

ТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

А. М. ТИМОНОВ

Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург

SOLID POLYMER ELECTROLYTES: STRUCTURE, PROPERTIES, AND APPLICATIONS

A. M. TIMONOV

The main properties of solid polymer electrolytes and their current and future applications in electrochemical systems are explained using the fluorocarbon solid polymer electrolyte "Nafion" as an example.

На примере фторуглеродного полимера "Nafion", обладающего высокой катионной проводимостью, рассмотрены основные свойства твердых полимерных электролитов, их использование в современных и перспективных электрохимических системах.

www.issep.rssi.ru

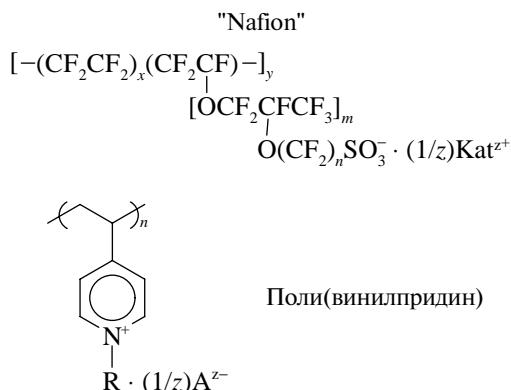
ВВЕДЕНИЕ

Электролиты вообще и твердые полимерные электролиты в частности нельзя рассматривать отдельно от электрохимической системы, компонентом которой является электролит. Поэтому начнем с определения некоторых основных электрохимических понятий.

Электрохимию можно определить как часть химии, изучающую превращения веществ на границе раздела проводник электричества первого рода (электронный проводник)–проводник электричества второго рода (ионный проводник), происходящие с участием свободных электронов. Система, состоящая из двух проводников первого рода и находящегося с ними в контакте проводника второго рода, в которой могут протекать как минимум одна электрохимическая реакция окисления и одна электрохимическая реакция восстановления вещества, называется электрохимической системой. Составные части электрохимической системы имеют следующие названия. Электронный проводник, находящийся в контакте с ионным проводником, называется электродом. Электрод, на котором идет электрохимическая реакция восстановления, называется катодом; электрод, на котором идет электрохимическая реакция окисления, – анодом. Ионопроводящую среду в электрохимической системе называют электролитом. Вещество, участвующее в окислительно-восстановительных реакциях на электродах, называется электроактивным веществом (ЭАВ).

Чаще всего понятие "электролит" относят к жидким растворам и расплавам веществ, хотя давно известны многие твердые вещества, обладающие ионной проводимостью. Твердыми полимерными электролитами (ТПЭ) называют вещества, имеющие полимерное строение, причем в состав полимеров входят функциональные группы, способные к диссоциации с образованием катионов или анионов, направленное движение которых внутри структуры полимера обуславливает его ионную проводимость. В качестве примера приведены

формулы двух наиболее широко известных представителей ТПЭ.



$$x = 5-13; y = 1000; m = 0-3; n = 2-6.$$

"Nafion" представляет собой фторуглеродный полимер, содержащий функциональные сульфогруппы, способные к обмену с внешней средой электростатически связанными катионами К. Ионная проводимость этого ТПЭ обусловлена движением катионов, поэтому подобные электролиты получили название катионных или (по аналогии с ионообменными смолами) катионообменных. Второй ТПЭ – поли(винилпридин) – состоит из углеводородных полимерных цепей, имеющих функциональные пиридиновые группы, способные электростатически или координационно связывать анионы А. Электропроводность данного электролита обусловлена движением анионов, поэтому его относят к группе анионных или анионообменных. Из-за уникальных качеств (устойчивость, высокая электропроводность, прочность) широкое распространение получили только фторуглеродные катионные ТПЭ, поэтому в дальнейшем свойства и применение полимерных электролитов будем рассматривать на их примере.

В 1964 году американская фирма "Дюпон" ("Du Pont") запатентовала способ получения фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы, полимеризацией которых в водной среде с использованием пероксида водорода в качестве инициатора и были получены первые полимерные мембранны, широко известные под торговой маркой "Nafion". Позднее аналогичные ТПЭ стали выпускаться и в России под названием МФ-4СК. Первые в мире промышленные установки с применением мембран "Nafion" запущены в Японии в 1975–1976 годах. В 70-е годы были начаты широкие научные исследования свойств этих полимерных электролитов, главным образом механизма их проводимости.

СВОЙСТВА ТПЭ "NAFION"

Внешне мембрана "Nafion" представляет собой оптически прозрачные в видимой части спектра листы толщиной от 0,1 до 1 мм. Вследствие инертности своей фторуглеродной основы этот ТПЭ чрезвычайно устойчив к химическим воздействиям (выдерживает кипячение в концентрированной азотной кислоте), механически прочен и термически устойчив (до 100°C). Обычно он выпускается в протонированной или натриевой форме (К = H⁺ или Na⁺ соответственно). Эквивалентная масса "Nafion" составляет от 900 до 1200 г в расчете на эквивалент сульфогрупп.

Исследования внутреннего строения ТПЭ "Nafion" показали, что он имеет двухфазную структуру (рис. 1). Основа полимера (гидрофобная фаза) состоит из фторуглеродных и эфирных цепей, расположенных в пространстве таким образом, что функциональные сульфогруппы группируются внутри сферических полостей диаметром порядка 40 Å. Система связанных узкими каналами полостей, содержащих гидратированные катионы, представляет собой вторую, гидрофильную фазу мембранны.

Перенос заряда в ТПЭ осуществляется в простейшем случае за счет перехода катионов с одной сульфогруппы на другую. Специальными исследованиями было установлено, что небольшие по размеру катионы могут легко переходить из одной полости в другую, тогда как движение анионов через узкие каналы затруднено из-за отталкивания от одноименно заряженных функциональных групп. Это свойство определяет возможность использования "Nafion" как ион-селективных мембран, способных пропускать одни ионы и задерживать другие.

Главной особенностью "Nafion" является ее чрезвычайно высокая ионная проводимость. Величину проводимости ТПЭ или, другими словами, скорость

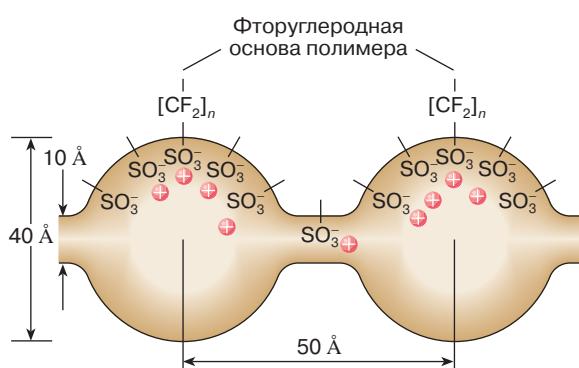


Рис. 1. Внутренняя структура ТПЭ "Nafion"

транспорта заряда через них принято оценивать через коэффициент диффузии заряженных частиц (коэффициент диффузии заряда) D (см 2 /с). Коэффициент диффузии ионов Na^+ в мембране "Nafion" составляет около $1 \cdot 10^{-6}$ см 2 /с, что сравнимо с коэффициентом диффузии этих ионов в концентрированном водном растворе хлорида натрия.

Рассматриваемые полимеры, подобно ионообменным смолам, способны обменивать входящие в их состав катионы на катионы внешней среды. Методом ионного обмена в ТПЭ можно внедрять как простые, так и достаточно крупные комплексные катионы типа $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, где $\text{bipy} = 2,2'$ -бипиридин. При этом концентрация катионов в мембране может превышать предельно возможную концентрацию данных катионов в растворе. Так, после выдерживания мембранны в водном растворе, содержащем 10^{-3} моля $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ на литр, концентрация этих ионов в ТПЭ может быть в 500–700 раз больше. Причем внедренные комплексные катионы прочно удерживаются мембраной: уменьшения концентрации комплекса не было обнаружено даже после промывки мембранны в проточной воде в течение нескольких дней.

Полимеры с эквивалентной массой 900–1000 г/экв могут медленно растворяться в этаноле или диметилформамиде. Это свойство является весьма важным, поскольку дает возможность получать на поверхности электродов различных электрохимических систем тонкие пленки ТПЭ путем нанесения раствора и выпаривания растворителя при небольшом нагревании. Такие

электроды с тонким слоем ТПЭ на поверхности и введенным в полимер для придания электроду каких-либо специфических свойств ЭАВ называют полимерными электродами. Они, в свою очередь, относятся к классу химически модифицированных электродов (ХМЭ). Химически модифицированными называют электроды, на поверхность которых нанесены молекулярно организованные химические системы, предназначенные для целенаправленного изменения электрохимических, катализитических или оптических свойств электрода.

Краткое рассмотрение свойств ТПЭ "Nafion" позволяет выделить основные направления его практического использования (рис. 2).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРА И ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Хлор является важнейшим химическим продуктом, используемым для получения полимерных материалов, пестицидов, тканей. Его получают в настоящее время практически исключительно путем электролиза водного раствора хлорида натрия. Как показано на схеме процесса (рис. 3), на катоде (обычно сделанном из стали) происходит выделение водорода и образование гидроксильных ионов, дающих с находящимися в растворе ионами натрия гидроксид натрия. На аноде хлоридные анионы окисляются до молекулярного хлора. Этот процесс катализируется материалом анода, поверхность которого покрыта смесью оксидов титана и рутения (IV). При отсутствии разделительной диафрагмы

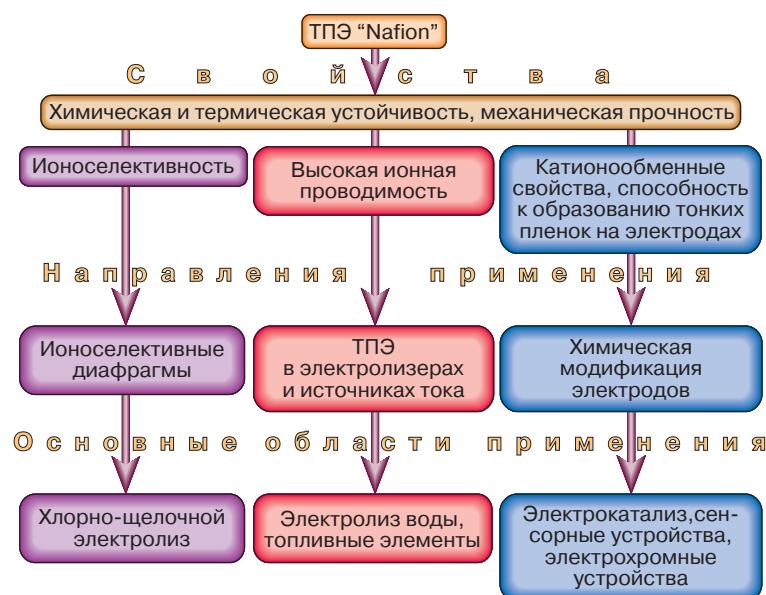


Рис. 2. Свойства и основные области применения ТПЭ "Nafion"

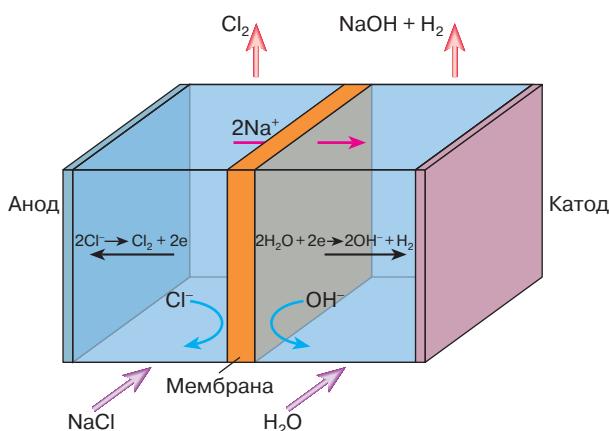
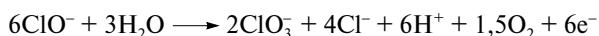


Рис. 3. Схема электрохимического синтеза хлора и гидроксида натрия с применением ТПЭ "Nafion"

гидроксильные ионы могут попадать из катодного пространства в анодное и взаимодействовать с хлором:



Кроме того, гипохлорит-ионы могут далее окисляться по реакции



Оба приведенных побочных процесса приводят к загрязнению щелочи хлоратом натрия и появлению примеси кислорода в хлоре, резкому уменьшению выхода по току (показатель, характеризующий эффективность электрохимического процесса). Таким образом, присутствие разделительной мембраны, предотвращающей смешивание продуктов анодной и катодной реакций, является необходимым условием эффективного ведения процесса в целом. Мембрана должна соответствовать следующим требованиям:

- хорошо пропускать ионы Na⁺, но быть непроницаемой для ионов Cl⁻ и OH⁻;
- быть химически стабильной в высокоагрессивной среде (щелочной раствор хлорида натрия 6 моль/л при температуре 80–95°C) в течение длительного времени;
- иметь высокую электрическую проводимость;
- быть механически прочной.

Эти требования были выполнены в полной мере только после появления мембран "Nafion", установки на основе которых занимают в настоящее время лидирующее положение в области хлорно-щелочного электролиза.

КИСЛОРОД-ВОДОРОДНЫЕ ГЕНЕРАТОРЫ И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Появление фторуглеродных катионообменных мембран произвело настоящую революцию в таких областях, как электролиз воды для получения водорода и кислорода и преобразование химической энергии в электрическую с помощью топливных элементов. Обе области науки и техники взаимосвязаны и являются необходимыми компонентами так называемой водородной энергетики. Суть последней состоит в преимущественном использовании водорода как экологически чистого и экономически выгодного энергоносителя. Действительно, водород может быть получен с помощью электролиза воды – принципиально экологически чистого процесса. Наиболее выгодно делать это в периоды наименьшей внешней загрузки электростанций. Далее, по существующим подсчетам, транспортировка водорода по системе трубопроводов обойдется в пять раз дешевле передачи электрической энергии по высоковольтным линиям. У конечного потребителя водород может быть использован непосредственно как экологически чистый химический реагент (топливо, восстановитель) или для получения электрической энергии в топливных элементах. Использование водорода как энергоносителя поможет, таким образом, уменьшить расход углеводородного топлива и приведет к уменьшению выбросов углекислого газа в атмосферу. Однако для реального внедрения концепции водородной энергетики необходимо решить несколько проблем, одной из которых является повышение эффективности электрохимического получения водорода и обратного преобразования химической энергии в электрическую. Как было отмечено, большую роль здесь сыграло появление мембраны "Nafion", которая в рассматриваемых системах является не только ион-селективной диафрагмой, но и действительно твердым полимерным электролитом. Принцип работы твердо-полимерного электролизера может быть пояснен с помощью рис. 4.

Дистиллированная вода подается в анодное пространство электролизера и проникает через поры анода (пластина из пористого титана) к границе раздела электрод/ТПЭ. На этой границе происходит электроокисление воды с выделением кислорода: $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$

Кислород удаляется из реакционной зоны через поры электрода, газонепроницаемость ТПЭ препятствует проникновению его в катодное пространство и образованию взрывоопасной гремучей смеси. По описанному выше механизму гидратированные протоны движутся через мембрану к катоду, где происходит их

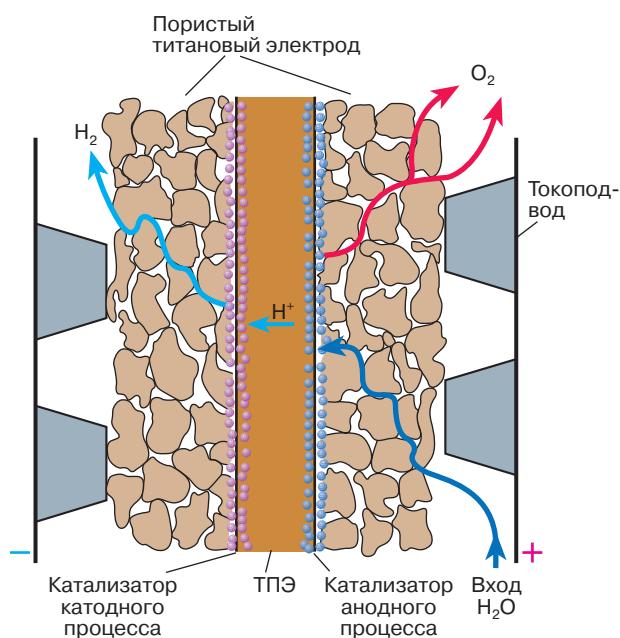


Рис. 4. Схема твердополимерного электрохимического генератора водорода и кислорода

восстановление с выделением газообразного водорода: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

Подобно кислороду, водород удаляют через систему пор катода и каналы токоподвода. Протекание катодной и анодной реакций стимулируется введением на границы раздела электроды/ТПЭ катализаторов — мелкодисперсных платины и оксида ирида (IV) соответственно, причем разработанные к настоящему времени технологии позволяют уменьшить количества применяемых благородных металлов до 0,1 мг в расчете на квадратный сантиметр поверхности электрода. Некоторые количественные характеристики твердополимерных электролизеров, демонстрирующие их эффективность, таковы:

- напряжение на электродах 1,6–1,8 В при номинальной плотности тока 1 А на квадратный сантиметр геометрической поверхности электродов;
- толщина ТПЭ 0,2–0,5 мм, толщина всей электролизной ячейки не превышает нескольких миллиметров;
- практически стопроцентная чистота выделяющихся газов, что позволяет применять их как чистые химические реагенты и в медицинских целях (кислород).

Очевидно, что как с экологической точки зрения, так и с точки зрения экономической эффективности электролизеры с ТПЭ не идут ни в какое сравнение с генераторами водорода и кислорода, использующими в

качестве электролитов жидкие растворы щелочей. Уже то обстоятельство, что работают твердополимерные электролизеры на дистиллированной воде (причем, чем чище вода, тем больше срок службы ТПЭ), говорит об их экологической чистоте. И последний пример: электролизер размером со спичечную коробку в течение последних 10 лет без всякой замены электродов или ТПЭ обеспечивает все потребности кафедры, на которой работает автор этой статьи, в кислороде и водороде для preparативных работ. Разумеется, этим примером не исчерпываются области применения твердополимерных генераторов кислорода и водорода. Их успешно используют в течение последнего десятилетия в медицине. Они вытеснили тяжелые и пожароопасные кислородные баллоны, нашли широкое применение в промышленности (водород используют в качестве восстановителя, оба газа — в сварочных аппаратах), в энергетике и даже бытовых условиях — для повышения концентрации кислорода в воздухе помещений, что необходимо для легочных больных, заполнения кислородных подушек и т.д. Готовыми к широкому применению (экономичными, безопасными, необслуживаемыми) водород-кислородные электролизеры сделало именно использование твердых полимерных электролитов.

Конструкция водород-кислородных топливных элементов с ТПЭ принципиально не отличается от приведенной на рис. 4 схемы электролизера. Топливом здесь служат газообразные водород и кислород, реакции на электродах протекают в обратном направлении по сравнению с реакциями при электролизе, продуктами же являются дистиллированная вода и электрическая энергия. Существуют лишь различия в составе катализитических слоев на границах раздела электроды/ТПЭ и конструкции электродов. Однако КПД топливных элементов с ТПЭ, известных к настоящему времени, не превышает 50%, а напряжение составляет лишь 0,8 В. Это вызвано в первую очередь низкой эффективностью протекания реакции электровосстановления кислорода при сравнительно низких температурах (80–90°C) функционирования данных устройств. Серьезным препятствием на пути широкого распространения топливных элементов является также высокая цена получаемой с их помощью электроэнергии — от 3 до 8 тыс. долларов за 1 кВт. Тем не менее топливные элементы с ТПЭ вследствие своих уникальных качеств (безопасности, экологической чистоты и компактности) нашли применение на подводных и космических кораблях, где их используют для получения пресной воды и электрической энергии.

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ С ПОМОЩЬЮ ТПЭ

Суть химической модификации электродов, сравнительно нового направления электрохимии, можно пояснить на следующем примере. Предположим, что необходимо провести реакцию электрохимического восстановления вещества Ox : $Ox + e^- \rightarrow Red$. Однако данная реакция на известных электродных материалах (реальный выбор которых, кстати, невелик) протекает с низкой скоростью. Выход известен — подбор катализатора, повышающего скорость реакции и иммобилизация его в реакционной зоне, то есть на границе раздела электрод/электролит. Собственно, одной из основных задач химической модификации электродных поверхностей является организация эффективного протекания электрохимических процессов с помощью катализаторов, находящихся в модифицирующем слое. Предположим далее, что такой катализатор найден — некое вещество A (рис. 5). Нанесем слой ТПЭ на поверхность электрода и методом ионного обмена внедрим в него катализатор, заменив часть катионов натрия, находящихся в мембране. В этом случае реакция восстановления вещества Ox будет протекать не на поверхности электрода, а на границе раздела ТПЭ/раствор: $Ox + A \rightarrow Red + A^+$. Катализатор возвращается в исходную форму, восстанавливаясь на электроде: $A^+ + e^- \rightarrow A$. Однако для этого катион A^+ должен переместиться через слой полимера к электроду и, восстановившись, вернуться обратно к границе раздела полимер/раствор.

Механизм переноса заряженных частиц или просто заряда через слой полимера является ключевым вопросом, определяющим функционирование химически модифицированных электродов. Скорость переноса заряда часто определяет скорость электрохимических и катализитических процессов с участием ХМЭ, именно поэтому процессы переноса заряда в полимерах были и являются предметом многочисленных исследований.

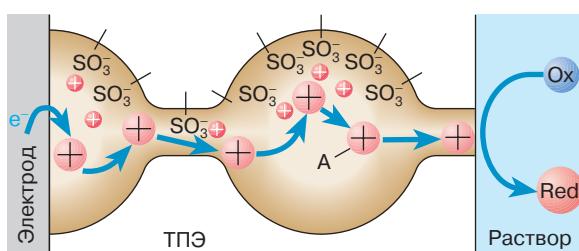


Рис. 5. Схема химически модифицированного электрода с ТПЭ и внедренным в него электроактивным веществом A

В рассматриваемом примере катион A^+ может достичь поверхности электрода по двум механизмам, первым из которых является физическая диффузия. Движущей силой диффузии является градиент концентрации A^+ в ТПЭ в направлении, перпендикулярном поверхности электрода. Этот градиент возникает вследствие уменьшения концентрации A^+ у поверхности электрода из-за электрохимического восстановления ЭАВ. Однако физическая диффузия практически всех катионов (за исключением H^+ и Na^+) в ТПЭ “Nafion” протекает медленно, скорость движения резко падает с увеличением размера и заряда ионов. Скорость диффузии комплексных катионов в “Nafion” обычно характеризуется низкими коэффициентами диффузии в диапазоне 10^{-11} – 10^{-13} см 2 /с. Низкая скорость транспорта заряда делает малоэффективным и весь процесс на ХМЭ в целом.

Альтернативным механизмом, позволяющим A^+ из глубины мембранны “достичь” поверхности электрода, является обмен электроном между близлежащими молекулами вещества A : $A^+ + A \rightarrow A + A^+$. Восстановившись на электроде, ближайшая к нему молекула восстанавливает соседнюю и т.д. до границы раздела полимер/раствор. Разумеется, это возможно только в том случае, если расстояние между молекулами A в ТПЭ достаточно мало для переноса электрона, то есть концентрация A достаточно велика.

Относительный вклад переноса электрона (электронной проводимости) и диффузии в общий процесс переноса заряда в электрохимических системах, содержащих растворы электролитов, был рассмотрен Дамсом (H. Dahms) и Раффом (I. Ruff) в конце 70-х — начале 80-х годов. Аналогичная теоретическая модель переноса заряда была несколько позднее развита и для ТПЭ. Скорость процесса переноса заряда в рамках рассматриваемой модели может быть выражена через коэффициент диффузии заряда D_{ct} , состоящий из двух слагаемых:

$$D_{ct} = D + k\delta^2\pi C_A/4,$$

где D — коэффициент реальной диффузии вещества A в полимере, k — константа скорости процесса обмена электроном, л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$, C_A — концентрация вещества A в полимере, δ — расстояние между редокс-центрами, на которое переносится электрон.

Относительный вклад обеих составляющих транспорта заряда можно показать на следующих примерах. Так, в растворах электролитов при $C_A = 0,1\text{M}$, $\delta = 10^{-7}$ см, $k = 10^9\text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ вклад электронного переноса составляет $8 \cdot 10^{-9}$ см $^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Эта величина значительно меньше коэффициентов физической диффузии веществ, обычно наблюдаемых в водных растворах $\sim 10^{-6}$ см $^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Иначе говоря, вклад электронного переноса в общий процесс переноса заряда в водных растворах незначителен. Дело обстоит иначе в ТПЭ, где физическая диффузия веществ, естественно, протекает с меньшей скоростью. Так, в системе, состоящей из комплекса $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ введенного в ТПЭ "Nafion", коэффициент диффузии заряда D_{ct} , равный $4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, складывается из величин $0,3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, отражающих соответственно физическое движение комплекса в полимере и электронный перенос заряда. Таким образом, в полимерных электродах для повышения эффективности протекающих на них процессов необходимо стремиться к организации наряду с диффузионным и электронного переноса заряженных частиц через полимер.

Перспективные области применения полимерных электролов весьма разнообразны:

- электрохромные устройства – системы, изменяющие свой цвет при изменении подаваемого на них электрического сигнала. Основой электрохромных устройств являются оптически прозрачные электроды (кварцевые пластины с прозрачным электропроводным слоем оксидов олова и индия). В ТПЭ, нанесенный на этот электрод, вводится электроактивное вещество, способное изменять свой цвет при электрохимическом окислении или восстановлении. Подобные устройства применяются, в частности, как оптические фильтры с регулируемой интенсивностью поглощения света;
- сенсорные устройства, работающие аналогично электрокаталитическим системам, принцип действия которых описан в этом разделе (см. рис. 5). Задача сенсорных устройств – мониторинг окружающей сенсор среды, информирование о появлении в ней определенного вещества и его концентрации. Так, при появлении во внешней среде вещества Ox (см. рис. 5) концентрация вещества A в ТПЭ будет уменьшаться за счет реакции с ним (разумеется, вещество A в этом случае должно быть подобрано так, чтобы быстро и селективно реагировать с Ox). Уменьшение концентрации A в ТПЭ приведет к изменению потенциала ХМЭ или протекающего через него тока. К настоящему времени на основе полимерных электролов разработаны сенсо-

ры, реагирующие на водород, сероводород, углекислый газ, кислород;

- модельные фотоэлектрохимические преобразователи, то есть устройства, преобразующие энергию света в электрическую за счет протекания в них фотохимических и электрохимических реакций.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появившись сравнительно недавно, твердые полимерные электролиты уже послужили основой для создания новых электрохимических устройств, характеризующихся отсутствием жидкого агрессивного электролита, уменьшенными массогабаритными характеристиками, высокой степенью надежности и экологической безопасности. Большое число исследований, ведущихся в области ТПЭ и химически модифицированных электролов научными группами всего мира, обещает получение в ближайшем будущем новых революционных результатов в энергетике, создание новых типов оптоэлектронных и логических компьютерных устройств, биомедицинских микросенсорных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamental and Technological Applications // VCH Publ. Inc. N.Y., 1991. 215 p.
2. Hamann C., Hamnett A., Vielstich Electrochemistry // Wiley-VCH, Weinheim, N.Y., 1998. 423 p.
3. Hillman A.R. Polymer Modified Electrodes: Preparation and Characterisation, in: Electrochemical Science and Technology of Polymers-1 // Elsevier Applied Science, London, N.Y., 1990, P. 102–240.

Рецензент статьи Ал. Ал. Берлин

Александр Михайлович Тимонов, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, Соросовский доцент (1995/96, 1997, 1998, 1999 гг.). Область научных интересов – координационная химия и электрохимия, исследования в области проводящих полимерных металлокомплексов. Автор более 70 научных работ.