

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Галицкая Елена Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОПОЛИМЕРАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твёрдого тела Российской академии наук

Научный руководитель – **Синицын Виталий Витальевич**
доктор физико-математических наук

Официальные оппоненты – **Рыжов Валентин Николаевич**
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, заместитель директора по науке

Пономарев Игорь Игоревич
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, заведующий лабораторией синтеза гетероциклических полимеров

Родин Алексей Олегович
кандидат физико-математических наук, доцент,
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», доцент кафедры физической химии

Защита состоится 11 марта 2021 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.01.01 Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, Физический факультет.

E-mail: laptin@polly.phys.msu.ru.

Диссертация находится на хранении в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27). Со сведениями о регистрации участия в защите в удаленном интерактивном режиме и с диссертацией в электронном виде можно ознакомиться, перейдя на страницу диссертационного совета по ссылкам: https://istina.msu.ru/dissertation_councils; <https://www.msu.ru/science/dis-sov-msu.html>

Автореферат разослан « » февраля 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат физ.-мат. наук

Т. В. Лаптинская

Общая характеристика работы

Актуальность работы

Перфторированные сульфополимеры впервые были синтезированы в 1960-х годах компанией ДюПон (DuPont) и получили коммерческое название Нафион (Nafion). Структура этих полимеров представляет собой фторуглеродную полимерную основу с боковыми цепями, заканчивающимися SO_3 группами [см. работу 1 и приведенные в ней ссылки]. Наличие боковых цепей приводит к возникновению наноструктурированных каналов, заполненных водой. Таким образом, вода в Нафион находится в ограниченном наноразмерном состоянии, свойства которого значительно отличаются от обычной объемной воды [2]. Аномальные свойства ограниченной воды проявляются в транспортных характеристиках [3] и в величине статической диэлектрической проницаемости, которая примерно в 40 раз меньше у ограниченной воды с характерными размерами ~2-4 нм по сравнению с объемной водой [4]. Учитывая, что вода в таком состоянии находится в различных природных минералах, в виде наноразмерных капель в облаках, в биологических системах (мембранах, белках), то становятся очевидными актуальность и важность исследований поведения ограниченной воды.

С другой стороны, ионная (протонная) селективность позволяет использовать перфторированные сульфополимеры в широком спектре самых разнообразных прикладных задач, но значительный коммерческий успех перфторированные сульфополимеры получили в качестве разделительных мембран (электролита) в водородно-воздушных топливных элементах (ВВТЭ), относящихся к возобновляемым источникам тока «зеленой» энергетики [5]. Области использования водородно-воздушных топливных элементов имеют широчайший спектр: от портативных устройств питания мобильных систем мощностью до 100 Вт (телефоны, ноутбуки и т.д.) до стационарных установок мощностью свыше 500 кВт. Значительное применение электрохимические генераторы нашли в транспорте и в различных беспилотных аппаратах, увеличивая

энергоемкость в несколько раз, по сравнению с литий-ионными батареями при тех же массогабаритных параметрах. Нельзя не отметить серийный выпуск с 2014 года в Японии новой модели легкового автомобиля Toyota Mirai, где установлен водородно-воздушный топливный элемент мощностью 110 кВт. В настоящее время все гиганты мировой автопромышленности (Tesla, Mercedes-Benz, BMW, Ford, Nissan и др.) производят модели автомобилей с электродвигателями на топливных элементах. Все это определяет практическую важность исследований как самих протонообменных мембран, так и создаваемых на их основе водородно-воздушных топливных элементов.

Однако несмотря на большой фундаментальный интерес и практическую значимость перфторированных сульфополимеров, многие вопросы, связанные с протонным транспортом в этих материалах, до сих пор либо не изучались совсем, либо в литературе имеются противоречивые данные. Актуальным является создание аналитических моделей, описывающих протонный транспорт в этих полимерах. Из экспериментальных исследований можно выделить вопросы по комплексному изучению транспортных характеристик методами ЯМР для определения микроскопических параметров миграции протонов, поведения коэффициентов диффузии различных мембран при низких температурах, влияния изотопического замещения на проводимость и диффузию. В прикладных задачах важным является вопрос по созданию эффективной методики ускоренной активации (break-in) топливных элементов для их вывода на рабочие параметры производительности. Изучению этих и ряда других вопросов и посвящена данная диссертационная работа.

Цель работы

Экспериментальное исследование коэффициентов самодиффузии воды в наноструктурированных перфторированных сульфополимерах при варьировании температуры, влагосодержания, изотопического состава, толщины мембран, длины боковой цепи (диаметра водного наноканала), теоретическое рассмотрение процессов протонного транспорта ограниченной воды в наноразмерных системах, создание мембранно-электродных блоков с оптимальными характеристиками и

сборка опытного образца топливного элемента (стека) малой мощности для внедрения в серийное производство.

Для реализации поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Экспериментальное определение методом ЯМР диффузометрии коэффициентов самодиффузии воды различных протонпроводящих мембран в области рабочих температур топливного элемента и различных условиях влажности.
2. Измерение в широком температурном интервале методом ЯМР диффузометрии коэффициентов самодиффузии воды в протонообменных мембранах в зависимости от их толщины, способа изготовления и мембран с длинной и короткой боковыми цепями при различных уровнях гидратации.
3. Проведение сравнительного анализа транспортных характеристик протонообменных мембран: коэффициентов самодиффузии воды и протонной проводимости при различных температурах и влагосодержании.
4. Создание модели протонного транспорта в мезопористых средах для описания транспортных характеристик перфторированных сульфополимеров.
5. Определение влияния $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на коэффициент самодиффузии воды в мембране Нафион.
6. Определение времен ротационных движений D_2O молекулы в мембране Нафион, используя метод ЯМР с быстрым циклированием магнитного поля (ЯМР релаксометрия).
7. Разработка эффективного метода активации и протокола ускоренной деградации топливного элемента на основе протонообменных мембран.
8. Создание малогабаритного образца водородно-воздушного топливного элемента для внедрения в серийное производство.

Научная новизна работы:

1. Впервые в широком температурном интервале и при различных условиях влажности исследованы коэффициенты самодиффузии воды в протонообменных мембранах, изготовленных различными методами и имеющих различную толщину, а также длину боковой цепи.

2. Впервые предложена аналитическая модель, объясняющая повышенную протонную проводимость воды в мезопористых материалах со структурой наноцилиндрических каналов.
3. Впервые методом ЯМР в статическом градиенте магнитного поля измерен эффект $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на коэффициент самодиффузии воды в протонообменных мембранах.
4. Впервые методом ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием поля определены ротационные времена движений молекул D_2O в протонообменной мембране и показано, что этот параметр является определяющим для процесса самодиффузии воды.
5. Впервые предложен эффективный протокол импульсной активации для быстрого достижения рабочих характеристик топливного элемента на основе протонообменной мембраны.

Научная и практическая значимость работы

Практическая и научная значимость данной работы обусловлена тем фактом, что установленные закономерности процесса самодиффузии воды в протонообменных мембранах относятся к большому классу соединений, где вода находится в низкоразмерном и/или ограниченном состоянии. Экспериментальные данные по определению коэффициентов самодиффузии воды в протонообменных мембранах в зависимости от различных внутренних (величина влагосодержания, толщина мембраны, изотопический состав воды, длина боковой цепи) и внешних (температура, способ изготовления мембраны) параметров, а также разработанная аналитическая модель протонного транспорта в мезопористых средах имеют важное значение для понимания и прогнозирования процессов протонного транспорта в белках, клеточных мембранах, минералах и полимерах. Полученные результаты представляют интерес для ряда смежных дисциплин: биофизика, геофизика и электрохимия. Также важным с практической точки зрения является разработанный импульсный метод активации топливного элемента, позволяющий за короткое время вывести топливный элемент на режим высокопроизводительной

и стабильной работы. Кроме того, созданный и исследованный прототип стека топливного элемента номинальной мощностью 30 Вт в настоящее время внедрен в серийное производство образовательных стендов по водородной энергетике, что, несомненно, свидетельствует о практической реализации проведенных автором исследований.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты ЯМР исследований коэффициентов самодиффузии воды в различных протонообменных мембранах, измеренные в широком температурном диапазоне и в зависимости от: толщины мембран, способа изготовления мембран и длины боковой цепи (диаметра транспортных каналов).
2. Обнаружение излома при $T \approx 240$ К на температурных зависимостях коэффициента самодиффузии воды в протонообменных мембранах, разделяющего температурный интервал на два участка: с энергией активации ~ 0.2 эВ при $T > 240$ К и с энергией активации ~ 0.4 эВ при $T < 240$ К и характеризующих два различных микромеханизма самодиффузии H_2O молекул в этих полимерах. Интерпретация результатов в рамках современной морфологической структурной модели мембран типа Нафион.
3. Аналитическая модель, объясняющая повышенную протонную проводимость воды в мезопористых материалах со структурой наноцилиндрических каналов. Проверка выводов данной модели на примере протонообменных мембран.
4. Результаты экспериментальных ЯМР исследований в статическом градиенте магнитного поля по влиянию H_2O/D_2O замещения на коэффициент самодиффузии воды в Нафион и экспериментальные результаты по ЯМР исследованиям с быстрым циклированием магнитного поля мембраны, гидратированной D_2O . Вывод о том, что вращательное движение молекул воды дает основной вклад в процесс самодиффузии в протонообменных мембранах.
5. Разработка эффективного импульсного метода активации, повышающего производительность топливных элементов на основе протонообменной

мембраны Нафион и не влияющего на ресурсные свойства топливного элемента. Определение оптимальных параметров импульсной нагрузки.

Достоверность результатов

Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием современного исследовательского оборудования, воспроизводимостью экспериментальных данных и разработанной теоретической моделью, основанной на современных представлениях протонного транспорта в конденсированных средах.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: 10-я Конференция «Физика сильно сжатого вещества» (Троицк, 2016), Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, 2017), 14-й Китайско-Российский Симпозиум «Новые материалы и технологии» (Санья, 2017), 14-ое совещание "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2018), 33 International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, 2018), 16 International School-Conference Spinus «Magnetic resonance and its applications» (Saint Petersburg, 2019), 6-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2019), Конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Основные результаты по теме диссертации изложены в 7 научных статьях, в 1 патенте и в тезисах к 14 докладов на научных конференциях.

Личный вклад

Автором диссертационной работы лично были выполнены все, описанные в работе, экспериментальные исследования и проведена обработка полученных экспериментальных данных. Автором проведен анализ транспортных характеристик ограниченной воды для обоснования теоретической модели протонного транспорта в мезопористых средах. Автору принадлежит решающий

вклад в написание научных публикаций по теме исследований и представление докладов на международных и отечественных конференциях. Автор лично занимался созданием мембранно-электродных блоков и сборкой батареи топливного элемента.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 168 страниц с 63 рисунками и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 222 источника.

Краткое содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены основные результаты и их научная новизна, отмечены научная и практическая значимость работы, представлены апробация и список публикаций автора по теме диссертации.

В **Главе 1** представлен обзор литературы по перфторированным сульфополимерам, включающий в себя: описание химического строения и способов синтеза протонообменных мембран, физико-химические процессы адсорбции воды, описание основных морфологических моделей строения полимерных мембран, экспериментальные результаты по исследованиям протонной проводимости и коэффициентов самодиффузии воды, современные модели протонного транспорта и общую информацию по практическому применению перфторированных сульфополимеров в водородно-воздушных топливных элементах.

Глава 2 содержит описание исследованных образцов, способов их подготовки к измерениям, а также рассматриваются используемые измерительные методы.

В работе исследовались коммерческие мембраны производства Chemours (Нафийон), Fumatech BWT GmbH (Фуматек), Cantian (СТРЕМ), а также мембрана, созданная в ООО «ИнЭнерджи» (Инион). Исследованные образцы различаются

между собой толщиной, методом производства и длиной боковой цепи (диаметром каналов).

Для корректного сравнения измеряемых свойств образцов различных производителей была разработана единая процедура подготовки мембран к исследованиям. Эта процедура включала в себя химическую очистку, термообработку в вакууме и гидратацию мембраны до заданного уровня.

Для измерения коэффициентов самодиффузии воды применялся метод ядерного магнитного резонанса в градиенте статического магнитного поля с использованием установки ЯМР, разработанной в Техническом Университете Дармштадта (Германия). В данной методике используется тот факт, что резонансные частоты наблюдаемых спинов зависят от их положения в градиенте магнитного поля и, следовательно, изменяются вследствие диффузии. Это приводит к уменьшению амплитуд эхо-сигналов в зависимости от времени миграции частицы, позволяя напрямую вычислять ее коэффициент диффузии. В работе применялись последовательности радиочастотных импульсов стимулированного эха ($90^\circ - \tau - 90^\circ - t_{\text{эволюции}} - 90^\circ - \tau - \text{эхо-сигнал}$) и спинового эха Хана ($90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau - \text{эхо-сигнал}$).

ЯМР релаксометрия с быстрым циклированием магнитного поля (ЦП ЯМР) применялась для определения времен корреляций τ_c . В отличие от стандартных методик ЯМР релаксометрии, когда времена спин-решеточной релаксации T_1 измеряются на одной частоте при варьировании температуры, в ЦП ЯМР регистрируется частотная зависимость времен спин-решеточной релаксации. Измеряя времена релаксации в диапазоне частот, отличающемся на несколько порядков, исследовалась спектральная плотность динамических процессов. Для обработки экспериментальных результатов применялся принцип температурно-частотной суперпозиции, развитый для исследования полимеров и стекол, заключающийся в экстраполяции от малых частот релаксации к большим. Измерения проводились с использованием самодельного релаксометра с быстрым циклированием магнитного поля, разработанного в Техническом Университете Дармштадта (Германия).

Мембранно-электродные блоки (МЭБ) или единичные топливные элементы изготавливались путем горячего прессования мембраны между двумя электродами, которые представляли собой газодиффузионные слои с нанесенным на их поверхность электрокатализатором. Измерения вольт-амперных характеристик проводилось в потенциостатическом режиме при подаче топлива (водорода) в анодное пространство, где под действием электрокатализатора происходила реакция разложения водорода и подаче окислителя (воздуха) в катодное пространство с реакцией восстановления кислорода (из воздуха).

Главы 3-7 содержат основные результаты диссертационной работы.

В **Главе 3** представлены исследования по влиянию различных параметров (способа производства мембраны, толщины, величины влагосодержания, длины боковой цепи) на коэффициент самодиффузии воды (D_{NMR}) в протонообменных мембранах в широком температурном диапазоне.

Проведенные исследования показали, что при температурах выше комнатной (область рабочих температур ВВТЭ), коэффициенты самодиффузии воды различных коммерческих мембран СТРЕМ, Фуматек, Нафион и Инион при фиксированной температуре и влажности различаются не более, чем на ~10 % и, следовательно, по этой характеристике равнозначны для практического использования. Температурные зависимости D_{NMR} для всех мембран при различных уровнях их гидратации хорошо описываются уравнением Аррениуса:

$$D_{\text{NMR}}(T) = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

где D_0 – предэкспоненциальный фактор, E_a – энергия активации процесса самодиффузии H_2O , k – постоянная Больцмана, T – температура.

Измерения коэффициентов самодиффузии различных мембран семейства Нафион (рисунок 1а) в широком температурном диапазоне (от 200 до 300 К) показывают, что значения коэффициентов самодиффузии воды в этих полимерах при фиксированной температуре и величине влагосодержания зависят от способа изготовления мембраны (полив или экструзия), но в пределах экспериментальной ошибки не зависят от ее толщины. Для мембран семейства Фуматек, имеющих близкие значения эквивалентного веса, но разные длины боковой цепи

(следовательно, разные диаметры водных наноканалов), было найдено, что во всем температурном диапазоне мембрана с короткой боковой цепью демонстрирует более высокие значения коэффициента самодиффузии воды по сравнению с «длинноцепочечной» мембраной (рисунок 1б). Причем эта разница возрастает с уменьшением влагосодержания. Величину влагосодержания в полимерных мембранах принято характеризовать отношением количества молекул воды к сульфогруппе $\lambda = N_{H_2O}/N_{SO_3H}$.

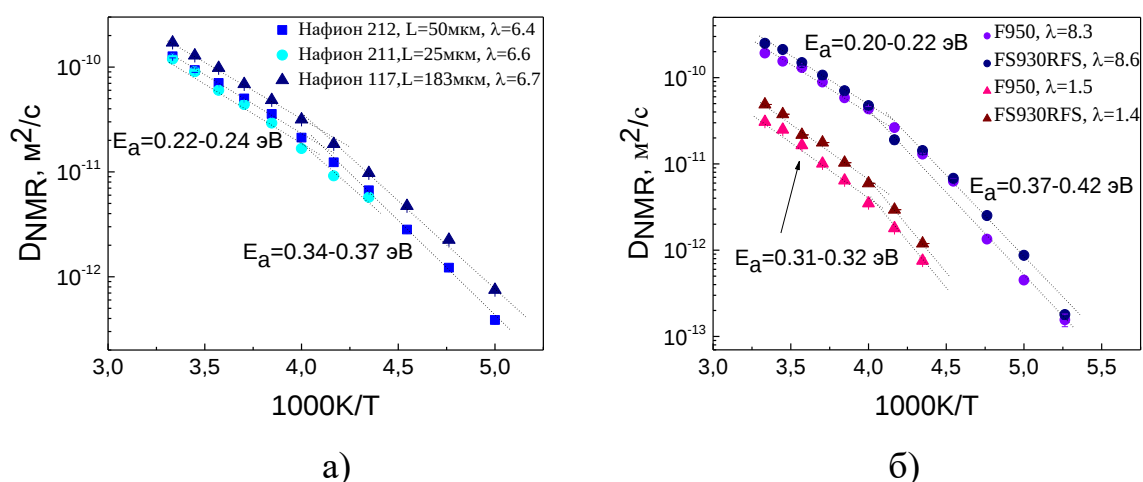


Рисунок 1 — Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{NMR} поливинных мембран Нафион 211, Нафион 212 и экструзионной Нафион 117 (а) и мембран с длинной (F950) и короткой (FS930RFS) боковыми цепями при различной гидратации (б)

На всех температурных зависимостях D_{NMR} при $T \approx 240\text{K}$ наблюдался излом, сопровождающийся увеличением энергии активации E_a примерно в полтора-два раза (рисунок 1), что указывает на изменение микромеханизма самодиффузии воды.

На основе проведенных исследований и литературных данных по морфологии мембран предложена модель, объясняющая особенности в температурном поведении коэффициентов самодиффузии H_2O в мембранах и их изменения при высокой $\lambda > 6$ и низкой $\lambda < 3$ величинах влагосодержания. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что процессы понижения содержания воды и уменьшения температуры действует схожим образом на транспорт в мембранах типа Нафион.

В Главе 4 рассматривается аналитическая модель, описывающая протонный транспорт в мезопористых средах с цилиндрическими водными наноканалами, отвечающих морфологии мембран типа Нафион. Анализ температурных зависимостей протонной проводимости [6] и коэффициента самодиффузии воды, измеренных в диссертационной работе, свидетельствует о количественном подобии поведения этих величин при высоком $\lambda \approx 6$ и низком $\lambda \approx 2$ значениях влагосодержания (рисунок 2).

Как видно из рисунка 2, температурные зависимости коэффициента самодиффузии воды (D_{NMR}) и протонной проводимости (σ) при высоком и низком влагосодержаниях имеют излом при одной и той же температуре, разделяющий температурную шкалу на участки с низкой и высокой энергиями активации. Причем значения энергий активаций для D_{NMR} и σ для высокотемпературных и низкотемпературных участков практически совпадают (различие для $\lambda \approx 2$ связано с

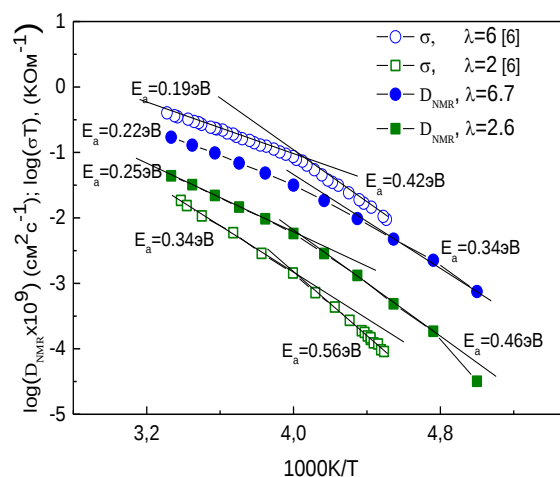


Рисунок 2 – Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды и протонной проводимости из [6] для мембраны Нафион 117 при схожем влагосодержании λ

более крутым изменением этих характеристик при $\lambda < 3$). Такое количественное подобие в температурных зависимостях D_{NMR} и σ свидетельствует о наличии общих процессов в микромеханизмах самодиффузии молекул воды и протонной проводимости в этих полимерах. Для определения причин такого подобия была разработана аналитическая модель протонного транспорта в системах, содержащих ограниченную воду.

В модели были использованы результаты работ, описывающих промежуточное состояние воды с упорядоченной кислородной и разрушенной протонной решеткой (динамически разупорядоченная система водородных связей), а также результаты расчета квазижидкого слоя на поверхности льда [7,8]. В этих работах было показано, что при ненулевой температуре в системе водородных

связей имеются нарушения правил льда, называемые ионными дефектами и дефектами связей: H_3O^+ , OH^- , D , L . Данные дефекты образуются парами, при этом, энергия образования пары состоит из двух частей: энергия образования дефектов с противоположным зарядом на минимальном расстоянии и энергия разделения их на большое расстояние. Равновесные концентрации дефектов (в данном случае дефектов связей) определяются минимизацией свободной энергии вида:

$$f = \left[E_{34}^1 + \frac{E_{34}^2}{1+\kappa b} \right] n + kT[2n \ln 2n + (1 - 2n) \ln(1 - 2n)] \quad (2)$$

где $E_{34}^1 = 0.04623$ eV, $E_{34}^2 = 0.63432$ eV – энергия образования пары дефектов связей на минимальном расстоянии $b = \sqrt{2/3}r_{oo}$ и энергия разделения, r_{oo} – длина водородной связи, $n = N_{34}/2N$ – относительная концентрация дефектов связей, N_{34} , N – объемные концентрации дефектов связей и молекул воды.

В случае воды, находящейся в наноканалах цилиндрической геометрии, необходимо учитывать градиентный вклад в свободную энергию $f(n)$ и минимизировать функционал вида:

$$F[n(r)] = N \int_V \left[\frac{\lambda}{2} (\nabla n)^2 + f(n) \right] dV \quad (3)$$

где λ характеризует свойство системы – сохранение однородного распределения концентрации. Это уравнение с достаточно хорошим приближением было решено аналитически в данной работе, что позволило определить зависимость концентрации дефектов $n(z)$ от относительной величины $z=r/r_{oo}$ – диаметра наноканала.

Полученные данные по изменению концентрации ионных носителей позволили рассчитать изменение протонной проводимости при варьировании диаметра канала. Эти расчеты показали, что повышение протонной проводимости на пять порядков в перфторированных сульфополимерах по сравнению с обычной объемной водой обусловлено колоссальным ростом концентрации ионных дефектов при сохранении типичной для объемных образцов воды величины подвижности носителей заряда. Поэтому наблюдаемое подобие в поведении коэффициента самодиффузии и протонной проводимости (рисунок 2) как функций

температуры и влагосодержания обусловлено схожестью диффузионных процессов миграции молекул воды и протона. Это означает, что имеются некие общие лимитирующие стадии, определяющие диффузионную подвижность протонов D_0 (коэффициент диффузии протонов, рассчитанный из соотношения Нернста-Эйнштейна) и самодиффузию молекул воды D_{NMR} .

Для выяснения общих элементов транспорта H^+ заряда и молекулы H_2O в Главе 5 были проведены исследования $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на коэффициент самодиффузии воды в Нафион. На рисунке 3 показаны температурные зависимости коэффициентов самодиффузии,

полученные из данных ^1H и ^2H ЯМР диффузометрии для мембран Нафион 212, насыщенных в аналогичных условиях обычной водой H_2O и тяжелой водой D_2O соответственно.

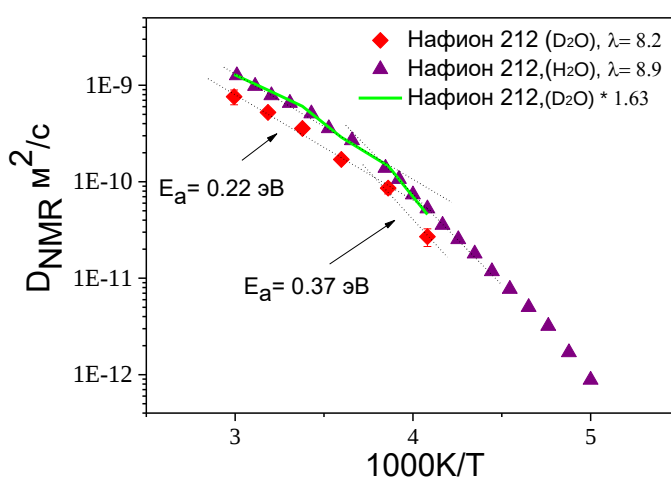


Рисунок 3 — Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии, полученные методом ^1H и ^2H ЯМР диффузометрии для Нафион 212, насыщенных H_2O ($\lambda \approx 8.9$) и D_2O ($\lambda \approx 8.2$). Сплошной зеленой линией показан коэффициент диффузии дейтронов, умноженный на 1.63 А

Из рисунка 3 видно, что образец мембраны, насыщенный H_2O , демонстрирует более высокие значения коэффициента самодиффузии по сравнению с образцом, содержащим D_2O , однако сами температурные зависимости коэффициентов самодиффузии для H_2O и D_2O имеют схожий характер. На этих зависимостях можно выделить два температурных интервала с различными наклонами: при температурах выше ~ 250 К энергии активации составили $E_a \approx 0.22$ эВ, а при температурах ниже ~ 250 К $E_a \approx 0.37$ эВ. Поскольку низкотемпературный режим четко наблюдается для ^1H , но не для ^2H , анализ изотопического эффекта ограничивался температурным диапазоном $260 < T < 332$ К. В этой области температур энергия активации для дейтерия

совпала с данными по диффузии протонов, однако значения систематически оказались в 1.63 раза меньше из-за различий в величинах предэкспоненциального фактора (сплошная линия на рисунке 3). Поэтому, в соответствии с выражением (1) отношение коэффициентов самодиффузии для H_2O и D_2O :

$$\frac{D^H}{D^D} = \frac{D_0^H}{D_0^D} \approx 1.63 \pm 0.05 \quad (4)$$

где D^H и D^D коэффициенты самодиффузии воды при различных температурах для интервала $260 < T < 332\text{K}$, D_0^H и D_0^D значения предэкспоненциальных факторов в выражении (1). Верхние индексы D и H относятся к дейтерированной и обычной воде соответственно.

Учет различия в величине влагосодержания для образцов с D_2O ($\lambda \approx 8.2$) и H_2O ($\lambda \approx 8.9$) дает значение изотопического эффекта (ИЭ) равное 1.4. Эта величина является «классической» (корень из двух) при изотопическом замещении H/D [9]. Такое значение ИЭ обычно связывают с различием масс (в два раза) между протоном и дейтерием и предположением, что частота подхода к активационному барьеру обратно пропорциональна массе мигрирующей частицы [9]. Тогда, в данном случае для самодиффузии воды изотопический эффект должен иметь величину $\sqrt{m_{\text{D}_2\text{O}}/m_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 1.05$. Поэтому возник естественный вопрос, почему для процесса самодиффузии молекул воды в Нафион изотопический эффект не определяется корнем из отношения масс молекул D_2O и H_2O , а имеет «классическую» для H/D замещения величину? Изучению этого вопроса посвящена следующая глава.

В Главе 6 приводятся экспериментальные данные по ЯМР релаксометрии мембраны Нафион 212, содержащей дейтерированную воду, и выполнено сравнение полученных результатов с данными из диффузометрии, описанными в Главе 5, а также сделаны заключительные выводы о микромеханизме транспорта H_2O в рассматриваемых полимерах.

Согласно анализу литературных данных, выполненному в работе [10], величина ИЭ, равная корню из двух (или близкая к этой величине), для миграции

молекул воды обусловлена изменением характерных времен D_2O и H_2O молекулярных ротаций, которые относятся как корень из соответствующих моментов инерции:

$$\tau_{rot}^D = \tau_{rot}^H \sqrt{\frac{I^D}{I^H}} \quad (5)$$

где τ_{rot}^D , τ_{rot}^H и I^D , I^H ротационные времена и моменты инерции D_2O и H_2O молекул соответственно.

В этой связи для выяснения микромеханизма самодиффузии в Нафион важным было проведение исследований, направленных на прямое экспериментальное определение времен ротаций молекул воды в Нафион. Такие измерения были проведены с использованием метода ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием магнитного поля (ЦП ЯМР) на мембране Нафион 212, насыщенной дейтерированной водой, которые позволили экспериментально определить характерные времена корреляции τ_c в дейтерированной подсистеме в температурном диапазоне 190-300 К. Ввиду квадрупольных свойств молекулы тяжелой воды [11], измеренные времена корреляции характеризуют только вращательное движение молекулы D_2O , т.е. $\tau_c = \tau_{rot}^D$.

Для выяснения в какой степени самодиффузия молекул воды определяется ротацией, в работе проведен сравнительный анализ характерных времен самодиффузии D_2O молекул (τ_{dif}^D), рассчитанных из ЯМР диффузометрии (экспериментальные данные Главы 5) с экспериментальными данными по временам ротации D_2O молекул (τ_{rot}^D) из ЦП ЯМР. Важно подчеркнуть, что в обоих случаях использовался тот же самый образец и при сравнении измеренных характеристик двумя различными методами не требовалось делать коррекцию на величину влагосодержания. Учитывая, что самодиффузия молекул воды в Нафион происходит по извилистой траектории, то значения τ_{dif}^D определялись как:

$$\tau_{dif}^D = \frac{l^2}{6\beta D^D} \quad (6)$$

где l – длина перескока D_2O молекулы равная 0.28 нм, β –фактор извилистости равный 2 [12] и D^D – коэффициент самодиффузии D_2O молекул.

Зависимости времен τ_{dif}^D и τ_{rot}^D в совпадающем температурном интервале показаны на рисунке 4. Видно, что времена ротации D_2O молекулы, рассчитанные из ЯМР спектров, измеренных при быстром циклировании магнитного поля в пределах экспериментальной ошибки совпали с временами диффузии D_2O молекулы, рассчитанными из данных, полученных методом ЯМР диффузометрии.

На основании сравнения экспериментальных данных по ЯМР диффузометрии и ЯМР релаксометрии сделан вывод о том, что вращательное движение молекул воды является лимитирующим в процессе самодиффузии воды в Нафион и наблюдаемое уменьшение коэффициента самодиффузии в Нафион при H_2O/D_2O замещении равно корню из двух, обусловлено увеличением ротационного времени вращения D_2O молекулы по сравнению с H_2O молекулой в результате увеличения ее момента инерции.

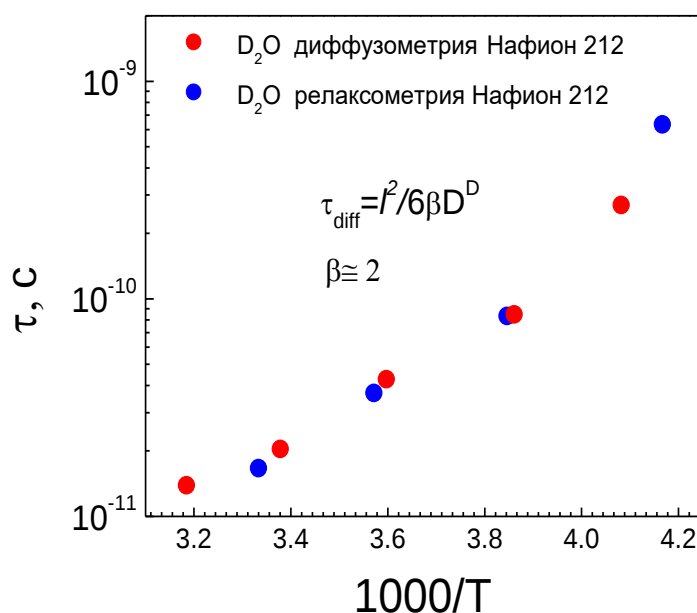


Рисунок 4 — Температурные зависимости ротационного τ_{rot} и диффузионного τ_{dif} времен для Нафион 212 с тяжелой водой (D_2O) при $\lambda \approx 8.2$

Глава 7 посвящена прикладному применению протонообменных мембран в водородно-воздушных топливных элементах. Для вывода топливного элемента на рабочие характеристики, с целью достижения наилучшей производительности и стабильной работы, необходимо предварительно проводить процедуры его активации. В настоящее время наиболее распространенным типом является потенциостатический режим, когда процесс активации отдельных МЭБ происходит при стационарном напряжении нагрузки $U_H = 0.5-0.6$ В топливного

элемента [13]. При этом наблюдается монотонный рост тока с выходом на постоянное значение, как правило, в течение более, чем 6 часов.

Для уменьшения времени активации разработан метод импульсной активации ВВТЭ. На рисунке 5 (а) приведены I-U (вольт-амперные) и I-P (мощностные) характеристики исходных МЭБ. Видно, что для всех образцов зависимости I-U и I-P имеют близкие значения, что соответствует хорошей воспроизводимости используемого метода создания МЭБ. При этом МЭБ демонстрируют значения мощности с максимальной величиной вблизи $P=95\pm5$ мВт/см².

Импульсная активация (рисунок 5 (б)) представляла собой воздействие импульсами тока большой плотности вблизи короткого замыкания при варьировании периода нагрузки ($\tau_2=5, 20, 40, 60, 80$ с) под током в потенциостатическом режиме ($U_L=0.1$ В) при постоянном значении периода релаксации ($\tau_1=20$ или 40 с) при потенциале разомкнутой цепи U_{ocv} .

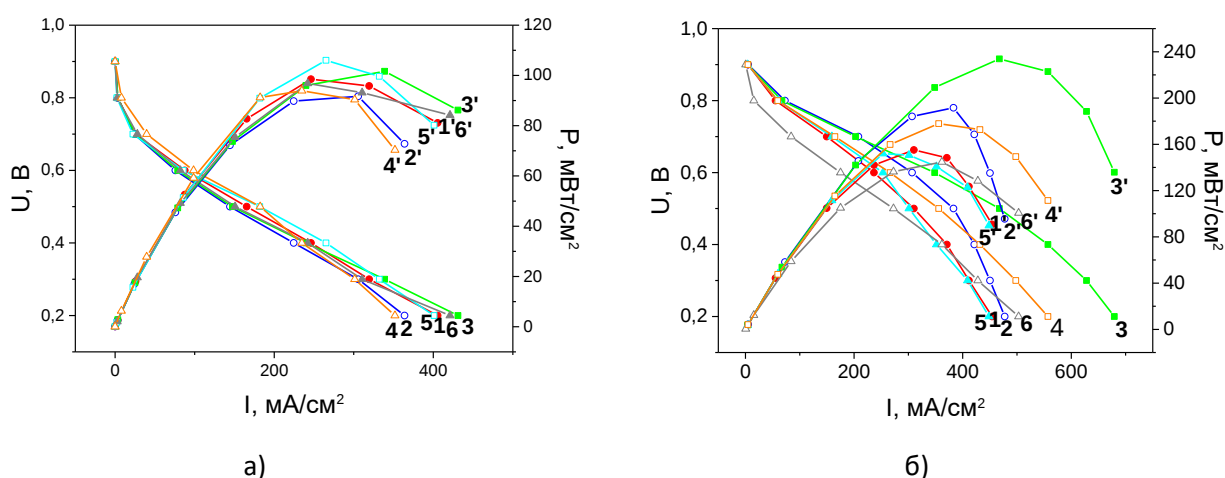
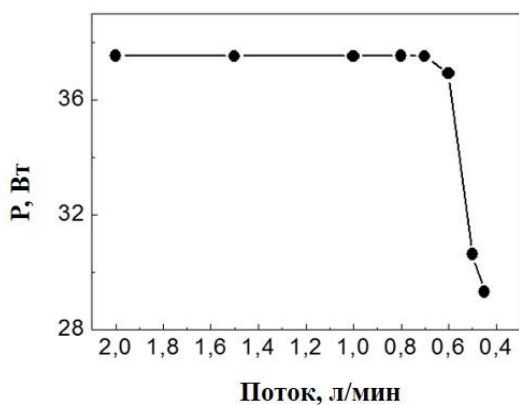


Рисунок 5 — Вольт-амперные (1-6) и мощностные характеристики (1'-6') исходных МЭБ до активации (а) и МЭБ после активации с различными временами нагрузки и с постоянной величиной времени релаксации $\tau_1=20$ с (б): 1' - $\tau_2=5$ с; 2' - $\tau_2=20$ с, 3' - $\tau_2=40$ с; 4' - $\tau_2=60$ с; 5' - $\tau_2=80$ с; 6' - стационарный режим 3 ч, нагрузка 0.5 В

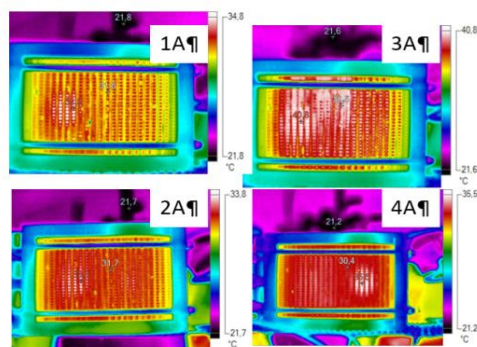
Из рисунка 5 (б) видно, что кривая 3 (время нагрузки – 40 с, время релаксации – 20 с) соответствует оптимальным характеристикам, при этом, максимальная удельная мощность образца возросла со 100 до 234 мВт/см².

Для выяснения влияния импульсной активации на ресурсное время работы топливного элемента разработан протокол по проведению ускоренной деградации МЭБ, который показал, что импульсная активация не влияет на ресурсное время работы МЭБ, следовательно, является более эффективной для практического применения, чем используемые в настоящее время стационарные режимы активации.

В рамках данной работы создан малогабаритный стек (батарея) номинальной мощностью 30 Вт, определены оптимальные режимы его работы и граничные условия по потоку водорода, при которых стек выходит на рабочие характеристики своей производительности (рисунок 6).



а)



б)

Рисунок 6 — Зависимость снимаемой мощности стека от потока водорода при постоянной токовой нагрузке 3 А (а) и двумерная термограмма стека со стороны воздушного выхода при потоке водорода 0,7 л/мин и токовых нагрузках $I = 1, 2, 3$ и 4 А (б)

Показано, что резкое падение максимальной снимаемой мощности стека начинается при скоростях потока топлива (водород) менее 0,7 л/мин (рисунок 6). Под номинальной нагрузкой 30 Вт температурное распределение по стеку является однородным и не превышает 40 °C при температуре окружающей среды 25 °C, что соответствует международным протоколам эксплуатации ВВТЭ.

Созданный прототип стека ТЭ в настоящее время внедрен в серийное производство образовательных стендов по водородной энергетике в технологической коммерческой компании ООО «ИнЭнерджи».

В Заключение диссертации сформулированы **основные результаты диссертационной работы:**

1. Впервые в широком температурном интервале проведены систематические исследования коэффициентов самодиффузии воды (D_{NMR}) в различных протонообменных мембранах. Найдено, что для всех мембран при величинах влагосодержания $\lambda \approx 2-7$ на температурных зависимостях D_{NMR} наблюдается излом при $T \approx 240\text{K}$, свидетельствующий о смене микромеханизма самодиффузии воды при понижении температуры, который сопровождается увеличением энергии активации примерно в 1.5-2 раза.

2. Установлено, что значения коэффициентов самодиффузии воды в протонообменных мембранах при фиксированной температуре и величине влагосодержания зависят от способа изготовления мембраны, длины боковой цепи (диаметра каналов), но в пределах экспериментальной ошибки не зависят от толщины мембраны. Показано, что при низкой гидратации «короткоцепочечная» мембрана является более предпочтительной для практического использования в топливном элементе, чем мембрана с длиной боковой цепью.

3. Найдено, что температурные зависимости протонной проводимости и коэффициента самодиффузии воды в протонообменных мембранах демонстрируют подобное поведение при различном содержании воды, что указывает на наличие схожих процессов в микромеханизмах миграции воды и протонов. Впервые предложена аналитическая модель, объясняющая повышенную протонную проводимость воды в мезопористых материалах со структурой наноцилиндрических каналов. Показано, что высокая протонная проводимость в перфторированных сульфополимерах по сравнению с обычной водой может быть объяснена значительным ростом концентрации ионных дефектов при сохранении типичной для объемных образцов воды величины подвижности носителей заряда.

4. Впервые методом ЯМР диффузометрии измерен эффект $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на величину коэффициента самодиффузии воды в протонообменных мембранах при различных температурах. Найдено, что при $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещении изменение коэффициента самодиффузии воды

соответствует «классическому Н/Д изотопическому эффекту» равному корню из двух. На основании проведенных исследований сделан вывод, что эффект $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на величину коэффициента самодиффузии воды в протонообменных мембранах связан с изменением момента инерции молекул воды, а сам процесс самодиффузии определяется временем ее вращения.

5. Предложен эффективный метод импульсной активации топливного элемента (ТЭ) на основе протонообменной мембраны. Показано, что импульсная активация не снижает ресурсное время работы и является менее затратной по времени, чем используемые в настоящее время стационарные режимы активации. На основе оптимальных МЭБ создан прототип стека (батареи) ТЭ номинальной мощностью 30 Вт, который в настоящее время внедрен в серийное производство образовательных стендов по водородной энергетике.

Основные публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus:

1. **Galitskaya E.**, Privalov A. F. Weigler, Vogel M., Kashin A., Ryzhkin M., Sinitsyn V. NMR diffusion studies of proton-exchange membranes in wide temperature range // Journal of Membrane Science. 2020. Vol. 596. P. 117691. Импакт-фактор 7.183.
2. Privalov A.F., **Galitskaya E.**, Sinitsyn V., Vogel M. Isotope Effect on Diffusion in Nafion Studied by NMR Diffusometry // Applied Magnetic Resonance. 2020. Vol. 51, № 2. P.145–153. Импакт-фактор 0.864.
3. Ryzhkin I.A., Ryzhkin M. I., Kashin A. M., **Galitskaya E. A.**, Sinitsyn V. V. High proton conductivity state of water in nanoporous materials // Europhysics Letters. 2019. Vol. 126, № 3. P. 36003-36010. Импакт-фактор 1.900.
4. **Галицкая Е.А.**, Герасимова Е.В., Добровольский Ю.А., Дон Г.М., Афанасьев А.С., Левченко А.В., Сивак А.В., Синицын В.В. Импульсная активация топливного элемента на основе протонпроводящей полимерной мембраны // Письма в ЖТФ. 2018, Т. 44, № 13. С. 36-43. Импакт-фактор 0.791.

5. Mугтасимова К. R., Melnikov A. P., **Galitskaya E. A.**, Kashin A. M., Dobrovolskiy Yu. A., Don G. M., Likhomanov V. S., Sivak A. V., Sinitsyn V. V. Fabrication of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics // Ionics. 2018. Vol. 24, № 12. P. 3897–3903. Импакт-фактор 2.289.
6. Рыжкин М.И., Рыжкин И.А., Кашин А.М., **Галицкая Е.А.**, Сеницын В.В. Протонная проводимость воды в мезопористых материалах. Письма в ЖЭТФ. 2018, Т. 108, № 9. С. 627 – 632. Импакт-фактор 1.412.

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе данных RSCI:

7. Барабанов Е.Е., **Галицкая Е.А.**, Добровольский Ю.А., Кашин А.М., Крылов А.А., Эрркин И.Ю., Кукушкин А.В., Ларькин А.В., Сивак А.В., Сеницын В.В. Стенд «Водородная Энергетика» // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2018, № 01-03 (249-251). С. 57–69. Импакт-фактор 0.807.

Патент:

1. Рычков А.А., Мугтасимова К.Р., Модестов А.Д., **Галицкая Е.А.**, Кашин А.М., Сеницын В.В. Устройство для экспресс-оценки газопроницаемости протонпроводящей мембраны топливного элемента. Патент РФ № 186174, 11.01.2019.

Иные публикации (тезисы в сборниках материалов конференций):

1. **Галицкая Е.А.**, Рыжкин М.И., Рыжкин И.А. и др. Жидкое состояние системы водородных связей во льду // Сборник тезисов X Конференции «Физика сильно сжатого вещества» (Троицк, Россия, 2016).
2. **Галицкая Е.А.**, Герасимова Е.В., Добровольский Ю.А. и др. Импульсная активация водород-воздушного топливного элемента // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, Россия, 2017). С.71–72.

3. Мельников, А.П., Мугтасимова К.Р, **Галицкая Е.А.** и др. Механические, калориметрические и транспортные характеристики протонпроводящих поливинных мембран на основе перфторированного полимера с короткой боковой цепью // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, Россия, 2017). С.41–42.
4. Мугтасимова К.Р., Рычков А.А., **Галицкая Е.А.** и др. Экспресс установка для исследования водородной проницаемости (hydrogen crossover) полимерных мембран // Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Суздаль, Россия, 2017). С.46–47.
5. **Galitskaya E.A.**, Gerasimova E.V., Dobrovolsky Yu.A. et al. «Impulse activation of hydrogen-air fuel cell // Сборник тезисов XIV Китайско-Российского Симпозиума «Новые материалы и технологии» (Санья, Китай, 2017). С. 246.
6. Mugtasimova K.R., Melnikov A. P., **Galitskaya E.A.** et al. Annealing temperature effect on protonic conductivity of aquivion like electrolyte membranes // Сборник тезисов XIV Китайско-Российского Симпозиума «Новые материалы и технологии» (Санья, Китай, 2017). С. 410.
7. **Galitskaya E.A.**, Mugtasimova K.R., Sinitsyn V.V. «Transport properties of proton-exchange membranes with a short side chain // Book of Abstracts XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Elbrus, Russia, 2018). P.100.
8. Мугтасимова К.Р., Мельников А.П., **Галицкая Е.А.** и др. Исследование МЭБ на основе протон-обменной мембраны с короткой боковой цепочкой // Сборник тезисов конференции «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2018).
9. Власов В.И., Дон Г.М., **Галицкая Е.А.** и др. Влияние палладия на транспортные характеристики протон-проводящей мембраны // Сборник тезисов конференции «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, Россия, 2018).

10. **Galitskaya E.**, Privalov A., Weigler M. et al. NMR studies of various perfluorosulfonated membranes in wide temperature range // Book of Abstracts 16th International School-Conference «Spinus 2019 «Magnetic resonance and its applications» (St. Petersburg, Russia, 2019). P. 167–169
11. **Galitskaia E.**, Privalov A.F., Weigler M. et al. NMR Studies of Proton-exchange Membranes in Wide Temperature and Humidity Ranges // Сборник тезисов конференции :6-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Россия, 2019). С. 271
12. **Galitskaia E.A.**, Don G.M., Sinitsyn V.V. PEMFC electrodes with controlled water management // Сборник тезисов 6-я Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, Россия, 2019). С. 191–192.
13. Рыжкин М.И., Рыжкин И.А., **Галицкая Е.А.** и др. Протонная проводимость воды в мезопористых материалах // Сборник тезисов конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2019). С. 61.
14. **Галицкая Е.А.**, Привалов А.Ф., Фогель М. и др. Транспортные характеристики различных протонообменных мембран при низких температурах // Сборник тезисов конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, Россия, 2019). С. 54.

Список литературы

1. Kusoglu A., Weber A.Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 3. P. 987–1104.
2. Thompson W.H. Perspective: Dynamics of confined liquids // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 149, № 17. P. 170901.

3. Hassan J. et al. Ultrafast Stratified Diffusion of Water Inside Carbon Nanotubes; Direct Experimental Evidence with 2D D- T₂ NMR Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2018. Vol. 122, № 19. P. 10600–10606.
4. Fumagalli L. et al. Anomalously low dielectric constant of confined water // Science. 2018. Vol. 360, № 6395. P. 1339–1342.
5. Sahu A.K. et al. Nafion and modified-Nafion membranes for polymer electrolyte fuel cells: An overview // Bull. Mater. Sci. 2009. Vol. 32, № 3. P. 285–294.
6. Thompson E.L. et al. Investigation of Low-Temperature Proton Transport in Nafion Using Direct Current Conductivity and Differential Scanning Calorimetry // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 12. P. A2351–A2362.
7. Рыжкин М. И. и др. Жидкое состояние системы водородных связей льда // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 104, вып. 4. С. 248–253.
8. Рыжкин М.И. и др. Теория квазижидкого поверхностного слоя льда // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106, вып. 11, С. 724 – 728.
9. Мурин А.Н., Мурин И.В., Портнягин В.И. Изотопный эффект диффузии в твердых телах // Успехи химии. 1980. Т. 49, вып. 10, С. 1963-1989.
10. Agmon N. Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility // J. Chim. Phys. 1996. Vol. 93. P. 1714–1736.
11. Lee D.K. et al. Characterization of water in proton-conducting membranes by deuterium NMR T₁ relaxation // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115, № 5. P. 776–783.
12. Zhao Q., Majsztrik P., Benziger J. Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion // J. Phys. Chem. B. 2011. Vol. 115, № 12. P. 2717–2727.
13. Yuan X.-Z. et al. Accelerated conditioning for a proton exchange membrane fuel cell // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 340–344.