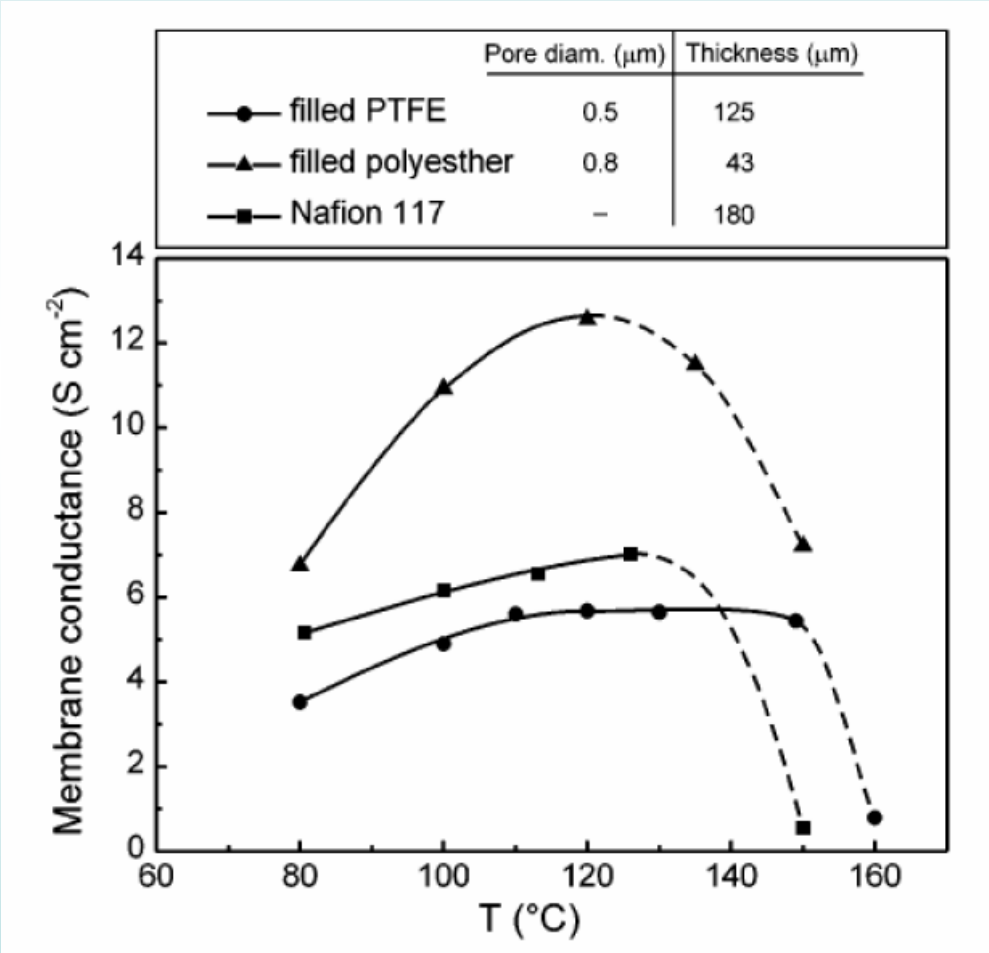
Микропористые мембраны с неорганическим наполнителем

- Микропористая мембрана (например, ПТФЭ)
- Прямое наполнение наночастицами
- In situ формирование (гидролиз и осаждение)
- In situ формирование (диффузия реагентов)

Морфология пористой мембраны с наполнителем (а) и ПМ Nafion (б)



Проводимость пористых мембран с наполнителем



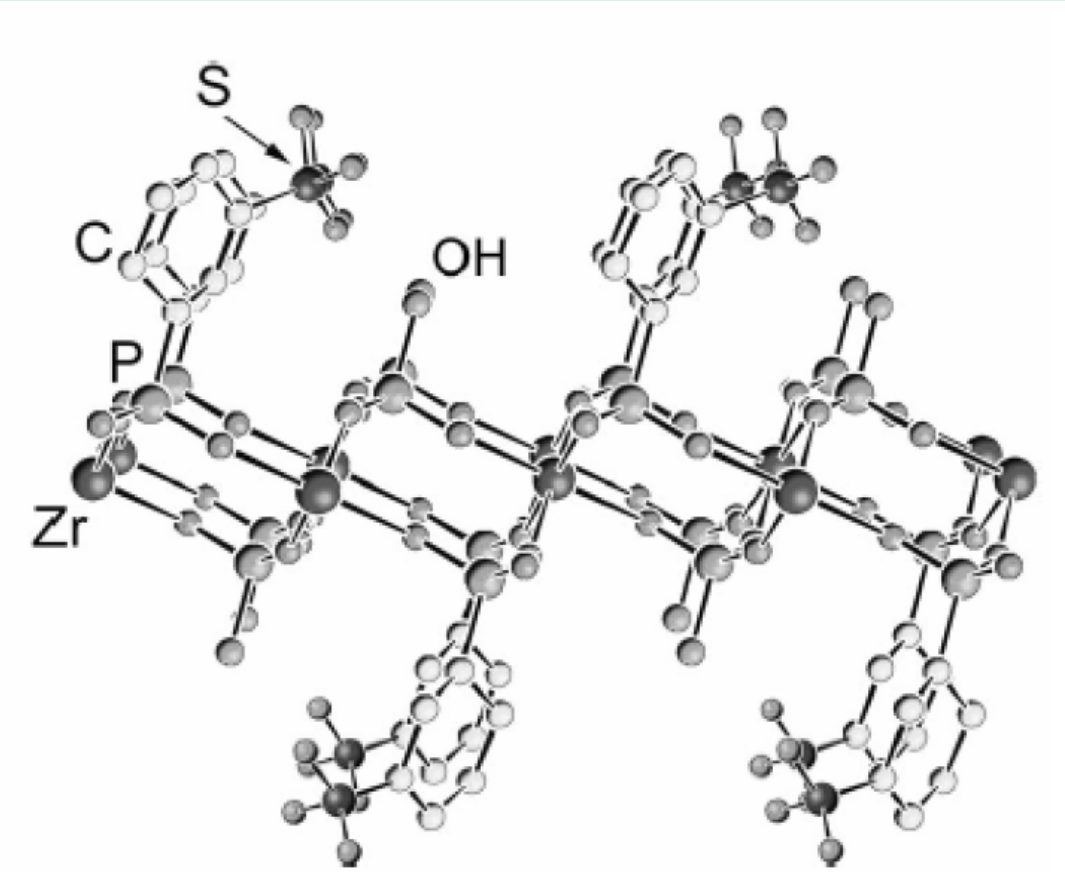
$Zr(O_3P\text{-}OH)(O_3P\text{-}C_6H_4SO_3H)\cdot n\ H_2O$

Проводимость слоистых фосфатов и фосфонатов

	σ (S cm^{-1})
α-$Zr(O_3P\text{-}OH)_2 \cdot H_2O$ (crystalline)	$1.8 \cdot 10^{-5}$
γ-$ZrPO_4[O_2P(OH)_2] \cdot 2H_2O$ (crystal.)	$2 \cdot 10^{-4}$
α-$Zr(O_3P\text{-}OH)_2 \cdot H_2O$ (semicrystal.)	$2–7 \cdot 10^{-4}$
$Zr(O_3P\text{-}OH)_2 \cdot nH_2O$ (amorphous)	$1–5 \cdot 10^{-3}$
$Zr(O_3P\text{-}OH)_{1.5}(O_3P\text{-}C_6H_4SO_3H)_{0.5}$ (amorphous)	$0.9–1.1 \cdot 10^{-2}$
γ-$ZrPO_4[O_2P(OH)_2]_{0.54}[O_2P(OH)C_6H_4SO_3H]_{0.46} \cdot nH_2O$ (crystal.)	$5 \cdot 10^{-2}$
$Zr(O_3P\text{-}OH)(O_3P\text{-}C_6H_4SO_3H) \cdot nH_2O$ (semicrystal.)	$0.8–1.1 \cdot 10^{-1}$

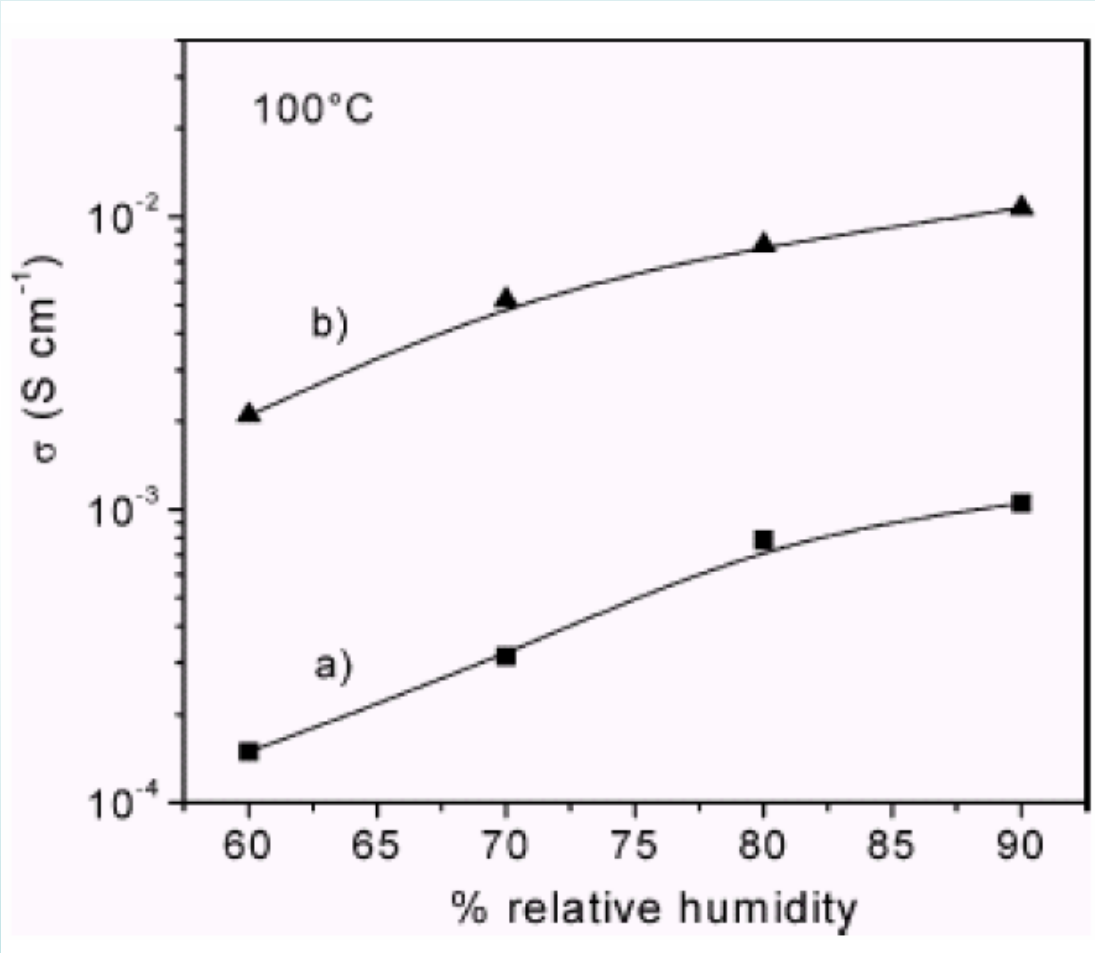
100 °C, 95% о.в.

$Zr(OP\text{-}OH)(O_3P\text{-}C_6H_4\text{-}SO_3H)$



Single lamella structure of $Zr(O_3P\text{-}OH)(O_3P\text{-}C_6H_4SO_3H)$.

Композитные мембраны с фосфонатами, проводимость



s-PEK мембрана (FuMA-Tech), a) – исходная, b) – с 35% Zr(OP-OH)(O_3P-C_6H_4-SO_3H)

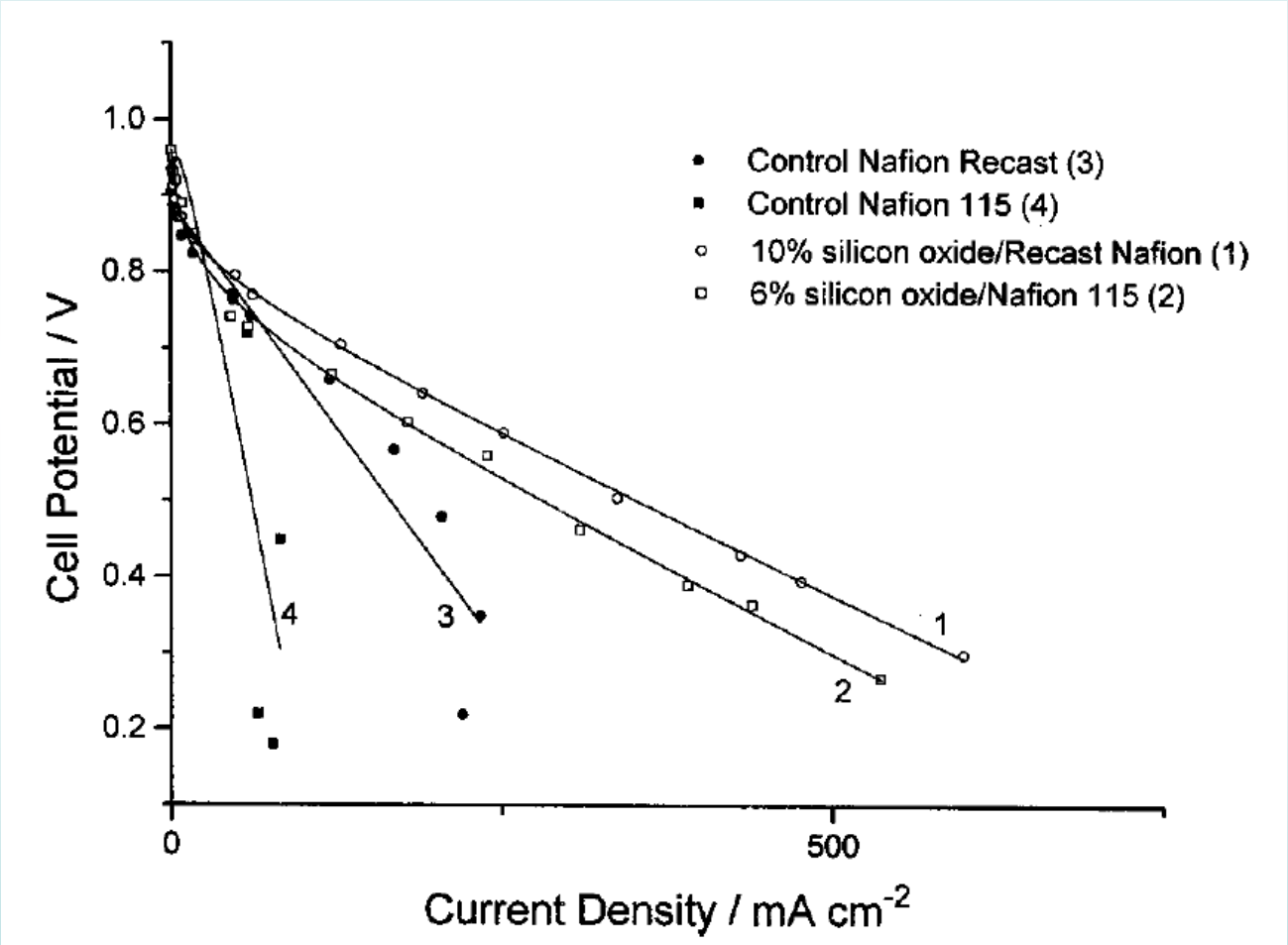
Перфторированные полимеры с наполнителями из оксидов металлов

- In situ гидролиз растворов ТЭОС в нафионоподобных мембранах (предварительное набухание в спиртах)
  - Гидролиз катализируется $–SO_3H$ группами
  - Микрофазово-разделенная структура мембраны оказывает “template” – эффект
  - Поверхность получаемых частиц оксида кремния обогащена ОН группами
  - Проводимость ~ 0.1 См/см (80 °С)
  - Аналогично получают частицы оксидов циркония, титана, ...
- Высокое содержание неорганической фазы привносит хрупкость
- Механические свойства можно варьировать, используя иные силаны
- Возможно использование сульфированных силанов

Гидратирование ПМ Nafion с оксидом кремния

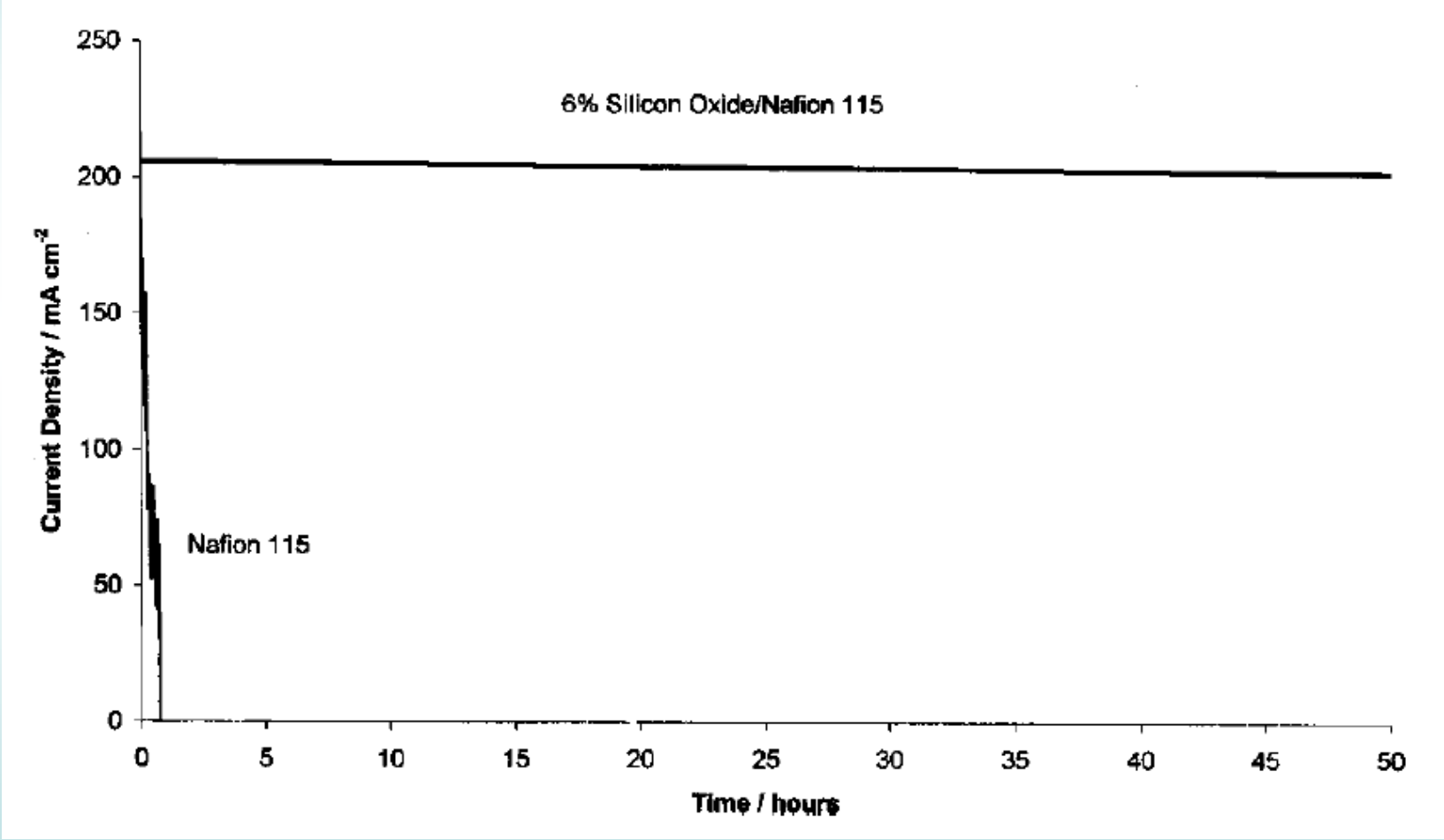
- Композитный материал существенно более гидратирован, чем исходный Nafion
- Маловероятно, чтобы слабокислотные Si-OH поверхностные группы были лучше гидратированы, чем сильнокислотные $–SO_3H$
- Скорее, большая гидратация и лучшее удержание воды объясняются структурными изменениями полимерной матрицы

Характеристики МЭБ на основе модифицированного Nafion



Температура ячейки 140 °C, температура увлажнителей 130 °C, 3 атм.

Характеристики МЭБ на основе модифицированного Nafion



Температура ячейки 130 °C, температура увлажнителей 130 °C, 3 атм.

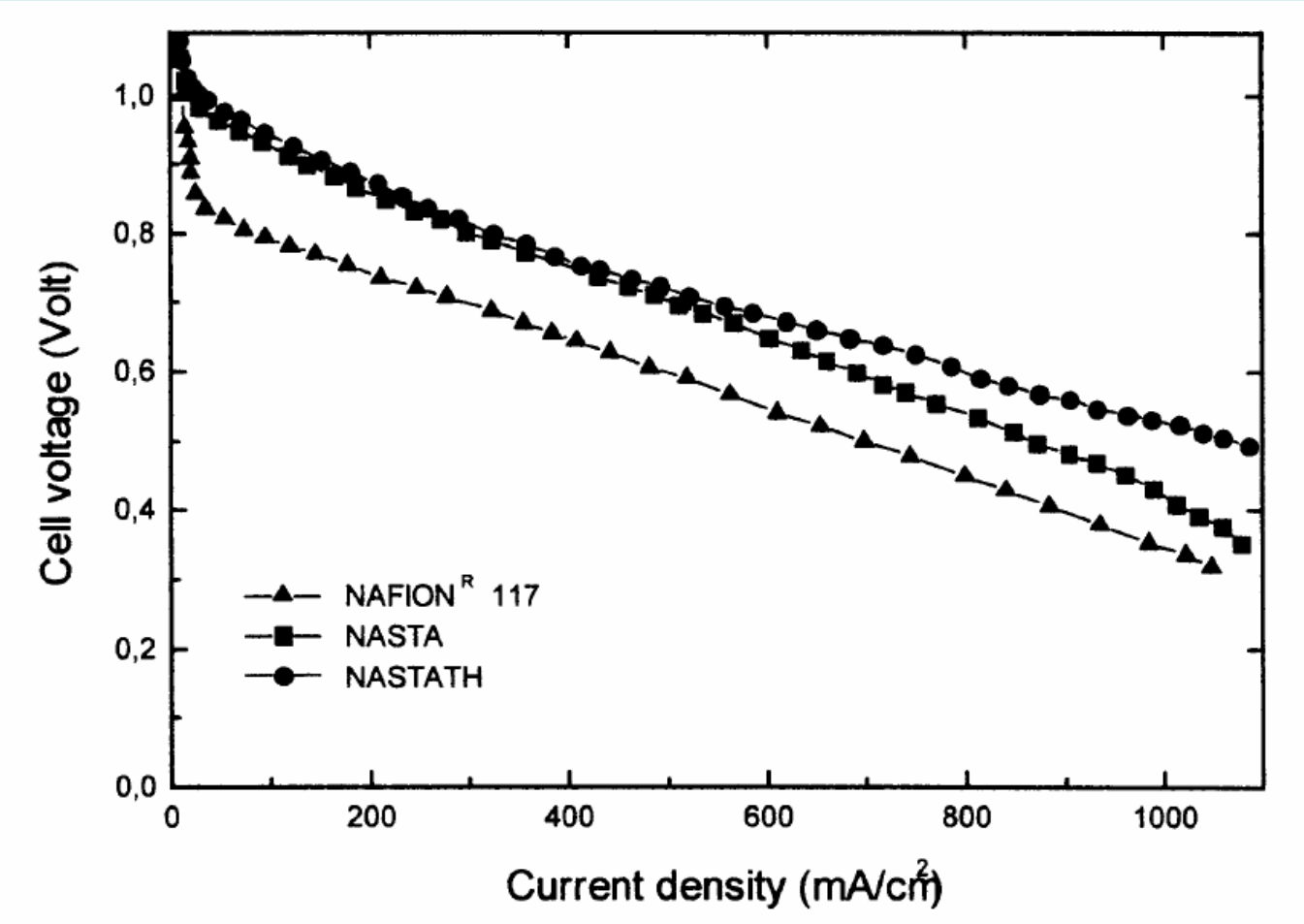
Композитные углеводородные полимеры

- Сходные методики получения
- Сходные эффекты
  - У s-PEEK несколько возрастает проводимость, которая сохраняется до 130 °C при влажности 100%
- Перспективно формирование функциональной сетки с применением аминофенилтриметоксисилана
  - Предотвращение агрегации частиц оксида кремния
  - Взаимодействие $–NH_3^+$ и $–SO_3^-$ групп обеспечивает связь между полимером и наполнителем

Композитные мембраны с гетерополикислотами

- Гетерополикислоты
  - Кремнийвольфрамовая
  - Молибденвольфрамовая
  - Фосфорновольфрамовая
  - Фосфорномолибденовая
- Наночастицы
- Сильная кислотность и высокая протонная проводимость

Характеристики МЭБ с гетерополикислотами в мембране



80 °C, H_2:O_2 (3:5 атм), ПМ + кремнийвольфрамовая кислота (с тиофеном или без)

Свойства мембран, модифицированных гетерополикислотами

По сравнению с немодифицированными аналогами:

- Более высокая температура стеклования
- Существенно большая степень гидратации при тех же температурах
- Большая проводимость в диапазоне: 20-150 °C
- Максимум проводимости около 120 °C

Заключение

- Свойства композитов «полимер + неорганический наполнитель» весьма перспективны
  - Сульфированные ПМ + «инертные наполнители» (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, …)
  - Сульфированные ПМ + протон-проводящие наполнители (фосфаты, фосфонаты циркония, гетерополикислоты)
  - Инертные микропористые мембраны + протон-проводящие наполнители
- Полное понимание наблюдаемых эффектов отсутствует
- Многие аспекты являются “know-how” и не документированы в литературе
- Механизм проводимости, во всех случаях, остается водным