



Факультет физики

НУГ «Создание и исследование перспективных материалов для водородной энергетики»

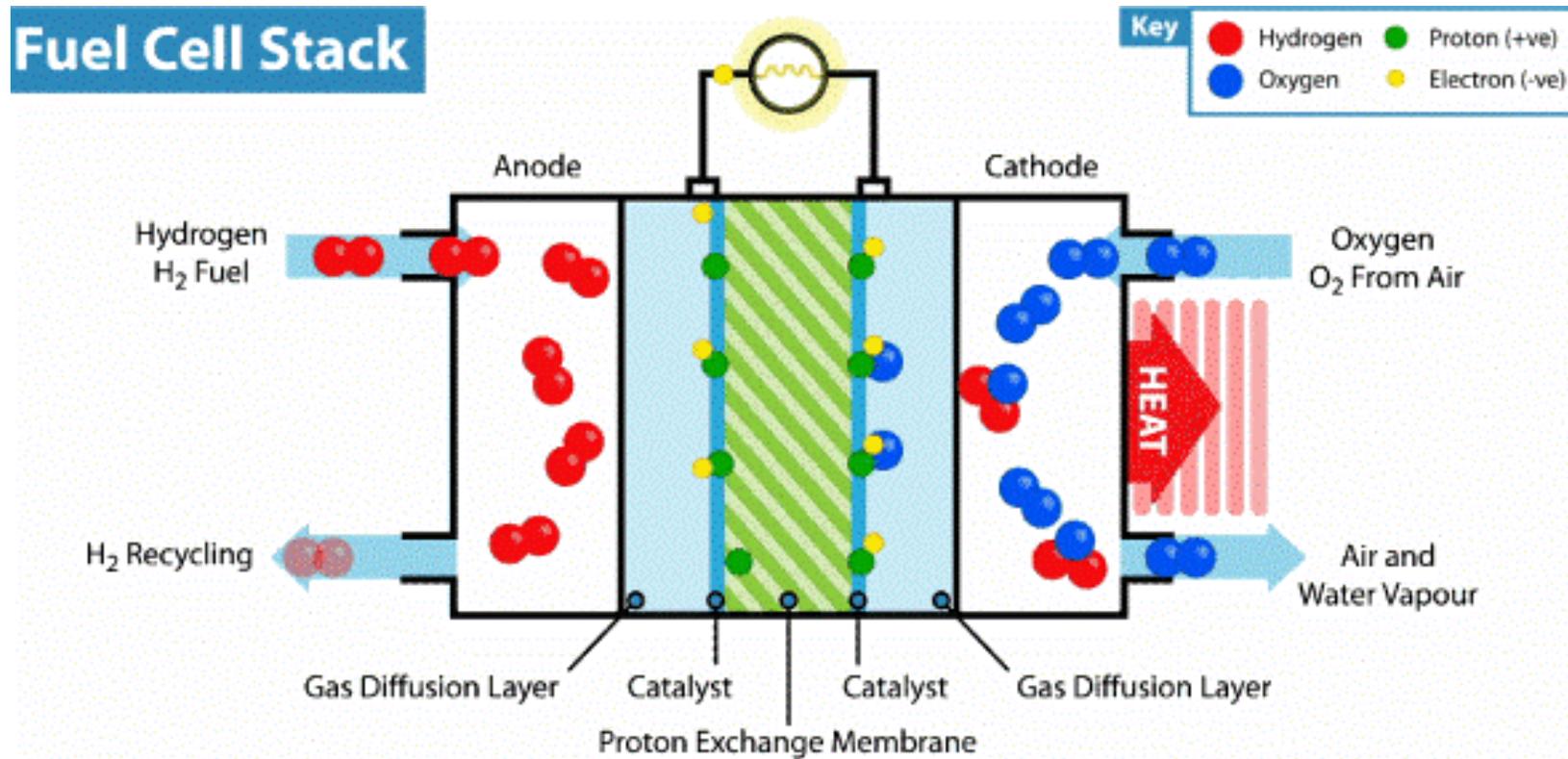
Москва 2024

Бесфторные и перфторированные протонообменные мембраны для водород-воздушных топливных элементов

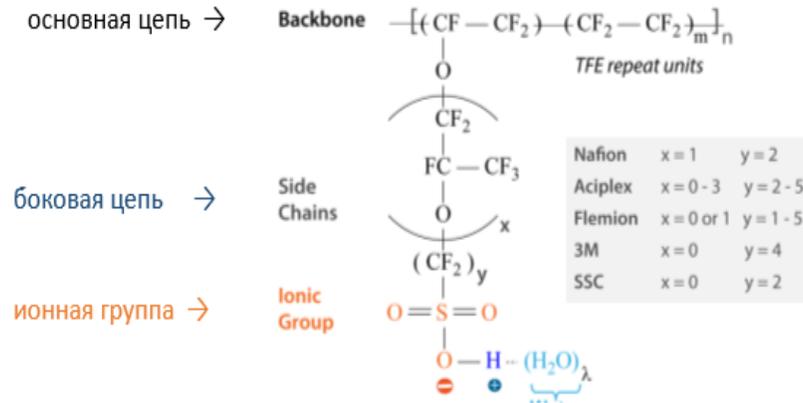
Заворотная Ульяна Максимовна, старший преподаватель НИУ ВШЭ



Использование протон-обменных мембран на основе полимеров для создания водород-воздушных топливных элементов



Химическая структура мембраны типа Нафлон



Полинафтоиленимидные мембраны с гидрофильными/гидрофобными блоками

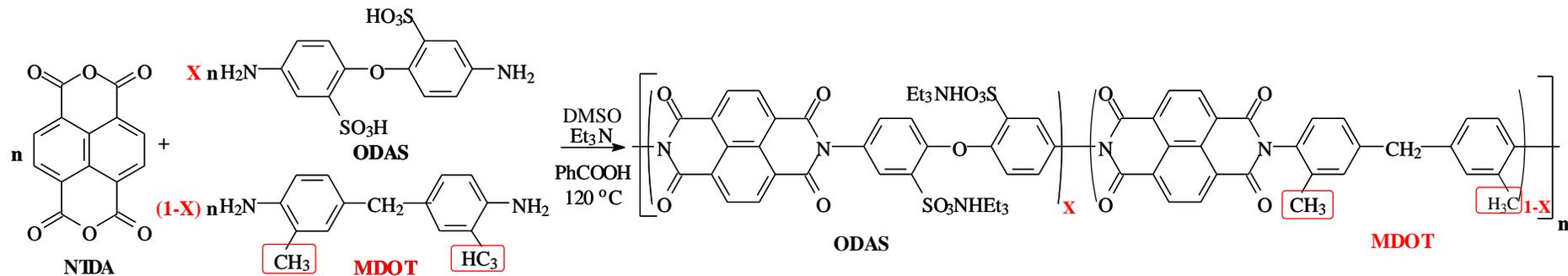
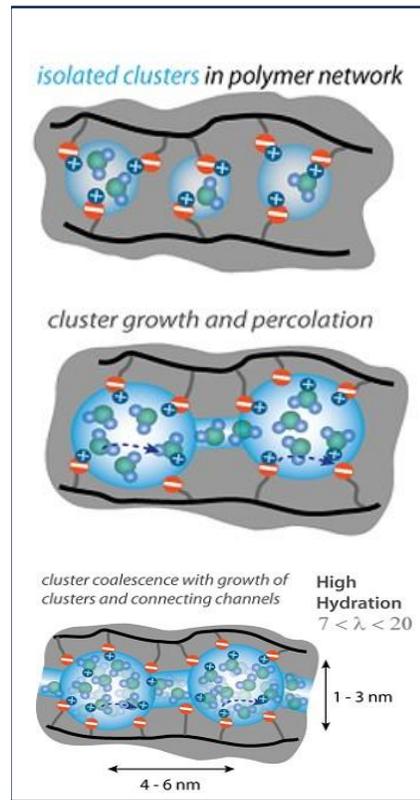
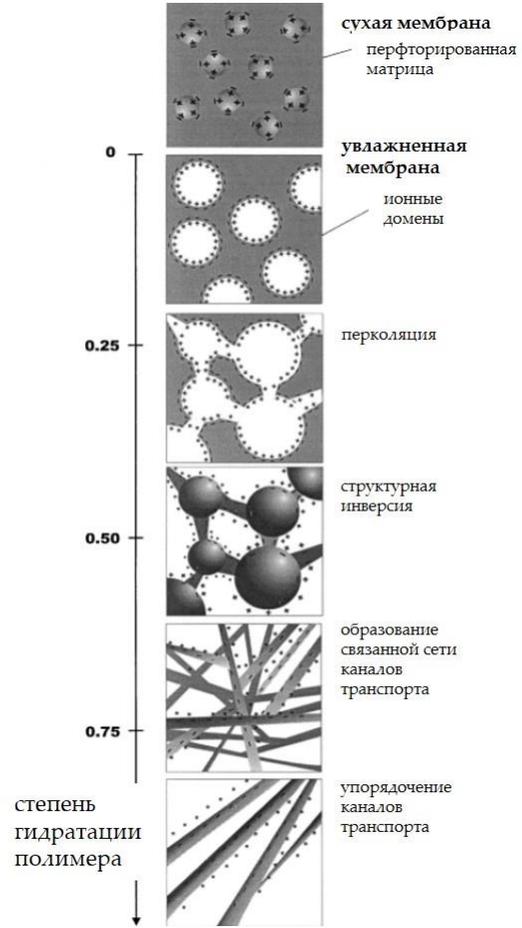


Схема синтеза и химическая структура блок-сополимера типа ODAS/MDOT- X /(1- X), где X - доля гидрофильного блока

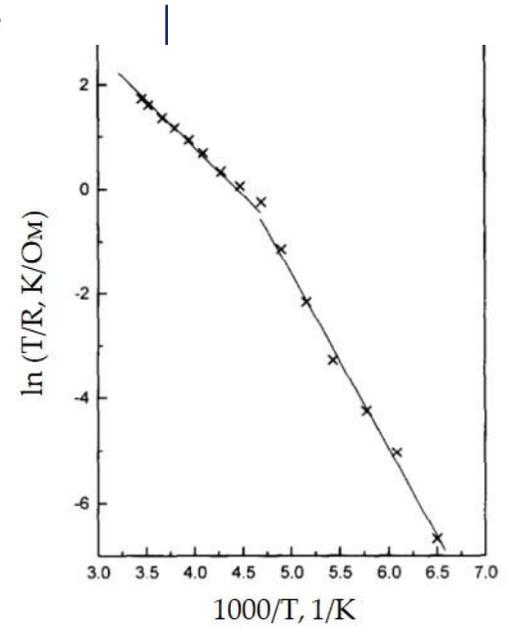


НУГ «Создание и исследование перспективных материалов для водородной энергетики»

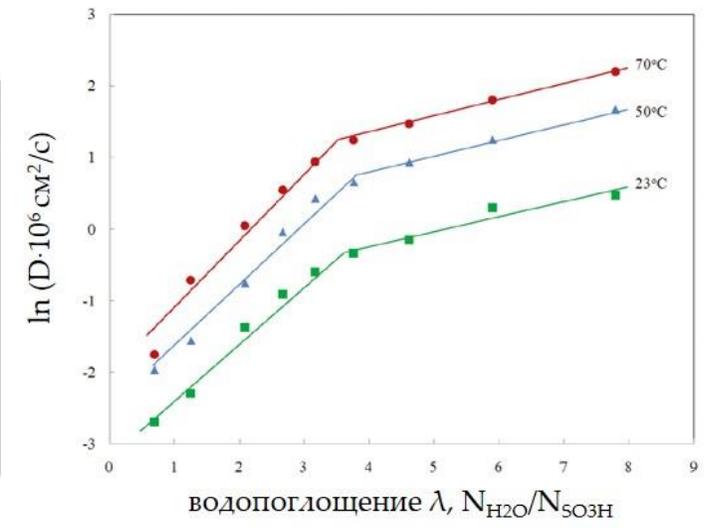
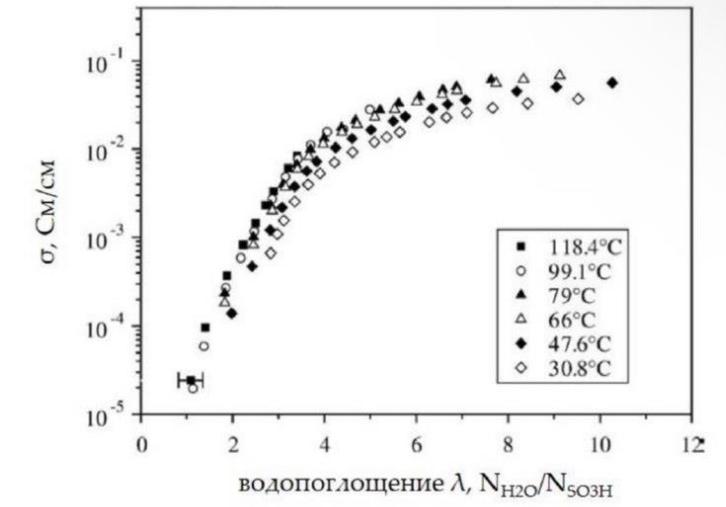
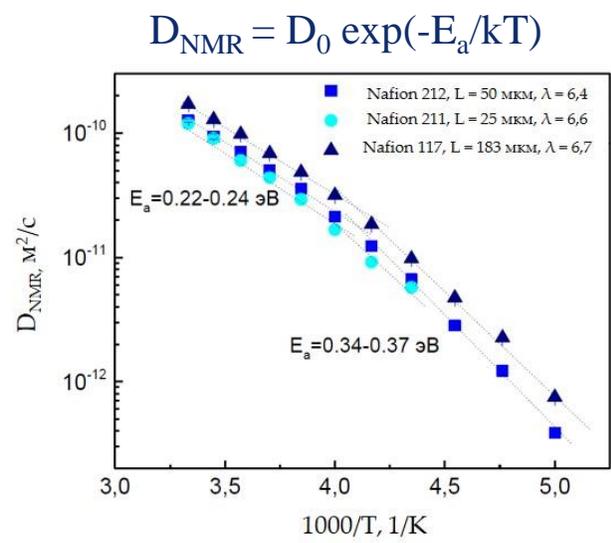
Бесфорные и перфорированные протонообменные мембраны для водород-воздушных топливных элементов

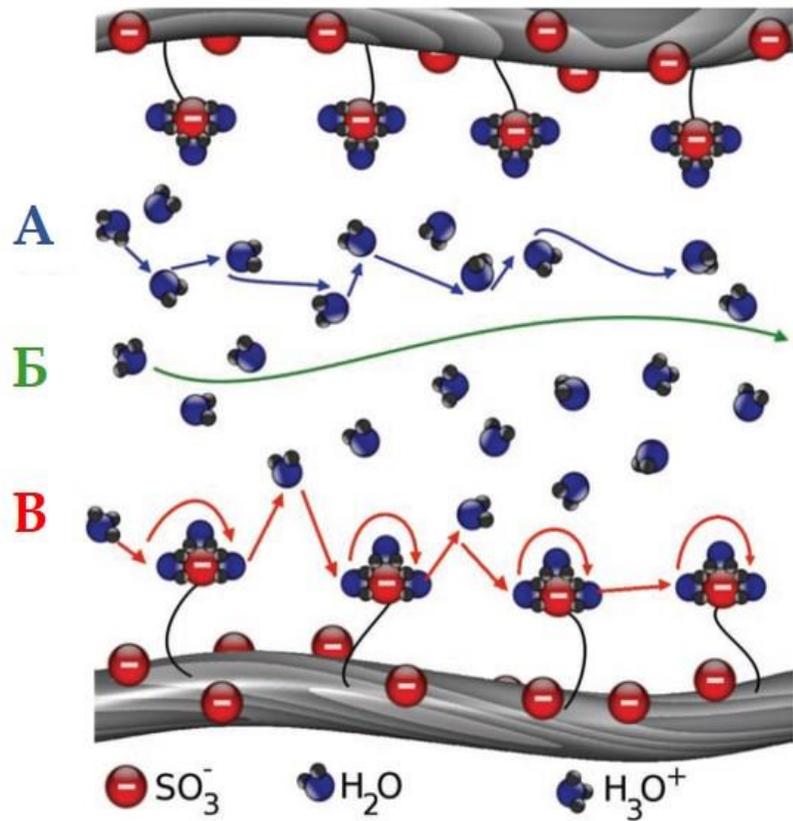


Эволюция связности перколяционных каналов в Nafion по мере увеличения содержания воды (Гельбель)



$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$$



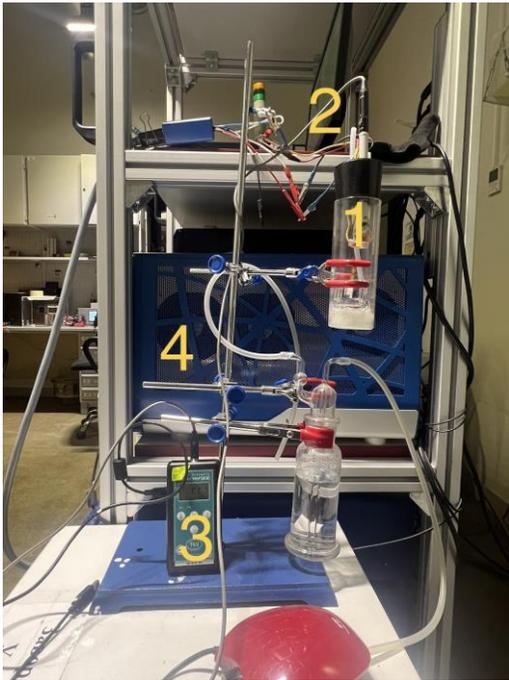


Протонный транспорт в таких системах может происходить за счет различных механизмов:

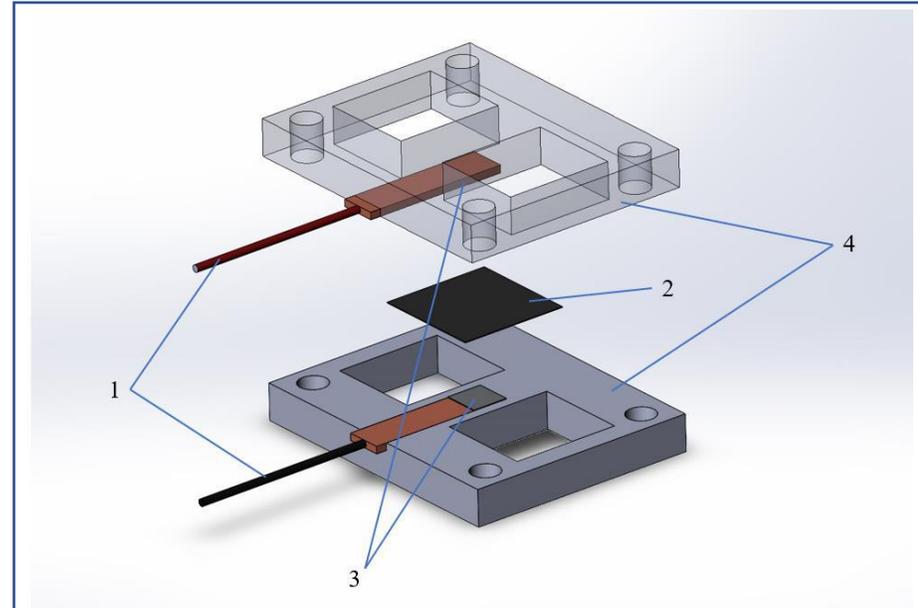
- а) механизм Grotthuss или «эстафетный» механизм;
- б) транспортный или спутниковый механизм (vehicle mechanism);
- в) поверхностный прыжковый механизм.



Экспериментальная установка



- 1 – Герметичный контейнер с пересыщенным соевым раствором или водой и измерительной ячейкой внутри
- 2 – Кабели через которые происходит изъятие данных спектрометром чтобы потом быть перенесенными на компьютер
- 3 – Прибор контроля влажности среды (термогигрометр «тка-пкм»)
- 4 – спектрометр



- 1 – токовые провода
- 2 – мембрана
- 3 – платиновые электроды
- 4 – тефлоновые пластины



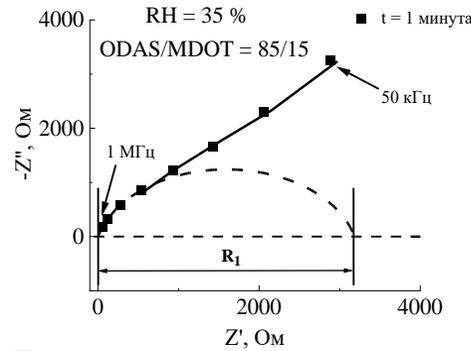
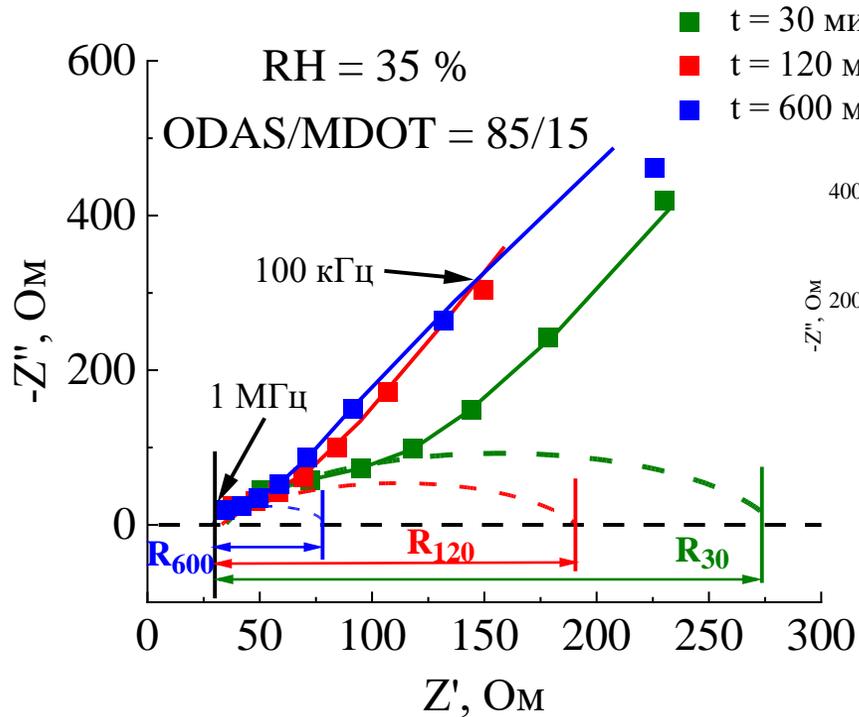
Образцы и методы измерения

Исследования состояли из следующих этапов:

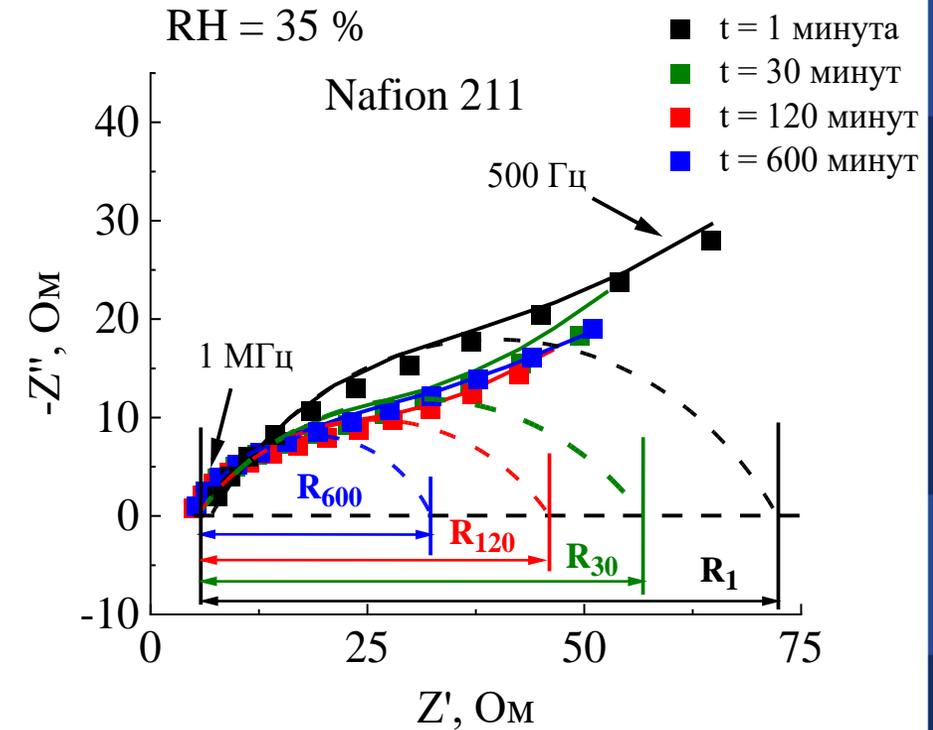
1. Подготовка образцов полимерных мембран размером 2 см × 2 см, их сушка в вакуумной печи (10^{-2} МПа) в течение 2 часов. (Температура сушки составила: 150 °С и 120 °С).
2. Создание определенной влажности в измерительной ячейки, путем помещения перед проведением эксперимента внутрь колбы пересыщенного раствора соли $MgCl_2$ или воды, далее колба герметизировалась с помощью пробки для поддержания влажности на уровне 35 и 100 процентов, соответственно . Уровень влажности на протяжении всего эксперимент контролировался с помощью гигрометра, герметично вмонтированного в данную систему.
3. Измерение импедансных спектров в частотном диапазоне 1Гц-1МГц и амплитуде переменного поля 50 мВ через определенные интервалы времени в течение 10 часов выдержки мембраны в атмосфере с фиксированной влажностью 35 или 100%.
4. Перевод полученных экспериментальных данных в формат для программы Zview и их анализ на основании эквивалентной схемы. Расчет удельной проводимости мембраны для каждого импедансного спектра.



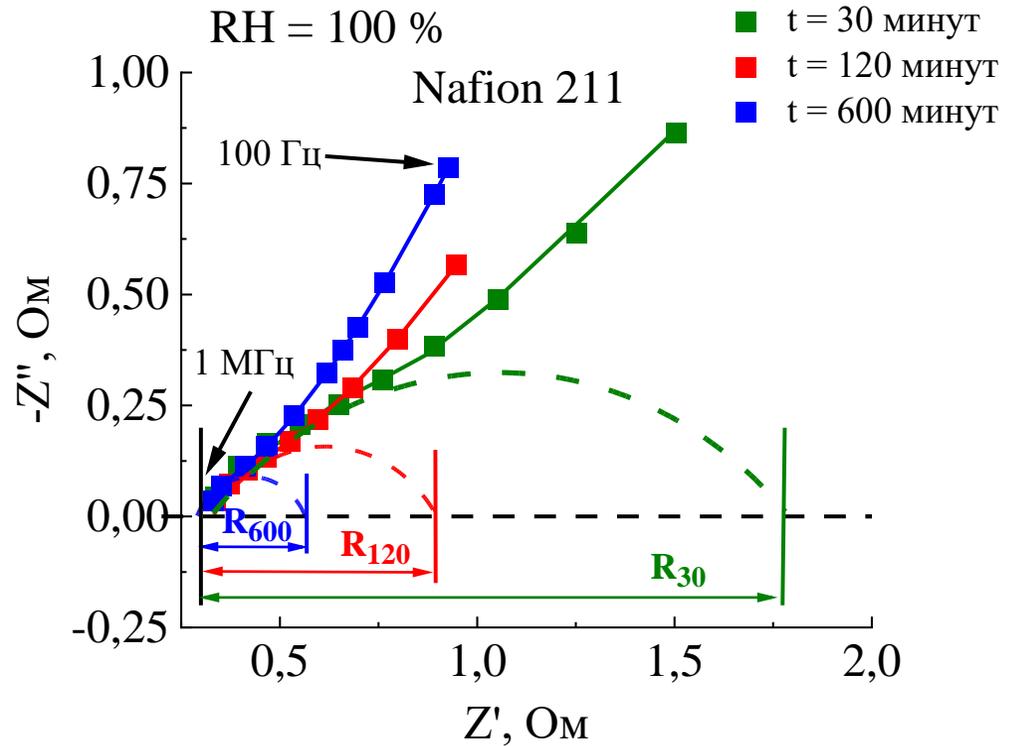
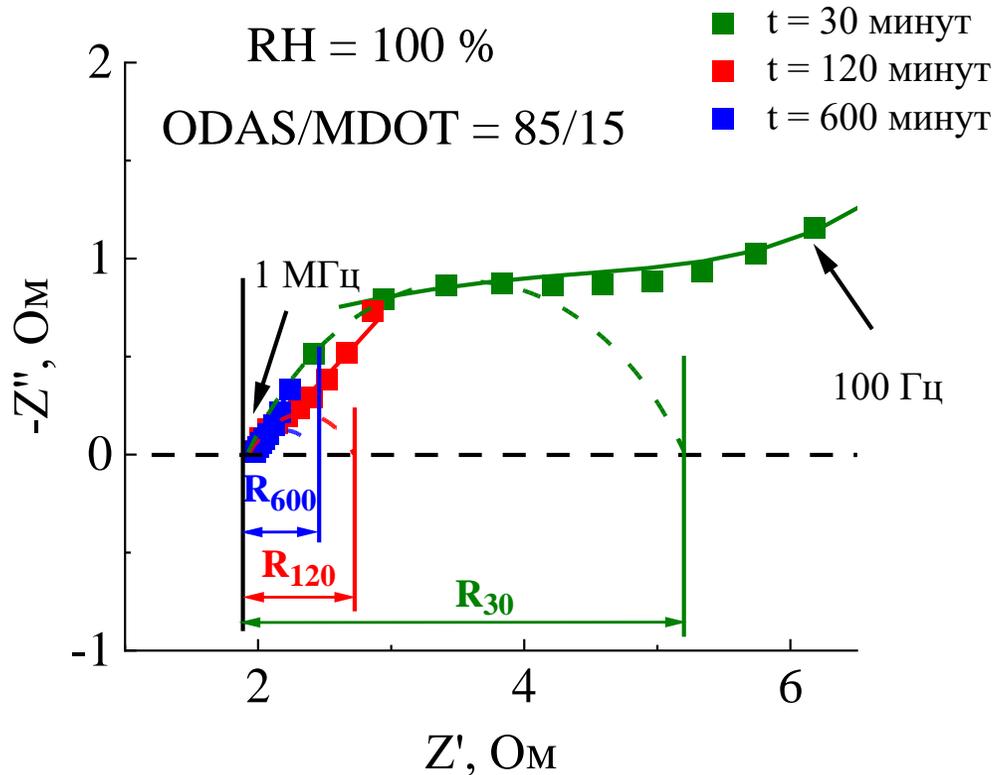
Импедансные спектры мембран ODAS/MDOT и Nafion 211 в процессе их гидратации при влажности RH=35%



- экспериментальные данные
- аппроксимационная кривая
- - - объемный импеданс мембраны

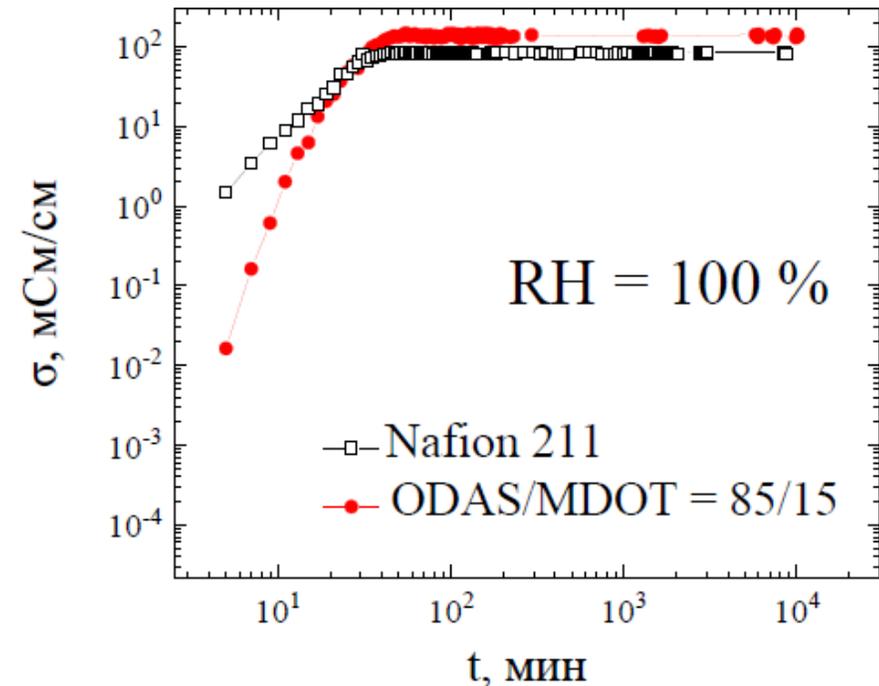
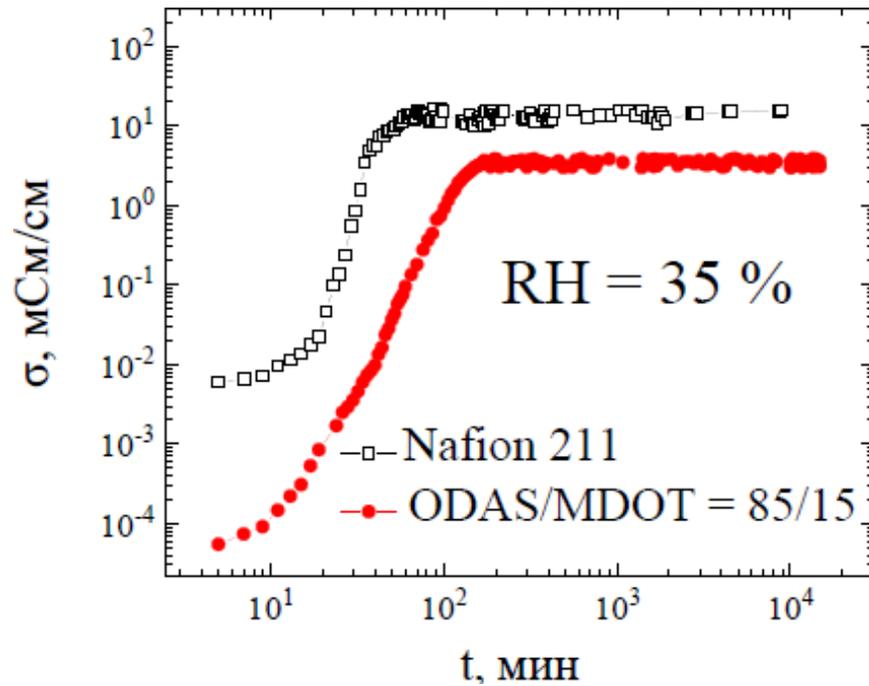


Импедансные спектры мембран ODAS/MDOT и Nafion 211 в процессе их гидратации при влажности RH=100%



- экспериментальные данные
- аппроксимационная кривая
- - - объемный импеданс мембраны

Зависимости протонной проводимости (σ) мембран ODAS/MDOT=(85/15) и Nafion 211 в процессе их гидратации при влажностях 35 и 100%

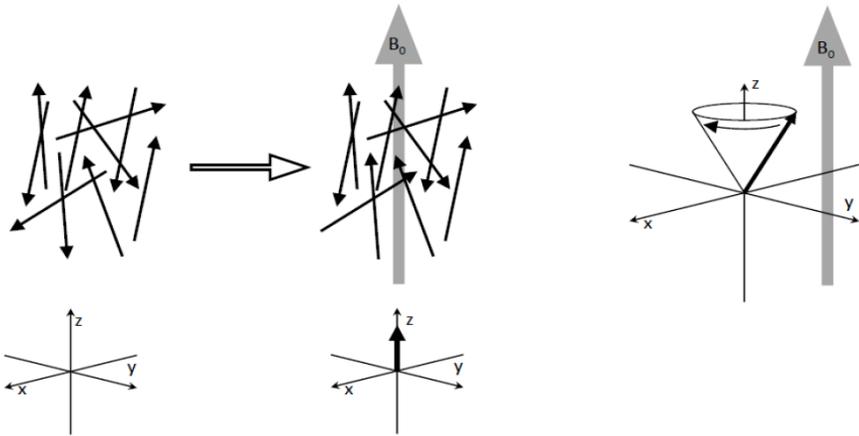


Мембрана	Время до начала интенсивного роста проводимости, мин	Время до выхода на стационарные значения проводимости, мин	Исходное значение проводимости сухих мембран, мСм/см	Стационарное значение протонной проводимости, мСм/см
Nafion 211	~11	80	$\sim 5 \times 10^{-3}$	$13 \pm 0,5$
ODAS/MDOT=85/15	~9	150	$\sim 4 \times 10^{-5}$	$3 \pm 0,5$

Мембрана	Время до начала интенсивного роста проводимости, мин	Время до выхода на стационарные значения проводимости, мин	Исходное значение проводимости сухих мембран, мСм/см	Стационарное значение протонной проводимости, мСм/см
Nafion 211	< 4	42 ± 3	~1	81 ± 9
ODAS/MDOT= 85/15	< 4	54 ± 3	$\sim 10^{-2}$	134 ± 10

ЯМР-спектроскопия

Прецессия магнитных моментов

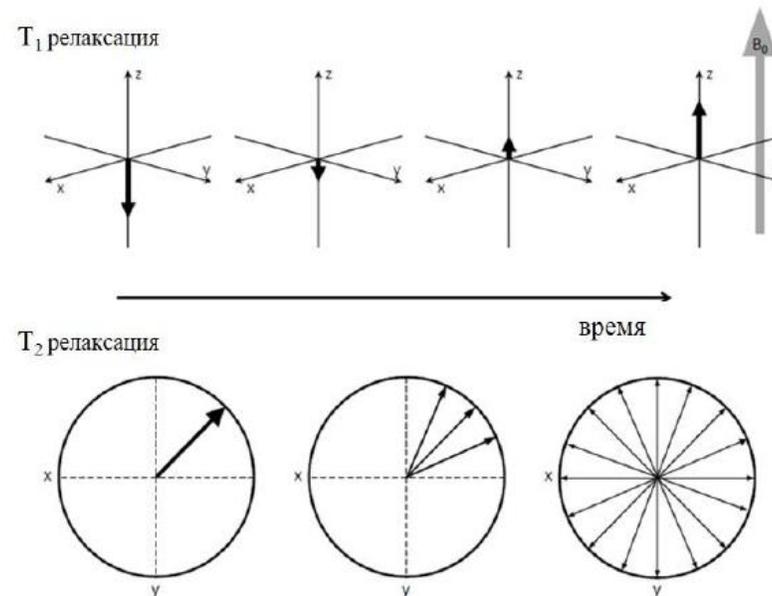


Ядра с ненулевым спином I обладают спиновым магнитным моментом μ с $m=2I+1$ энергетическим состоянием E_m , которые расщепляются во внешнем магнитном поле B_0 (эффект Зеемана)

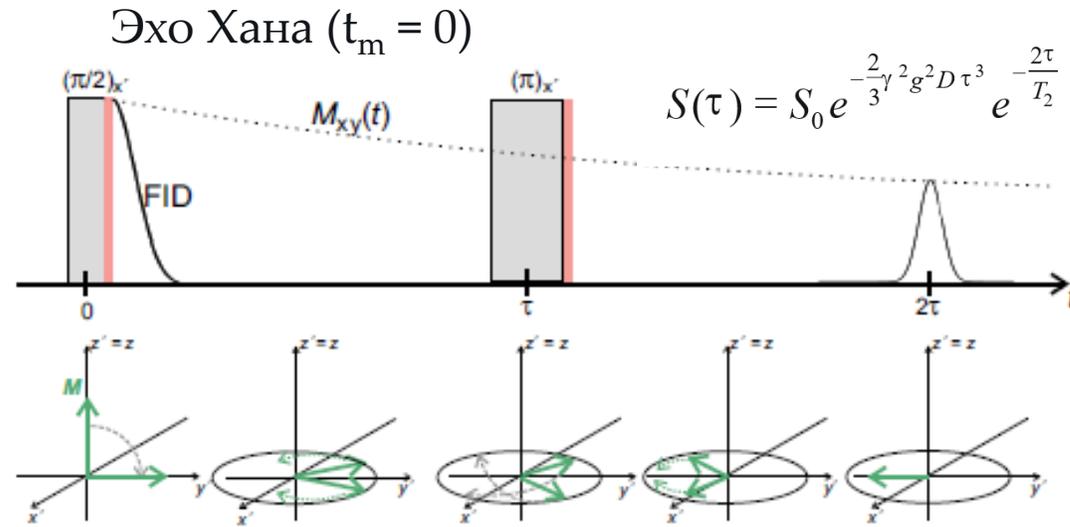
Изменение направления намагниченности с помощью радиочастотных импульсов

РЧ-импульс на 180° поворачивает намагниченность. Время t , необходимое для возвращения намагниченности $M(t)_z$ к равновесному состоянию $M(t)_{eq}$ экспоненциально зависит от T_1 (времени спин-решеточной релаксации):

$$M(t)_z = M(eq)_z (1 - 2e^{-t/T_1})$$



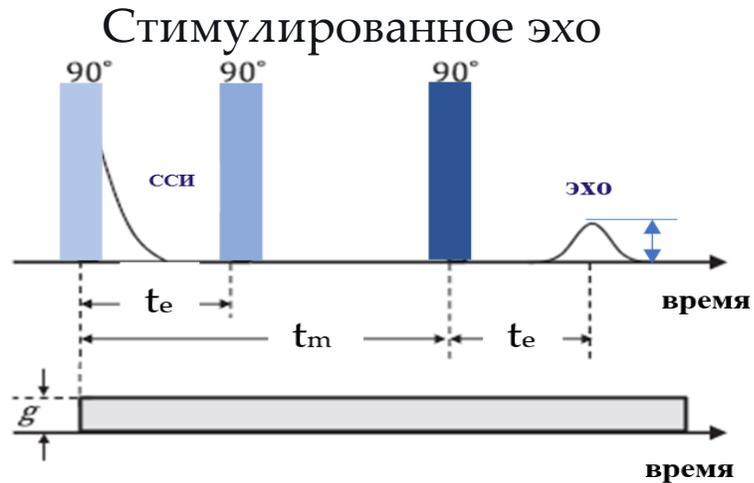
ЯМР-спектроскопия



Впервые явление спинового эха обнаружил Хан в 1950 г., исследуя поведение ядерной спиновой намагниченности под действием двух мощных радиочастотных импульсов, разделенных интервалом времени τ . В этом случае через промежуток времени 2τ после первого импульса возникает сигнал, амплитуда которого зависит от τ и определяется временем поперечной релаксации ядерных спинов.

В результате воздействия мощного импульса, оси ядерных моментов оказываются ориентированными в плоскости, перпендикулярной направлению приложенного поля. Затем моменты начинают прецессировать относительно основного поля и скорость затухания индуцированного поля определяется временем, за которое моменты снова приобретут беспорядочную ориентацию. После воздействия второго импульса векторы моментов опять поворачиваются в перпендикулярной плоскости, но направление вращения (по сравнению с первым импульсом) меняется. Через короткий отрезок времени векторы становятся синфазными и возникающее взаимодействие между двумя вращающимися составляющими намагниченности приводит к излучению эхо-импульса.

ЯМР-спектроскопия



$$S(t_e, t_m, g) = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-t_m}{T_1}\right) \cdot \exp\left(-q^2 \cdot \left(\frac{2}{3}t_e + t_m\right) \cdot D_{NMR}\right)$$

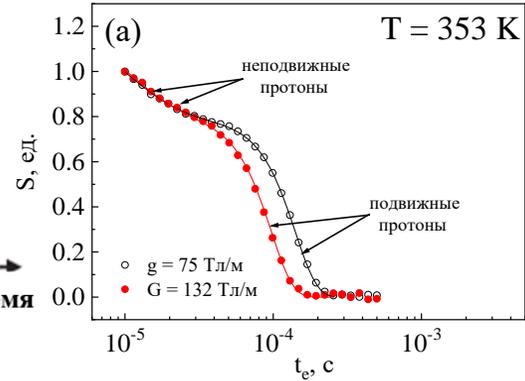
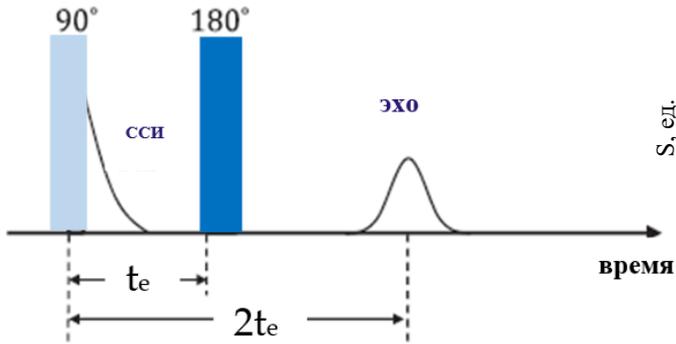
Первый импульс 90° поворачивает намагниченность вниз в плоскость, перпендикулярную магнитному полю B_0 , создавая поперечную спиновую намагниченность, которая начинает сдвигаться по фазе.

Второй импульс 90° , приложенный через время τ , поворачивает дефазированную намагниченность параллельно оси z , но противоположно магнитному полю, тем самым как бы "замораживая" ее. В течение времени $t_m \gg \tau$ намагниченность уменьшается как из-за спин-решеточной релаксации, так и из-за диффузии протонов. Учитывая, что время T_1 значительно больше времени эксперимента, то все изменения сигнала при заданных условиях связаны только с диффузией протонов.

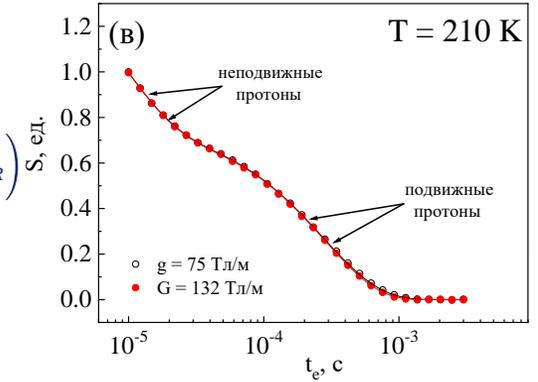
Наконец, применяется третий 90° -импульс в момент времени $t_m + \tau$, который снова поворачивает намагниченность перпендикулярно магнитному полю, а в момент времени $t_m + 2\tau$ наблюдается эхо-сигнал.

ЯМР-спектроскопия в статическом градиенте поля

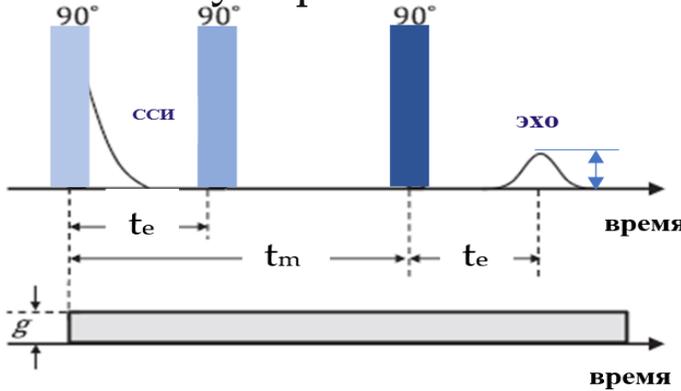
Эхо Хана ($t_m = 0$)



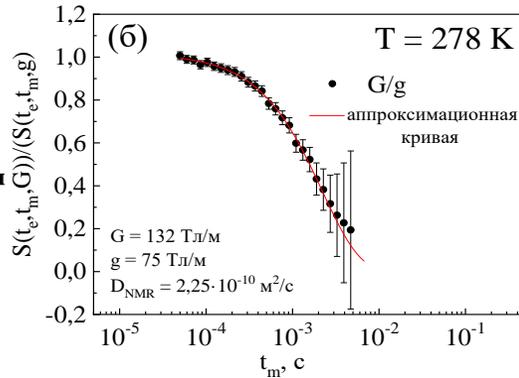
$$S(t_e, q) = S_1 \cdot \exp\left(\frac{-2t_e}{T_{2,1}}\right) + S_2 \cdot \exp\left(\frac{-2t_e}{T_{2,2}}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2}{3}q^2 t_e D_{NMR}\right)$$



Стимулированное эхо

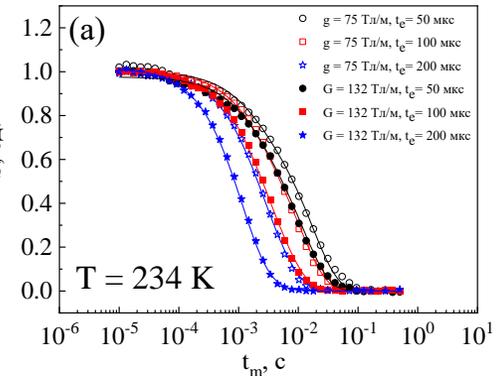


Метод деления



$$S(t_e, t_m, g) = S_0 \cdot \exp\left(\frac{-t_m}{T_1}\right) \cdot \exp\left(-q^2 \cdot \left(\frac{2}{3}t_e + t_m\right) \cdot D_{NMR}\right)$$

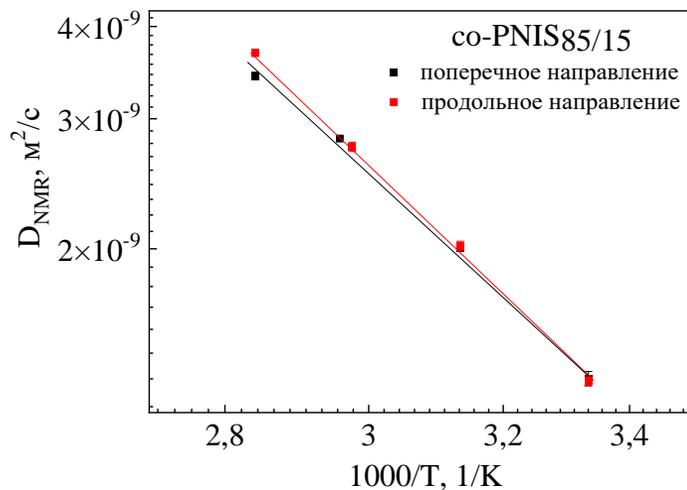
Метод Peschier



где T_1 – время спин-решеточной релаксации, T_2 – время спин-спиновой релаксации, $q = \gamma g t_e$ или $q = \gamma G t_e$, γ – гиромагнитное отношение ^1H , $g = 75$ Тл/м и $G = 132$ Тл/м – градиенты магнитного поля, t_e – время эволюции спиновой системы, t_m – время расфазировки спинов

Коэффициенты диффузии протонов в полинафтоиленимидных полимерах с различным соотношением гидрофильных/гидрофобных блоков

Изотропный характер диффузии



При температурах ниже точки кроссовера происходит замерзание воды в центральной части канала и транспорт протонов осуществляется только в пристеночной области.

Зависимости коэффициентов диффузии D_{NMR} от температуры при температурах выше точки кроссовера для co-PNIS_{70/30}, co-PNIS_{60/40} и Nafion 212 практически совпадают, тогда как для co-PNIS_{85/15} они в 2,3 раза выше.

