

УДК 544.6.018.4

ИСПЫТАНИЕ ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН “ПОЛИМЕРНАЯ ПЛЕНКА – СУЛЬФИРОВАННЫЙ ПОЛИСТИРОЛ” В МЕТАНОЛЬНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ ПРИ 60°C. КРОССОВЕР МЕТАНОЛА

© 2024 г. Д. А. Крицкая^{а, *}, К. С. Новикова^б, Е. А. Сангинов^б, А. Н. Пономарев^а

^аФилиал Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н. Семенова РАН,
пр. Академика Семенова, Черноголовка, 1, Московская обл., 142432 Россия

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук,

пр. Академика Семенова, Черноголовка, 1, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: dianakrit@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.2023 г.

После доработки 23.11.2023 г.

Принята к публикации 07.12.2023 г.

Измерены коэффициенты диффузионной проницаемости метанола через синтезированные композитные мембраны “полимерная пленка – сульфированный полистирол” и мембрану Нафион-115. Для нескольких композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами рассчитаны величины диффузионного потока метанола ($q_{дифф}$) через эти мембраны в условиях прямого метанольного топливного элемента (МТЭ) при 60°C и 1–2 М концентрации питающего раствора. С использованием метода циклической вольт-амперометрии (ЦВА) проведены прямые измерения “кроссового тока” и кроссовера метанола ($q_{ЦВА}$) в МТЭ на основе этих мембран. Установлено, что значения $q_{ЦВА}$ в среднем на 15% ниже соответствующих значений $q_{дифф}$, рассчитанных для каждой мембраны на основании ее индивидуальных параметров (площадь, толщина, коэффициент проницаемости метанола). Наблюдаемое соотношение $q_{ЦВА} < q_{дифф}$ предложено объяснить неконтролируемым в эксперименте и, вероятно, неполным окислением метанола на катоде. На основании полученных данных можно заключить, что без контроля степени окисления метанола на катоде МТЭ экспериментальные значения кроссовера $q_{ЦВА}$ могут заметно отличаться от расчетного $q_{дифф}$ и реального значений кроссовера метанола в МТЭ. Проведено сравнительное исследование вольтамперных характеристик МТЭ на основе синтезированных композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами и мембраны Нафион-115. Установлено, что при 60°C и 1 М концентрации питающего раствора величина кроссовера метанола практически не влияет на вольтамперные характеристики МТЭ.

Ключевые слова: полимерная мембрана, сульфированный полистирол, композит, диффузия метанола, кроссовер, топливный элемент

DOI: 10.31857/S2218117224020072, EDN: NWTBWB

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы с использованием водорода и метанола в качестве топлива и кислорода (воздуха) как окислителя являются не просто перспективными, но уже реально используемыми источниками электрической энергии [1, 2]. Прямые воздушно-метанольные топливные элементы (МТЭ) имеют определенные преимущества в сравнении с воздушно-водородными (ВВТЭ) благодаря большей удельной плотности

энергии и простоте хранения и транспортировки топлива. В настоящее время имеются серьезные обстоятельства, ограничивающие широкое практическое применение таких источников энергии. Одно из таких обстоятельств – существенная величина кроссовера – проникновения топлива из анодной области ТЭ через ионообменную мембрану к катоду. Кроссовер не только снижает эффективность устройства и использования топлива, но также, в силу высокой токсичности метанола,

существенно усложняет меры безопасности и ограничивает область использования [3–6].

Наиболее широко используемой мембраной в настоящее время является мембрана типа Нафион [7, 8]. Нафион обладает достаточно высокой химической и термической стабильностью, хорошей ионной проводимостью, но, как материал, он дорог и характеризуется большой величиной кроссовера. Эти обстоятельства стимулируют поиск новых более дешевых полимерных ионопроводящих мембран с хорошими физико-химическими и механическими характеристиками, меньшими величинами кроссовера топлива [9–11]. Одним из наиболее развиваемых подходов получения таких мембран является синтез композитов, прекурсоров мембран “полимерная матрица-полистирол”, с последующим сульфированием внедренного полистирола (ПС) [11, 12]. В качестве исходных матриц используются промышленные полимерные пленки фторированных и углеводородных полимеров: поливинилиденфторид (ПВДФ), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен (ПЭ), сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), полипропилен (ПП) и др., обладающие достаточной химической и термической стойкостью, хорошими механическими свойствами. В этом направлении широкое развитие получили методы синтеза подобных композитных мембран путем радиационной подпучковой или постполимеризации стирола в различные матрицы [11–16].

В последние годы активно исследовались возможности синтеза ионообменных мембран на основе таких композитов путем термической полимеризации стирола, сорбируемого из жидкой или паровой фазы в полимерную пленку, с последующим сульфированием внедренного полистирола [17]. Было установлено, что сформированные таким образом мембраны обладают хорошими характеристиками: обменной емкостью до 2.8 ммоль/г, протонной проводимостью водонасыщенных мембран при комнатной температуре до 150 мСм/см, сорбционной емкостью воды 14–30 моль воды/моль сульфогрупп. Сравнительные испытания синтезированных мембран в ВВТЭ и МТЭ показали, что максимальная мощность ТЭ на основе синтезированных мембран не уступает ТЭ на основе мембраны Нафион, а в некоторых случаях и превышает на 20–40% [18, 19].

При работе ВВТЭ и МТЭ в анодную часть ТЭ подается “топливо” – газообразный увлажненный водород или водный раствор метанола. Топливо активно расходуется в реакции с катализатором на аноде ТЭ, но некоторая его часть под действием градиента концентраций проходит через мембрану и таким образом непроизводительно теряется. Такой поток топлива называют кроссовером. Как показали многие исследования, кроссовер метанола в МТЭ – это не только потеря топлива, но и

ухудшение работы ТЭ из-за отравления катодного катализатора. Естественно, что величина кроссовера метанола – одна из необходимых характеристик работы МТЭ.

Наиболее простым способом определения величины кроссовера метанола в МТЭ является расчет диффузионного потока метанола через протонную проводящую мембрану. Для этого должны быть известны индивидуальные характеристики мембраны – коэффициент проницаемости метанола, толщина и площадь мембраны, которая находится в непосредственном контакте с раствором метанола. Оценки показывают, что ошибка такого расчета не менее 10%.

Для прямого экспериментального определения значений кроссовера MeOH используется метод измерения “кроссоверного” тока, формируемого в результате электролитического окисления метанола на катоде (в отсутствие кислорода в катодной области МТЭ) при инверсии электродных потенциалов [8, 20–23]. Для измерения кроссоверного тока в реальных условиях МТЭ используют хроноамперометрию после скачка потенциала [20], вольтамперометрию с линейной разверткой [21] и циклическую вольтамперометрию (ЦВА) [22]. Авторы работы [21] выделяют и детально описывают метод вольтамперометрии с линейной разверткой. Используя этот метод, было установлено, что при 70°C в МТЭ на основе мембраны Нафион-115 кроссовер метанола составляет около 40% от потока метанола, расходуемого на создание рабочего тока ТЭ.

Точность определения кроссовера метанола методами вольт-амперометрии зависит от степени окисления “кроссоверного” метанола на катоде, достигаемой в реальных условиях работы МТЭ. Уверенное определение степени окисления метанола на катоде – дополнительная экспериментальная задача, и в большинстве работ степень окисления просто принимают равной 100%. В работе [20] было показано, что при определении кроссовера метанола методами вольтамперометрии необходимо также учитывать влияние электроосмотического переноса молекул метанола, перемещаемых в условиях метода с протонами от катода к аноду. Математическое моделирование процессов диффузии молекул метанола в мембране Нафион и сопоставление полученных решений с результатами вольт-амперометрии позволили авторам [20] определить коэффициенты k_{osm} , учитывающих вклад электроосмотического переноса в зависимости от концентрации питающего раствора MeOH. Как установлено, даже при низких концентрациях питающего раствора этим вкладом нельзя пренебрегать.

Целью предлагаемой работы являются: 1) измерение коэффициентов диффузионной проницаемости метанола через синтезированные мембраны с использованием двухкамерной ячейки и определение

расчетных значений кроссовера метанола; 2) изготовление в идентичных условиях мембранно-электродных блоков (МЭБ) для МТЭ на основе нескольких синтезированных композитных протон-проводящих мембран и мембраны Нафион-115, измерение величины кроссовера метанола методом ЦВА и сравнение его с расчетным значением для каждого МТЭ; 3) сравнительные исследования вольтамперных характеристик соответствующих МТЭ при 60°C на основе синтезированных мембран и Нафиона-115.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез полимерных композитных мембран

Для синтеза композитных мембран использовали разработанный нами ранее метод формирования эффективных протон-проводящих мембран на основе отечественных промышленных пленок путем термической полимеризации стирола, сорбированного в пленку-матрицу из раствора мономера или его насыщенных паров с последующим сульфированием введенного ПС [17]. В качестве полимерной матрицы для композитных мембран использовали пористые пленки ПТФЭ (пор-ПТФЭ) производства ООО “Формопласт”, Санкт-Петербург, и пленки СВМПЭ. Сульфирование ПС, введенного в пленки-матрицы, осуществляли описанным ранее способом [24, 25].

Определение коэффициента диффузионной проницаемости метанола

Коэффициент диффузионной проницаемости метанола через синтезируемые мембраны (P_{MeOH}) определяли при 22°C, используя лабораторную двухкамерную установку. Исследуемая мембрана плотно зажималась между окнами камер 1 и 2. В камеру 1 заливали водно-метанольный раствор концентрации $C_1 = 2$ моль/л, в камеру 2 – деионизированную воду. Далее в течение 2 ч через 10–20 мин из камеры 2 отбирали пробы для определения концентрации метанола $C_2(t)$. Концентрацию $C_2(t)$ определяли, используя характеристическую линию ИК-поглощения метанола с максимумом при 1015 см^{-1} (валентные колебания связи C-O).

Коэффициент диффузионной проницаемости метанола рассчитывали по соотношению (1):

$$P_{MeOH} = Q / \{ (C_1 - C_2) (S_{membr} / d_{membr}) \}, \quad (1)$$

где Q – средний за интервал времени t поток метанола через мембрану в камеру 2, S_{membr} и d_{membr} – площадь и толщина водонасыщенной мембраны при 22°C соответственно.

Значения P_{MeOH} при 60°C рассчитывали, используя значения P_{MeOH} , измеренные при 22°C, и полагая, что температурная зависимость проницаемости

метанола для композитных мембран мало отличается от аналогичной зависимости для Нафиона-115, для которого энергия активации диффузии метанола составляет 4800 кал/моль [20]. Значение P_{MeOH} , рассчитанное нами для мембраны Нафион-115 при 60°C, практически совпадает с аналогичным значением, полученным в работе [20] в близких экспериментальных условиях. Следует также отметить, что изменение энергии активации диффузии метанола в пределах ± 200 кал/моль меняет расчетное значение P_{MeOH} при 60°C в пределах $\leq 4\%$.

Изготовление мембранно-электродных блоков

Анодные и катодные электроды МЭБ изготовлены путем напыления каталитических чернил на основе катализатора HiSPECPtRu/C (50 мас. % Pt, 25 мас. % Ru) и суспензии Нафион (Nafion DE-1021, DuPont) с соотношением Нафион/сажа = 0.7 (мас.) на газодиффузионную бумагу Freudenberg H23C4 и H23C8 (Freudenberg FCCT SE&Co KG) с помощью установки Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc., USA) при температуре 100°C. Загрузка металла составила 1.2 мг/см^2 , активная площадь электродов – 1 см^2 . Сборку МЭБ производили методом прессования подготовленных электродов с мембраной в течение 3 мин при давлении 80 кг/см^2 и температуре 120°C (для мембран Нафион и СВМПЭ-сПС) и комнатной (пор-ПТФЭ-сПС).

Испытания мембран в прямом метанольном топливном элементе

Сравнительные испытания синтезированных мембран и мембран Нафион в составе МТЭ проводили при 60°C в ячейке Electrochem с активной областью 1 см^2 на станции GREENLIGHT innovation. Перед испытанием проводили активацию МЭБ в потенциостатическом режиме при напряжении 0.4 В в течение 1 ч при подаче на анод потока водорода; на катод подавали поток воздух со скоростью 0.4 л/мин и относительной влажностью 100% при температуре ячейки. Затем вместо водорода подавали 1 М раствор метанола (5 мл/мин) и производили нагрев ячейки до 60°C. После нагрева МТЭ выдерживали под нагрузкой $E = 0.2 \text{ В}$ при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Вольтамперные характеристики МТЭ регистрировали в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата PS-45X (ООО “Electrochemical Instruments”, Россия), время измерения каждого шага составляло 3 мин.

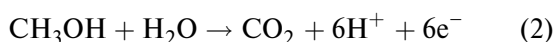
Измерение кроссовера метанола в МТЭ

Кроссовер метанола через мембраны определяли в МЭБ прямого спиртового ТЭ в ячейке Electrochem с активной областью 1 см^2 методом ЦВА с помощью потенциостата PS-45X (ООО “Electrochemical

1 Instruments”, Россия) при 60°C. Рабочий электрод продували аргоном с относительной влажностью 100%, через второй электрод пропускали 1 или 2 М раствор метанола. Перед измерением остатки кислорода удаляли потоком аргона при напряжении 0.2 В и регистрировали вольтамперограммы в диапазоне напряжений 0.1–1.2 В со скоростью развертки 0.020 В/с.

Во время измерения диффундирующие через мембрану молекулы метанола окисляются на рабочем электроде, создавая $J_{ЦВА}$ в цепи. Наблюдаемый максимальный ток на восходящей ветви циклограммы $J_{ЦВА-м}$ принимается равным кроссоверному току. Полагали, что при соответствующем потенциале внешнего источника на рабочем электроде происходит 100% окисление кроссоверного метанола.

При определении кроссовера метанола принималось, что каждая молекула метанола, окисленная на рабочем электроде (катод МТЭ), создает 6 протонов (уравнение 2):



Каждый протон, перемещаясь от рабочего электрода к противоэлектроду (анод МТЭ), переносит с собой в среднем 2.5 молекулы воды или метанола [20], формируя таким образом электроосмотический поток метанола от катода к аноду МТЭ. Авторы работы [20] определили коэффициент электроосмотического переноса метанола (ξ) в условиях измерения как число молекул метанола, перенесенных с протонами к аноду после окисления одной молекулы метанола на рабочем электроде. При расчете ξ полагали, что нет предпочтения между сольватацией протона молекулами метанола или воды за пределами статистической доступности молекул метанола и воды, определяемой концентрацией метанола. Свободная энергия переноса протона из воды к разбавленному водному раствору метанола $\leq \pm 1$ кДж/моль [20, 26]. Как показано в работе [20], при 1 и 2 М концентрации питающего раствора значения ξ составили 0.27 и 0.56, а коэффициент k_{osm} , учитывающий влияние электроосмотического сопротивления на измеряемый поток метанола равен соответственно 1.136 и 1.27. Принимая это во внимание, реальный поток метанола $q_{ЦВА}$, пересекающий мембрану в методе ЦВА при 1 и 2 М концентрации питающего раствора, определяли по соотношению (3):

$$q_{ЦВА} = k_{osm} \left(J_{ЦВА-м} / NF \right), \quad (3)$$

где F – постоянная Фарадея, Кл/моль; N – число электронов, образующихся при полном окислении одной молекулы метанола, прошедшего через мембрану ($N = 6$); k_{osm} – электроосмотический

коэффициент; $J_{ЦВА-м}$ – максимальное значение плотности тока, А/см².

Поскольку в наших экспериментах степень окисления кроссоверного метанола не определена точно, следует полагать, что $q_{ЦВА} \leq q_{cross}$, где q_{cross} – реальное значение кроссовера метанола в МТЭ.

Определение расчетного значения диффузионного потока метанола, пересекающего мембрану МТЭ при 60°C

При расчете диффузионного потока метанола через мембрану ($q_{дифф}$) полагали, что на анодной поверхности мембраны концентрация метанола равна концентрации питающего раствора, на катодной стороне концентрация метанола равна 0. Полагали также, что площадь прямого контакта мембраны с питающим раствором равна площади мембраны $S_{мембр}$. Толщину мембраны в МТЭ при 60°C принимали равной толщине влажной мембраны при комнатной температуре.

Значения $q_{дифф}$ в условиях МТЭ при 60°C рассчитывали по соотношению (4):

$$q_{дифф} = P_{MeOH} \Delta C_{мембр} / d_{мембр} \quad (4)$$

где $\Delta C_{мембр}$ – разность концентрации метанола между анодной и катодной поверхностями мембраны в МТЭ, P_{MeOH} – коэффициент диффузионной проницаемости метанола через исследуемые мембраны при 60°C.

Принимая во внимание тот факт, что в реальных условиях МТЭ при 60°C толщина мембраны $\geq d_{мембр}$, а площадь контакта мембраны с питающим раствором $\leq S_{мембр}$ (раствор и мембрана разделены пористой бумагой), следует ожидать, что справедливо соотношение $q_{дифф} \geq q_{cross}$, где q_{cross} – реальное значение кроссовера метанола.

Как видно, используемые способы определения расчетного $q_{дифф}$ и измеряемого $q_{ЦВА}$ значений кроссовера позволяют определить их соотношение с реальным значением кроссовера метанола и между собой как:

$$q_{ЦВА} \leq q_{cross} \leq q_{дифф} \text{ и } q_{ЦВА} \leq q_{дифф}. \quad (5)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения настоящих исследований были отобраны мембраны с существенно отличающимися коэффициентами проницаемости метанола: мембрана Нафион-115 и 2 композитные мембраны (мембрана пористый ПТФЭ – сульфированный ПС (пор-ПТФЭ-СПС) и мембрана СВМПЭ – сульфированный ПС (СВМПЭ-СПС)),

синтезированные разработанными ранее методами термической полимеризации стирола, сорбированного в пленки-матрицы, с последующим сульфированием внедренного ПС, с обменной емкостью до 2.8 ммоль/г, содержащие до 50 вес. % ПС [17, 24, 25]. В таблице приведены индивидуальные транспортные характеристики исследуемых мембран и рассчитанные по соотношению (4) значения диффузионного потока метанола $q_{дифф}$ в МТЭ при 60°C и 1 и 2М концентрациях питающего раствора. Как следует из данных таблицы, обменная емкость, толщина, коэффициент проницаемости метанола и расчетные значения $q_{дифф}$ для исследуемых мембран меняются в широких пределах.

Измерения тока кроссовера метанола при 60°C в МТЭ

На рис. 1 представлена ЦВА МТЭ на основе синтезированной композитной мембраны СВМПЭ-сПС при 60°C. Наблюдаемый максимальный

ток на восходящей ветви циклограммы $J_{ЦВА-м}$ принимается равным току кроссовера метанола. На рис. 2 значения кроссоверного тока $J_{ЦВА-м}$ для МТЭ на основе исследуемых мембран сопоставлены со скоростью прокачки 1 и 2 М водного раствора метанола в анодной части МЭБ. Как видно, для всех исследуемых мембран увеличение скорости прокачки почти в 2 раза практически не влияет на измеряемые значения $J_{ЦВА-м}$, т.е. ток не ограничен диффузией метанола к электроду.

На рис. 3 значения тока $J_{ЦВА-м}$ сопоставлены с концентрацией раствора метанола в анодной части МЭБ. Как видно, для каждой из мембран значение $J_{ЦВА-м}$ растет практически пропорционально увеличению концентрации метанола. Из данных рис. 2 и 3 следует также, что кроссоверные токи в МТЭ при 60°C на основе мембран СВМПЭ-сПС и Нафион-115 практически одинаковы несмотря на то, что диффузионная проницаемость метанола в мембране СВМПЭ-сПС в 2 раза ниже (Табл.). В то же время при в 5 раз большей проницаемости

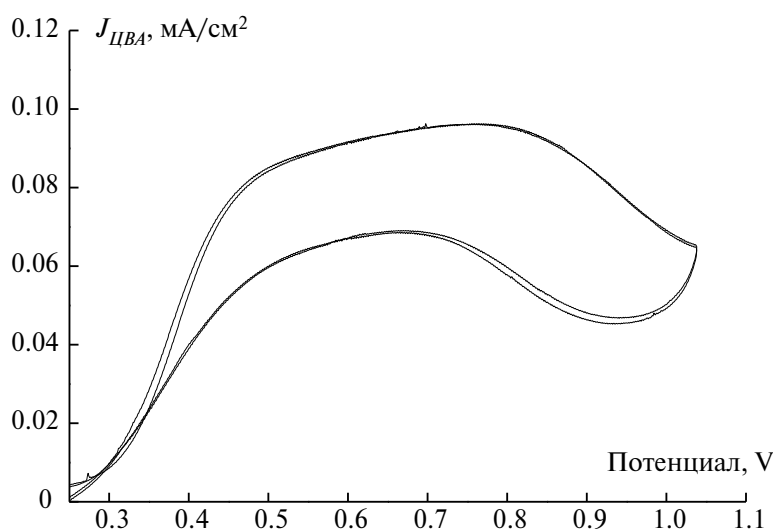


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма МТЭ на основе композитной мембраны СВМПЭ-сПС при 60°C. Концентрация питающего раствора метанола 1М.

Таблица. Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Мембрана	ОЕ, 10 ⁻³ ммоль/г	$d_{мембр}$, МКМ	P_{MeOH} , 10 ⁻⁷ см ² /с, 60°C	Протонная проводимость, См/см		$q_{дифф}$, 10 ⁻⁷ моль/см ² с, 60°C	
				22°C	60°C	Концентрация CH ₃ OH	
						1М	2М
Нафион-115	0.9	150	35	0.05	0.09	2.3	4.6
пор-ПТФЭ-сПС (35% ПС)	1.7	170	72.4	0.10	0.12	4.3	8.6
СВМПЭ-сПС (43% ПС)	2.2	70	15.7	0.03	0.06	2.2	4.4

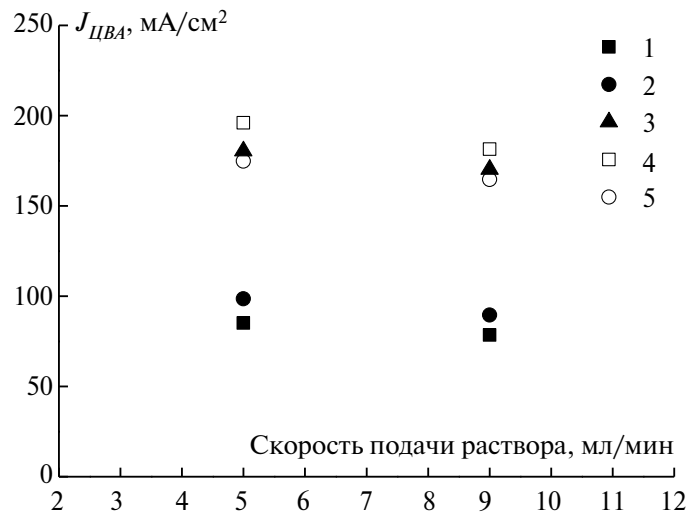


Рис. 2. Влияние скорости подачи раствора метанола в анодной части МТЭ на ток $J_{ЦВА}$ при 60°C. 1 – Нафион-115, 1 М; 2 – СВМПЭ-сПС, 1 М; 3 – пор-ПТФЭ-сПС, 1 М; 4 – Нафион-115, 2 М; 5 – СВМПЭ-сПС, 2 М.

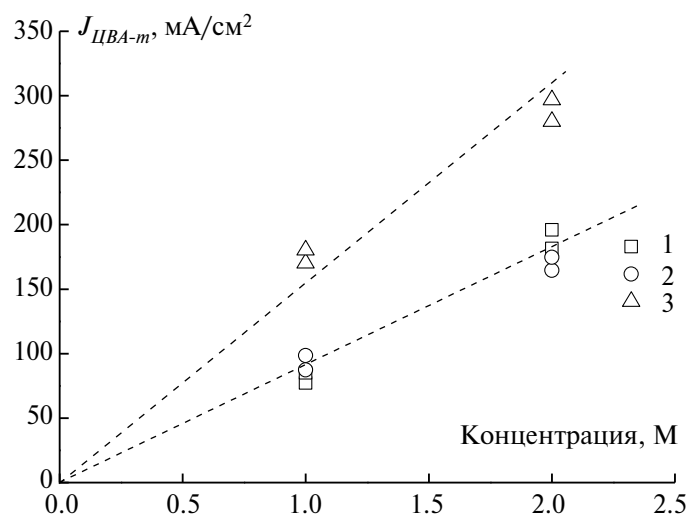


Рис. 3. Зависимость кроссового тока $J_{ЦВА-m}$ от концентрации MeOH в анодной части МТЭ при 60°C и скоростях прокачки раствора 5 и 9 мл/мин. 1 – Нафион-115; 2 – СВМПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

метанола в мембране пор-ПТФЭ-сПС по сравнению с мембраной СВМПЭ-сПС (см. табл) кроссовый ток в МТЭ на основе этой мембраны заметно увеличивается. Как и следовало ожидать, кроссовер метанола (и кроссовый ток) в МТЭ определяется не только коэффициентом диффузионной проницаемости метанола, но и всем комплексом индивидуальных транспортных характеристик мембраны.

На рис. 4 значения $q_{ЦВА}$, полученные по соотношению (3) из кроссового тока $J_{ЦВА-m}$, сопоставлены с соответствующими им расчетными значениями $q_{дифф}$, учитывающими весь комплекс индивидуальных свойств каждой исследуемой мембраны. Как видно, измеренные и расчетные значения формируют линейную зависимость $q_{дифф}$

$q_{ЦВА}$, общую для мембраны Нафион и композитных мембран СВМПЭ-сПС и пор-ПТФЭ-сПС. Наблюдение общей линейной зависимости $q_{ЦВА} \sim q_{дифф}$ для различных по транспортным свойствам исследуемых мембран свидетельствует о том, что, как мы полагали при расчете значений R_{MeOH} , энергия активации диффузии метанола в них мало отличается от аналогичного значения для мембраны Нафион. Из данных рис. 4 следует также, что для всех исследованных мембран $q_{ЦВА}$ в среднем на 15% ниже расчетных значений $q_{дифф}$. Причиной наблюдаемой разницы между $q_{ЦВА}$ и $q_{дифф}$ может быть неконтролируемая и, возможно, пониженная степень окисления метанола на аноде в методе ЦВА.

Проведенное сравнение значений $q_{ЦВА}$ и $q_{дифф}$ для нескольких разных мембран показывает, что

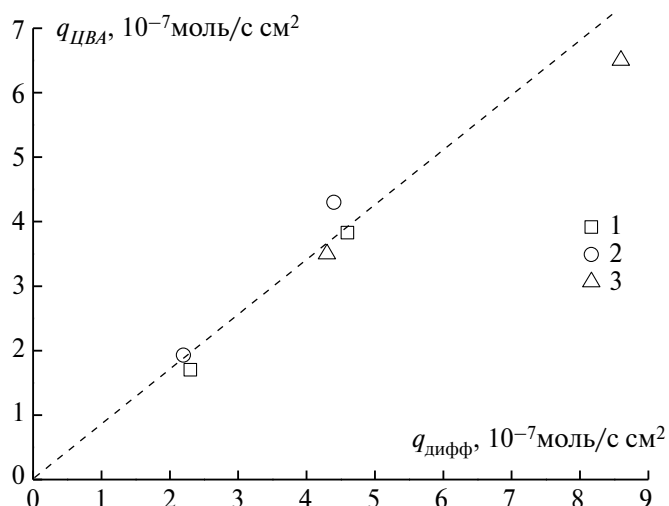


Рис. 4. Сопоставление значений кроссовера метанола q_{CVA} , измеренных методом ЦВА, с расчетными значениями q_{diff} при 60°C. Скорость прокачки раствора метанола 5 мл/мин; концентрация раствора метанола 1 и 2 М. 1 – Нафион-115; 2 – СВМПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

оба способа измерения дают близкие значения кроссовера и эти значения соотносятся согласно выражению (5), учитывающему условия эксперимента. Измерение кроссовера метанола методом ЦВА кажется более простым и доступным, однако без контроля степени окисления метанола на катоде МТЭ значения q_{CVA} могут заметно отличаться от реальных.

Кроссовер метанола в работающем МТЭ при 60°C

В работающем МТЭ (в области катода продувается увлажненный воздух) одновременно с диффузионным потоком метанола перемещаются протоны, создавая электроосмотический поток метанола ($q_{осм-ТЭ}$) и увеличивая кроссовер метанола в работающем МТЭ (в отличие от метода ЦВА). Каждый протон переносит с собой в среднем 2.5 молекулы воды или метанола. С учетом мольной концентрации метанола (χ) в растворе, сорбированном в мембрану, каждый протон должен переносить от анода к катоду соответственно 2.5χ молекул метанола. Таким образом, дополнительный электроосмотический поток метанола в работающем МТЭ можно оценить по соотношению (6):

$$q_{осм-ТЭ} = (2.5\chi) (J_{ТЭ}/F), \tag{6}$$

где $J_{ТЭ}$ – плотность тока МТЭ, А/см² и F – постоянная Фарадея, Кл/моль.

При 1–2 М концентрации питающего раствора и $J_{ТЭ} \approx 0.1–0.2$ А/см² электроосмотический поток $q_{осм-ТЭ}$, пересекающий мембрану одновременно с диффузионным потоком, составит $(0.5–1.8) \times 10^{-7}$ моль/с см², что, как следует из данных рис. 4, составляет не более 10% диффузионного потока q_{diff} . Увеличение плотности рабочего тока

или концентрации метанола в мембране приведет к соответствующему увеличению электроосмотического потока метанола в работающем МТЭ.

Вольтамперные характеристики МТЭ на основе исследуемых мембран

Приведенные выше результаты свидетельствуют о достаточно высокой идентичности процесса изготовления МЭБ и условий работы МТЭ на основе исследуемых мембран. Таким образом, различие вольтамперных характеристик МТЭ могло бы быть вызвано различием их проводимости и, возможно, разным значением кроссовера метанола.

На рис. 5 приведены вольтамперные и мощностные характеристики МТЭ на основе исследуемых композитных мембран и мембраны Нафион-115 при 60°C. Представленные данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между значениями W_m , максимальной мощности МТЭ, и соответствующими значениями кроссовера метанола. Так МТЭ на основе мембран Нафион-115 и СВМПЭ-сПС характеризуются практически равными величинами кроссовера метанола, однако значения W_m отличаются на 30%. Значения W_m для МТЭ на основе мембран Нафион-115 и пор-ПТФЭ-сПС отличаются незначительно, в то время как величина кроссовера метанола в МТЭ на основе мембраны пор-ПТФЭ-сПС в 2 раза выше. Т.е. кроссовер оказывает основное влияние только вблизи равновесного потенциала (активационные потери, падение напряжения при плотности тока <25 мА/см²), а наблюдаемую разницу W_m , учитывая, что электроды приготовлены в одних и тех же условиях (т.е. электродные процессы должны идти с одинаковой эффективностью), можно отнести на счет внутреннего сопротивления МТЭ:

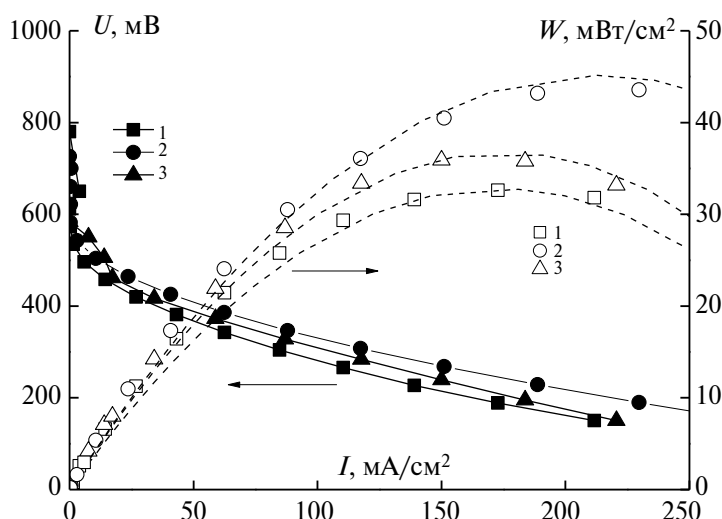


Рис. 5. Вольтамперные и мощностные характеристики МТЭ на основе синтезированных композитных мембран и мембраны Нафион-115 при 60°C и концентрации питающего раствора метанола 1 М. 1 – Нафион-115; 2 – СВМ-ПЭ-сПС; 3 – пор-ПТФЭ-сПС.

контактного сопротивления и проводимости исследуемых мембран. Несмотря на отличающуюся объемную проводимость образцов, удельные сопротивления образцов в топливной ячейке при 60°C, пересчитанные из объемной проводимости и толщины мембран (Табл.), сравнимы и составляют 0.14 ± 0.02 Ом см², а общий вклад этих сопротивлений при 200 мА/см² в W_m составляет <15%. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое на рис. 5 различие величин W_m связано с различием контактного сопротивления, омическими потерями на границе мембрана-электрод. Меньшие омические потери для мембран на основе сульфированного полистирола можно объяснить, например, высокой концентрацией сульфогрупп/протонов и, соответственно, улучшенным переносом протона (одна из стадии анодного и катодного процессов) между мембраной и электродом / каталитическим слоем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием двухкамерной ячейки измерены коэффициенты диффузионной проницаемости метанола через синтезированные композитные мембраны “полимерная пленка – сульфированный полистирол” и мембрану Нафион-115 при 22°C и рассчитаны величины диффузионного потока метанола $q_{дифф}$ через эти мембраны в условиях МТЭ при 60°C. Методом ЦВА измерены величины кроссовера метанола $q_{ЦВА}$ при 60°C в МТЭ на основе нескольких композитных мембран с существенно различающимися транспортными свойствами и мембраны Нафион-115. Установлено, что величина $q_{ЦВА}$ растет пропорционально концентрации питающего раствора MeOH и практически не

меняется при увеличении в 2 раза скорости прокачки раствора метанола в анодной части МТЭ.

Для всех исследованных мембран (включая и Нафион-115) величины кроссовера метанола, измеренные методом ЦВА, на 15% ниже значений диффузионного потока метанола в МТЭ $q_{дифф}$, рассчитанных на основании индивидуальных параметров каждой мембраны (площадь, толщина, диффузионная проницаемость метанола). Наблюдаемая разница отнесена как на счет неконтролируемой и, как предполагается, пониженной степени окисления метанола на катоде МТЭ в методе ЦВА.

Сравнение расчетного и экспериментального способов определения кроссовера метанола в МТЭ на основе нескольких мембран, с существенно различающимися транспортными характеристиками, показывает, что без контроля степени окисления метанола на катоде экспериментальные значения кроссовера $q_{ЦВА}$ могут заметно отличаться от расчетного $q_{дифф}$ и реального $q_{кросс}$ значений кроссовера метанола в МТЭ.

Установлено, что в МТЭ, работающем при 60°C и 1–2 М концентрации питающего раствора, дополнительный электроосмотический поток метанола через мембрану составляет менее 10% диффузионного потока.

Из вольтамперных характеристик МТЭ на основе исследуемых мембран следует, что при 60°C и 1 М концентрации питающего раствора кроссовер метанола практически не влияет на вольтамперные характеристики МТЭ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в соответствии с Государственными заданиями Филиала ФИЦ ХФ РАН (Пер. № 122040500069-7) и ФИЦ ПХФ и МХ РАН (Пер. № АААА-А19-119061890019-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kraytsberg A., Ein-Eli Y.* // *Energ. Fuel.* 2014. V. 28. P. 7303. Wang Y., Diaz D.F.R., Chen K.S., Wang Z., Adroher X.C. // *Materials Today.* 2020. V. 32. P. 178.
2. *Филиппов С.П., Ярославцев А.Б.* // *Успехи химии.* 2021. Т. 90. № 6. С. 627 (англоязычная версия: *Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B.* // *Russ. Chem. Rev.* 2021. V. 90. № 6. P. 627).
3. *Carrette L., Friedrich K.A., Stimming U.* // *Fuel Cells.* 2001. V. 1. № 1. P. 5.
4. *Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V.* // *Fuel Cells.* 2001. V. 1, № 2. P. 133.
5. *Alias M.S., Kamarudin S.K., Zainoodin A.M., Masdar M.S.* // *Int. J. Hydrogen Energ.* 2020. V. 45. № 38. P. 19620.
6. *Zhou J., Cao J., Zhang Y., Liu J., Chen J., Li M., Wang W., Liu X.* // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 138. AN. 110660.
7. *Mauritz K.A., Moore R.B.* // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4535.
8. *Kusoglu A., Weber A.Z.* // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 987.
9. *Deluca N.W., Elabd Y.A.* // *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* 2006. V. 44. P. 2201. Shin D.W., Guiver M.D., Lee Y.M. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 4759.
10. *Byun G.H., Kim J.A., Kim N.Y., Cho Y.S., Park C.R.* // *Materials Today Energy.* 2020. V. 17. AN. 100483.
11. *Nasef M.M., Gürsel S.A., Karabell, D., Güven O.* // *Progress in Polymer Sci.* 2016. V. 63. P. 1.
12. *Nasef M.M.* // *J. Appl. Membr. Sci. Techn.* 2022. V. 26. № 1. P. 51.
13. *Nasef M.M., Zubir N.A., Ismail A.F., Khayet M., Dahlan K.Z.M., Saidi H., Rohani R., Ngah T.I.S., Sulaiman N.A.* // *J. Membrane Sci.* 2006. V. 268. P. 96.
14. *Gürsel S.A., Gubler L., Gupta B., Scherer G.G.* // *Adv. Polym. Sci.* 2008. V. 215. P. 157.
15. *Yamaki T., Sawada S., Asano M., Maekawa Y., Yoshida M., Gubler L., Alkan-Gürsel S., Scherer G.G.* // *ECS Transactions.* 2009. V. 25. P. 1439.
16. *Голубенко Д.В., Юрова П.А., Десятов А.В., Стенина И.А., Косарев С.А., Ярославцев А.Б.* // *Мембраны и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 6. С. 452 (англоязычная версия: *Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B.* // *Membr. Membr. Technol.* 2022. V. 4. № 6. P. 398).
17. *Пономарев А.Н., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Бокун В.Ч., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. № 6. С. 666. (англоязычная версия: *Ponomarev A.N., Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Sanginov E.A., Dobrovolskii Yu.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. № 6. P. 589).
18. *Abdrashitov E.F., Bokun V.C., Kritskaya D.A., Sanginov E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky Yu.A.* // *Solid State Ionics.* 2013. V. 251. P. 9.
19. *Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Bokun V.C., Ponomarev A.N., Novikova K.S., Sanginov E.A., Dobrovolsky Yu.A.* // *Solid State Ionics.* 2016. V. 286. P. 135.
20. *Ren X., Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 466.
21. *Almheiri S., Liu H.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2015. V. 40. P. 10969.
22. *Génévé T., Turpin C., Régnier J., Rallières O., Verdu O., Rakotondrainibe A., Lombard K.* // *Fuel Cells.* 2017. V. 17. № 2. P. 210.
23. *Braz B.A., Oliveira V.B., Pinto A.M.F.R.* // *Energy.* 2020. V. 208. P. 112394.
24. *Ponomarev A.N., Kritskaya D.A., Abdrashitov E.F., Bokun V.C., Sanginov E.A., Novikova K.S., Dremova N.N., Dobrovolsky Yu.A.* // *J. Appl. Pol. Sci.* 2020. V. 137. P. 49563.
25. *Новикова К.С., Абдрашитов Э.Ф., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н., Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А.* // *Электрохимия.* 2021. Т. 57. № 11. С. 645. (англоязычная версия: *Novikova K.S., Abdrashitov E.F., Kritskaya D.A., Ponomarev A.N., Sanginov E.A., Dobrovolskii Yu.A.* // *Russ. J. Electrochem.* 2021. V. 57. № 11. P. 1047).
26. *Wells C.F.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 200. P. 443.

Testing of Proton Exchange Composite Membranes “Polymer Film-Sulfonated Polystyrene” in a Direct Methanol Fuel Cell at 60°C. Methanol Crossover

D. A. Kritskaya^{1, *}, K. S. Novikova², E. A. Sanginov², A. N. Ponomarev¹

¹Branch of Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

*e-mail: dianakrit@gmail.com

The coefficients of diffusion permeability of methanol through the synthesized composite membranes “polymer film-sulfonated polystyrene” and Nafion-115 membrane were measured. For several composite membranes with significantly different transport properties the diffusion flux of methanol (q_{diff}) through these membranes was calculated under the conditions of a direct methanol fuel cell (DMFC) at 60°C and 1–2 M concentration of the feed solution. Direct measurements of the crossover current and methanol crossover (q_{CVA}) in DMFC based on these membranes were carried out by using the cyclic voltammetry method (CVA). It has been established that the q_{CVA} values are on average 15% lower than the corresponding q_{diff} values calculated for each membrane based on its individual parameters (area, thickness, methanol permeability coefficient). The observed ratio $q_{CVA} < q_{diff}$ is proposed to be explained by the experimentally uncontrolled and, probably, incomplete oxidation of methanol at the cathode. Based on the obtained data, it can be concluded that without monitoring the degree of methanol oxidation at the DMFC cathode, the experimental values of the crossover q_{CVA} can markedly differ from the calculated q_{diff} and the real values of the methanol crossover in the DMFC. A comparative study of performance of DMFCs based on synthesized composite membranes with significantly different transport properties and Nafion-115 membranes was carried out. It has been established that at 60°C and 1 M concentration of the feed solution, the methanol crossover value has practically no effect on the performance of the cells.

Keywords: polymer membrane, sulfonated polystyrene, composite, methanol diffusion, crossover, fuel cell