

На правах рукописи

Галицкая Елена Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ
СУЛЬФОПОЛИМЕРАХ**

Диссертация на соискание степени кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния»

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Синицын Виталий Витальевич

Черноголовка – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Состав и способы получения перфторированных сульфополимеров.....	14
1.2 Абсорбция воды в полимерных мембранах.....	19
1.3 Морфологические модели сульфополимерных мембран.....	20
1.4 Самодиффузия воды в перфторированных сульфополимерах	29
1.5 Протонный транспорт в перфторированных сульфополимерах	43
1.6 Механизмы протонного транспорта в материалах типа Нафион	58
1.7 Водородно-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной	66
Глава 2. Экспериментальные методы и образцы.....	71
2.1 Изготовление иономера и синтез мембран. Методика подготовки мембран к экспериментам	71
2.1.1 Изготовление иономера.....	71
2.1.2 Получение мембран	71
2.1.3 Подготовка мембран для измерений методами ЯМР	73
2.2 Методика ЯМР диффузометрии в статическом градиенте магнитного поля	75
2.3 Методика ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием магнитного поля	80
2.4 Методика создания и исследования мембранно-электродных блоков	87
Глава 3. Коэффициенты самодиффузии воды в различных протонообменных мембранах, измеренные методом ЯМР диффузометрии.....	89
Глава 4. Аналитическая модель протонного транспорта в мезопористых средах.	102
Глава 5. Эффект H_2O/D_2O замещения на коэффициент самодиффузии молекул воды в протонообменных мембранах Нафион.....	113
Глава 6. ЯМР релаксометрия с быстрым циклированием магнитного поля мембраны Нафион, насыщенной D_2O	122
Глава 7. Практическое применение протонообменных мембран в водородно-воздушных топливных элементах	131
Заключение	142
Список литературы	144

Введение

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^{2-} группами [1–3]. Наличие боковых цепей приводит к двум существенным факторам, отличающих Нафион от, например, фторопласта (Тефлон): к возникновению наноструктурированных каналов и к гидрофильным свойствам. При адсорбции воды мембраной возникает протонная проводимость (отсюда термин – протонообменная мембрана), зависящая от величины влагосодержания, концентрации сульфогрупп и диаметра водных наноканалов. В многочисленных работах [см. работы 4,5 и приведенные в них ссылки] было показано, что при высоком влагосодержании (эту величину в данных полимерах принято характеризовать отношением количества молекул воды на сульфогруппу $\lambda = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3}$) протонная проводимость перфторированных сульфополимеров превышает 0.1 См/см при комнатной температуре, что почти на пять порядков выше протонной проводимости обычной объемной воды.

Морфология протонообменных мембран Нафион широко исследовалась различными методами физики конденсированного состояния, однако до сих пор ведутся дебаты об их морфологической структуре. Анализ структурных данных осложняется низкой кристалличностью и неоднородным характером полимера. Долгое время наиболее распространенной была кластерно-канальная модель Гирке (Gierke) [6]. Согласно этой модели, в Нафион можно выделить заполненные водой гидрофильные области (кластеры, содержащие SO_3^{2-} группы), характерный размер которых ~4 нм. Эти кластеры соединены между собой узкими каналами диаметром ~1 нм, которые и определяют высокие транспортные характеристики мембраны. Однако, модель Гирке плохо согласовывалась с данными малоуглового

рентгеновского рассеяния и в работах [7,8] была предложена модель трехмерных цилиндрических каналов с полимерным остовом снаружи и ионными SO_3^{2-} группами, образующими водные каналы диаметром до 10 нм.

Таким образом, обе модели предполагают, что вода в Нафион находится в ограниченном наноразмерном состоянии (confined water), свойства которого аномально отличаются от свойств обычной объемной воды [9,10]. Исследования показывают, что в случае, когда характерные размеры ограниченной воды составляют менее нескольких нанометров, вода легко переохлаждается до низких температур, минуя процесс кристаллизации [11]. Например, вода, заключенная в хорошо упорядоченную нанопористую кремниевую структуру MCM-41-S-15 не замерзает вплоть до 130 К [12] и наоборот, в работе [13] было найдено, что лед в пористом стекле с размером пор ~ 1.5 нм не плавится до 400 К. Аномальные свойства ограниченной воды проявляются в транспортных характеристиках [14–17] и в величине статической диэлектрической проницаемости, которая примерно в 40 раз меньше у ограниченной воды с характерными размерами ~ 2 -4 нм по сравнению с обычной объемной водой [18]. Имеются экспериментальные данные о том, что протоны ограниченной воды существуют в квантовом состоянии, когда вдоль водородных связей происходят значительные флуктуации заряда и имеет место квантовое туннелирование всей молекулы воды [19–21]. В белках ограниченная вода существует в гидрофобном и гидрофильном окружениях, которые определяют активность белка по отношению к другим химическим комплексам [22]. 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 прикладных задач, таких как: производство хлора и едких щелочей [23], химическое разделение различных реагентов в жидкой и газовых фазах [24,25], в мембранах ионной очистки воды [26], в сенсорах водорода, кислорода и биосенсорах [27,28]. Большой

коммерческий успех перфторированные полимеры нашли при их использовании в качестве разделительных мембран (электролита) в водородно-воздушных топливных элементах (ВВТЭ), относящихся к возобновляемым источникам тока «зеленой энергетике». 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, позволяющие увеличивать энергоемкость по сравнению с литий-ионными батареями в несколько раз 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. По прогнозам Battelle Memorial Institute, специализирующего на анализе рынка новых энергосистем, в 2024 году суммарная мощность производимых водородно-воздушных топливных элементов достигнет 10 ГВт [29]. Все это, безусловно, определяет практическую важность исследований как самих 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 диффузомерии коэффициентов самодиффузии воды различных протонпроводящих мембран в области рабочих температур топливного элемента и различных условиях влажности.
2. Измерение в широком температурном интервале методом ЯМР диффузомерии 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 диффузии воды в мембране Nafion (Нафийон).
6. Определение времен ротационных движений D_2O молекулы в мембране Нафийон, 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 протонообменных мембран.

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 на 30 Вт в настоящее время внедрен в серийное производство образовательных стендов по водородной энергетике, что, несомненно, свидетельствует о практической реализации проведенных автором исследований.

Методы исследования

Метод ЯМР в градиенте статического магнитного поля применялся для измерения коэффициентов самодиффузии воды в полимерных мембранах. ЯМР

релаксометрия с быстрым циклированием магнитного поля использовалась для определения времен корреляций. Для создания мембранно-электродных блоков применялся метод горячего прессования мембраны между двумя газодиффузионными слоями с нанесенными на их поверхность каталитическими слоями.

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 Нафийон и не влияющего на дегрэдационные 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.

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.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих конференциях:
10-я Конференция «Физика сильно сжатого вещества» (Троицк, 2016), 12-я научно-практическая конференция «Молодёжные научно-инновационные проекты

Московской области» (Жуковский, 2017), 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 семи публикациях и в одном патенте:

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

of Aquivion-type membranes and optimization of their elastic and transport characteristics // Ionics. 2018. Vol. 24, № 12. pp. 3897–3903.

6. М.И.Рыжкин, И.А.Рыжкин, А.М.Кашин, **Е.А.Галицкая**, В.В.Синицын. Протонная проводимость воды в мезопористых материалах. Письма в ЖЭТФ. 2018, Т. 108, № 9, сс. 627 – 632.
7. Е.Е.Барабанов, **Е.А. Галицкая**, Ю.А. Добровольский, А.М. Кашин, А.А. Крылов, И.Ю. Эркин, А.В. Кукушкин, А.В. Ларькин, А.В. Сивак, В.В. Синицын. Стенд «Водородная Энергетика» // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2018, № 01-03 (249-251), сс. 57–69.
8. А.А. Рычков, К.Р. Мугтасимова, А.Д. Модестов, **Е.А. Галицкая**, А.М. Кашин, В.В. Синицын. Устройство для экспресс-оценки газопроницаемости протонпроводящей мембраны топливного элемента. Патент РФ № 186174, 11.01.2019.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Полный объём диссертации составляет 166 страниц с 63 рисунками и 4 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 222 источника.

Глава 1. Литературный обзор

Перфторированные сульфосодержащие мембраны являются классом ионопроводящих полимеров, известным своей высокой протонной проводимостью и химико-механической стабильностью. Данные полимеры обычно используются в электрохимических технологиях. Наибольшее распространение они получили в качестве электролита в водородно-воздушных топливных элементах, фильтров очистки воды и в качестве проводника ионов натрия в хлор-щелочной промышленности. Именно широкое распространение в прикладных задачах стимулировало исследования перфторированных сульфополимеров, начиная с 1960-х годов, когда появился первый коммерческий иономер под торговой маркой Nafion (Нафийон). Впоследствии ряд компаний занялся производством перфторированных протонообменных мембран.

Производство таких мембран является сложной научно-технологической задачей. Получаемые полимеры различаются по ряду физико-химических свойств. Для понимания причин этих различий и определения влияния всякого рода факторов на транспортные характеристики мембран в литературный обзор включены соответствующие пункты по описанию способов синтеза, химического состава и морфологии перфторированных сульфополимеров. Основное внимание в литературном обзоре уделено анализу транспортных характеристик (самодиффузии воды и протонной проводимости), а также методам и подходам для их теоретического описания или качественной интерпретации. Хотя имеется обширная литература, относящаяся к изучению этих вопросов, опубликованные различными группами экспериментальные данные часто являются противоречивыми. Например, диффузионная способность воды в этих мембранах при комнатной температуре, о которой сообщается в литературе, варьируется до 4 порядков величины, от $D \approx 10^{-8}$ до 10^{-5} см²/с в основном из-за различий в способах подготовки образцов для измерений и используемых методов исследования, которые зондируют различные механизмы водного транспорта во временных и пространственных масштабах. Представленный в данной главе анализ

литературных данных направлен как на описание современного состояния исследований протонообменных мембран, так и на выяснение причин наблюдаемых расхождений, что в свою очередь позволило провести оригинальные измерения с учетом выявленных ошибок и нерешенных до сих пор задач, обеспечившие более глубокое понимание микромеханизмов самодиффузии и протонной проводимости.

Исходя из вышеизложенного, приведенный в данной главе обзор литературы по перфторированным сульфополимерам включает в себя: описание химического строения и способов синтеза протонообменных мембран, физико-химические процессы адсорбции воды, описание основных морфологических моделей, экспериментальные результаты по исследованиям протонной проводимости и коэффициентов самодиффузии воды, современные модели протонного транспорта, а также общую информацию по практическому применению перфторированных сульфополимеров в водородно-воздушных топливных элементах.

1.1 Состав и способы получения перфторированных сульфополимеров

Прекурсор Нафион синтезируется путем сополимеризации перфторированного винилового эфира $(\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F})$ с тетрафторэтиленом $(\text{CF}_2=\text{CF}_2)$, что приводит к химической структуре, показанной на рисунке 1.

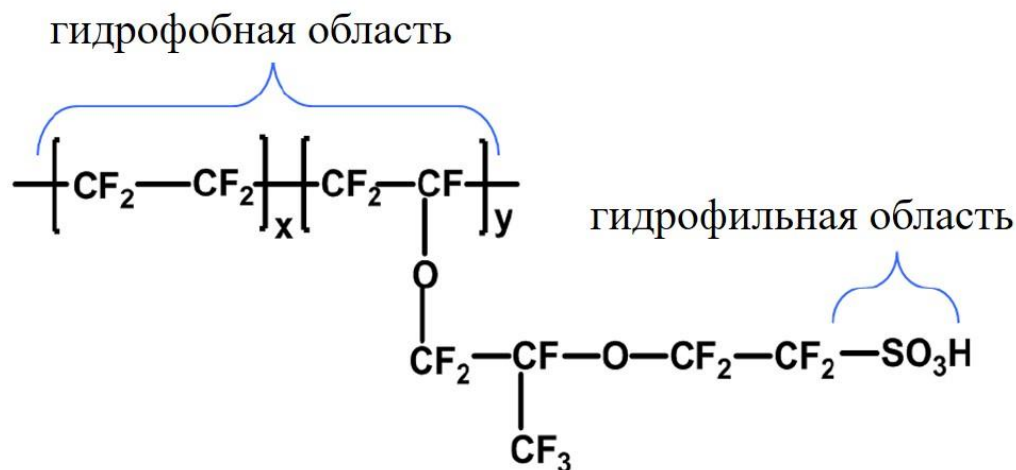


Рисунок 1 — Химическая структура Нафион

Пути синтеза сомономеров в коммерческих компаниях различаются между собой [38–40]. В синтезе компании ДюПон исходными реагентами являются перфторпропаноксид и сульфонилтрифторацетилфторид, показанные на рисунке 2.

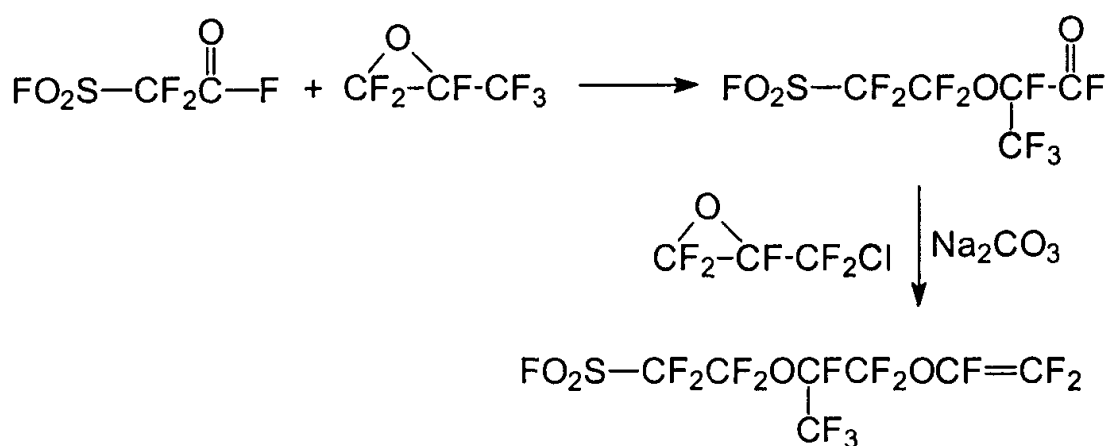


Рисунок 2 — Синтез мономеров для Нафион

Полимер получают путем радикальной сополимеризации специального сомономера и тетрафторэтилена (ТФЭ) различными методами: объемный, эмульсионный или в растворе. Эквивалентный вес (количество полимера, приходящееся на 1 моль сульфогрупп и в литературе, обозначается EW) прекурсора

Нафион контролируется коэффициентом степени полимеризации. После полимеризации прекурсор Нафион сначала экструдирован в виде мембраны в форме сополимеризованного сульфонилфторида, поскольку сильные ионные взаимодействия препятствуют обработке в расплаве кислой формы Нафион. Экструдированный прекурсор затем переходит в желаемую форму соли щелочного металла с помощью основания, выбранного во время гидролиза. После чего кислотная форма ($-\text{SO}_3\text{H}$) достигается путем замачивания пленки в концентрированном водном растворе серной кислоты. Нафион с различными металлическими или органическими противоионами может быть получен путем использования подходящего основания во время полимеризации или путем ионного обмена с кислотной формой Нафион. Использование металлических катализаторов и оснований в процессе обработки является основным источником металлических примесей в мембране. Процедура очистки, как правило, заключается в промывке сильной кислотой, например, серной, и ионном обмене в течение определенного времени [41,42]. Длительная и весьма сложная процедура синтеза и является определяющей в стоимости протонообменных мембран на основе перфторированного сульфополимера [43].

Коммерческие мембраны Нафион характеризуются их эквивалентным весом и толщиной. Эквивалентный вес (EW) определяется как масса сухого Нафион на один моль сульфогрупп, когда материал находится в H^+ форме. Эквивалентный вес может быть определен кислотно-основным титрованием, анализом атомарной серы и ИК-Фурье-спектроскопией [44,45]. Количество повторяющихся звеньев $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ (тетрафторэтилен, ТФЭ) является усредненным значением, так как распределение последовательности сомономеров вдоль полимерных цепей неизвестно. Боковые цепи разделены примерно 14 звеньями вдоль основной цепи в мембране с эквивалентным весом 1100 г/моль. Эквивалентный вес связан с ионообменной емкостью (IEC), согласно уравнению, $\text{IEC} = 1000/\text{EW}$. Упоминания о высоком эквивалентном весе в литературе практически отсутствуют. В названии коммерческих мембран Нафион используется численный номер, например, Нафион 117 означает, что пленка имеет эквивалентный вес 1100 г/моль и

номинальную толщину 0.007 дюйма, то есть 178 мкм. Также можно встретить дополнительные буквенные обозначения, указывающие на процедуру получения мембраны, наличие армирования и ряд других свойств.

В настоящее время все производители используют два метода получения мембран из иономерной основы: метод экструзии и метод полива. Мембраны, полученные экструзионным способом, при увлажнении демонстрируют анизотропное по различным направлениям изменение размера (набухание) [46]. Из-за сложности получения этим методом мембран толщиной менее 50 мкм, производители обратились к процессам «дисперсионного литья», когда мембраны отливают в кислотной форме из дисперсии иономера в смеси спирта и воды. Так, коммерческая мембрана Нафион NR 211 изготовлена методом литья дисперсии с эквивалентным весом 1100 г/моль и толщиной 0.001 дюйма (25 мкм). Отметим, что в последние десятилетия значительное внимание уделяется уменьшению толщины мембран с целью снижения ионного сопротивления и увеличения проницаемости воды, что делает метод литья более перспективным [47]. Однако механическая прочность таких мембран существенно ниже, чем мембран, полученных путем экструзии, поэтому многие производители идут по пути создания композиционных мембран с армированной основой. Одним из эффективных путей создания таких мембран является использование в качестве основы нанотрубчатого волокнистого мата, получаемого методом электроспиннинга [48].

Выше указывалось, что Нафион состоит из гидрофобного перфторированного скелета с боковыми цепями винилового эфира, оканчивающегося гидрофильной группой сульфоновой кислоты и, следовательно, протонная проводимость определяется соотношением этих двух мономеров. Более высокое содержание сульфоновой кислоты приводит к более гидрофильной мембране, которая может поглощать больше воды, тем самым обеспечивая более высокую протонную проводимость и, следовательно, большую мощность топливного элемента. Однако слишком высокое содержание кислоты ухудшает механические свойства мембраны, поскольку она чрезмерно набухает в воде. Для применения в топливных элементах мембраны Нафион обычно имеют

эквивалентный вес от ~ 1000 до 1100 г/моль. Хотя эти мембраны обладают многими положительными свойствами, они все же имеют недостаточную протонную проводимость при низких относительных влажностях и высоких температурах ($T > 90^{\circ}\text{C}$) [49]. Для лучшей проводимости протонов при повышенных температурах и в более сухих условиях требуется мембрана с меньшим эквивалентным весом.

В 1980-х годах компания Dow Chemical представила новый класс перфторированного полимера, который был похож по структуре на Нафион, но обладал более короткой боковой цепью, откуда этот иономер стал известен как мембрана с короткой боковой цепью (КБЦ) и, соответственно, мембрана Нафион стала называться мембраной с длинной боковой цепью (ДБЦ). КБЦ-иомеры могут быть получены с более низким эквивалентным весом и, следовательно, с более высокой протонной проводимостью. Поскольку для данного эквивалентного веса в основной цепи КБЦ присутствует больше тетрафторэтиленовых (ТФЭ) звеньев по сравнению с аналогами ДБЦ, в мембране обеспечивается более высокая степень кристалличности и тем самым улучшается устойчивость мембраны к набуханию в воде. Мембрана, однако, была коммерчески невыгодна из-за ее сложного синтеза и высокой стоимости, несмотря на улучшения, наблюдаемые в работе ТЭ по сравнению с иономерными длинноцепочечными мембранами. Позже компания Солвэй (Solvay Solexis) разработала более простой и дешевый путь синтеза иомера с короткой боковой цепью [50]. Мембраны под торговым названием Аквион (Aquivion, ранее Hуflon) по сравнению с аналогами ДБЦ обладают более высокой протонной проводимостью, что обеспечивает как большую выходную мощность, так и возможность работы ТЭ при более высоких температурах [51]. Рисунок 3 иллюстрирует химическую структуру полимеров, различающихся длиной боковой цепи [52–54].

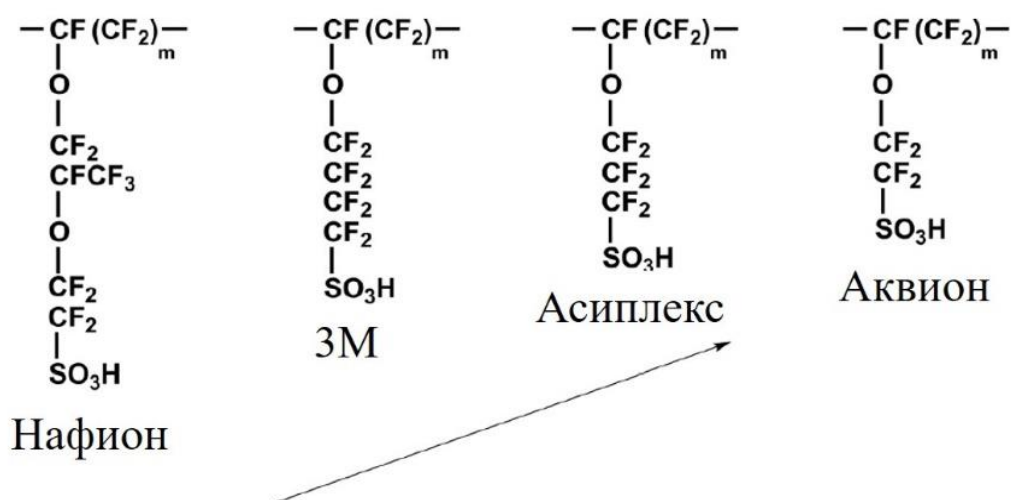


Рисунок 3 — Структура различных иономерных мембран [52]

1.2 Абсорбция воды в полимерных мембранах

Поглощение и десорбция воды являются важными параметрами протоннообменных мембран, поскольку от содержания воды зависит величина протонной проводимости. Хорошо известно, что процессы поглощения и десорбции чувствительны к истории обработки вещества, противоионам, находящимся в составе мембран, относительной влажности, температуре и т.д. Кроме того, на основании характеристик поглощения/десорбции может быть получена информация о морфологии полимера. Различают три формы Нафiон: уменьшенная (shrunk, S), нормальная (normal, N) и расширенная (expanded, E). S-форма обрабатывается при температуре выше 100°C для удаления всей остаточной воды; N-форма обычно обрабатывается при 80°C, и в ней все еще есть «остаточная, хемосорбированная» вода, которая составляет около двух молекул на одну SO₃ группу; E-форма изготавливается из раствора полимера при высоких температуре и давлении и может поглощать более 50% воды, образуя набухшую форму. Исследования [55] по набуханию мембран Нафiон в кислотных и щелочных формах в ряде растворителей показали, что менее полярные растворители

способствуют набуханию основных цепей, а не ионных областей, которые набухают от более полярных растворителей. Авторы [56] показали, что нет достоверных доказательств проникновения растворителя в перфторированную матрицу при исследовании набухания мембран Нафион 117 в литиевой форме (Li^+) с большим количеством полярных растворителей при различных температурах. В работе [57] сравнили водопоглощение мембран, подвергшихся воздействию насыщенного водяного пара и жидкой воды. Было обнаружено, что в первом случае водопоглощение меньше, чем во втором, хотя на самом деле, в обоих случаях активность воды на основе макроскопической термодинамики теоретически равна 1.00. Это явление также наблюдали в [58] при проведении исследований методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), в ходе которых было обнаружено существование тонкого, обогащенного фтором поверхностного слоя, который может влиять на поглощение воды. Это явление называется «парадокс Шредера». Позже авторы [59] предположили, что разница в поглощении для жидкой и паровой фазы является более сложной, включая дополнительный процесс конденсации на внутренних стенках пор (термин «пора», по-видимому, относится к кластеру), тогда как сорбция из жидкой фазы является «прямой». С другой стороны, можно утверждать, что водородные связи должны быть разорваны в жидкой фазе прежде чем произойдет сорбция, тогда как изолированные молекулы воды могут быть сорбированы из паровой фазы без этого условия. Авторы также отметили, что замедленная сорбция водяного пара при 80°C может быть связана с большей трудностью конденсации на поверхности мембраны при более высоких температурах.

1.3 Морфологические модели сульфополимерных мембран

За последние 30 лет было получено большое количество информации о морфологическом строении мембран из многочисленных исследований рассеяния и дифракции, в которых предпринимались попытки точно определить

молекулярную/супермолекулярную организацию перфторированных полимеров в различных физических состояниях. Однако, хотя качество и количество данных, полученных с помощью самых современных приборов и методов возросло, универсальной морфологической модели твердотельной структуры Нафион все еще не разработано. Источник непрекращающихся споров по поводу морфологии Нафион связан с тем фактом, что этот уникальный полимер имеет случайную химическую структуру, способную к организации сложного образования ионных и кристаллических доменов со значительным распределением по размерам в широком диапазоне величин. Кроме того, количественный морфологический анализ ограничен тем фактом, что Нафион дает только один широкий максимум рассеяния, приписываемый характерным размерам в пределах ионных доменов, а дифракционные отражения кристаллитов являются широкими и относительно слабыми из-за низких степеней кристалличности.

Низкая кристалличность в сочетании с неоднородным характером морфологии приводят к широкому диапазону размеров доменов, которые придают некоторые общие характерные особенности спектральным характеристикам при их исследовании несколькими методами: малоугловым рентгеновским рассеянием (SAXS), широкоугловой рентгеновской дифракцией (WAXD) и малоугловым рассеянием нейтронов (SANS), которые являются основными методами изучения морфологии полимеров [60,61].

На рисунке 4 показаны некоторые особенности профиля рассеяния Нафион: 1) пик иономера при $q \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$, связанный с ионными кластерами; 2) плечо матрицы, которое связано с большим размером кристаллов в Нафион; 3) отношение $I(q) \sim 1/q$ в области малых углов, обусловленное организацией полимерных цепей в Нафион; 4) пик WAXD, являющийся следствием перекрытия рассеяния кристаллитов и аморфной матрицы и пик WAXD при больших углах $q \approx 2.75 \text{ \AA}$, связанный с повторением CF_2 расстояний вдоль основной цепи сверхмалый угол наклона, что, возможно, обусловлено крупномасштабными корреляциями структуры полимера [62].

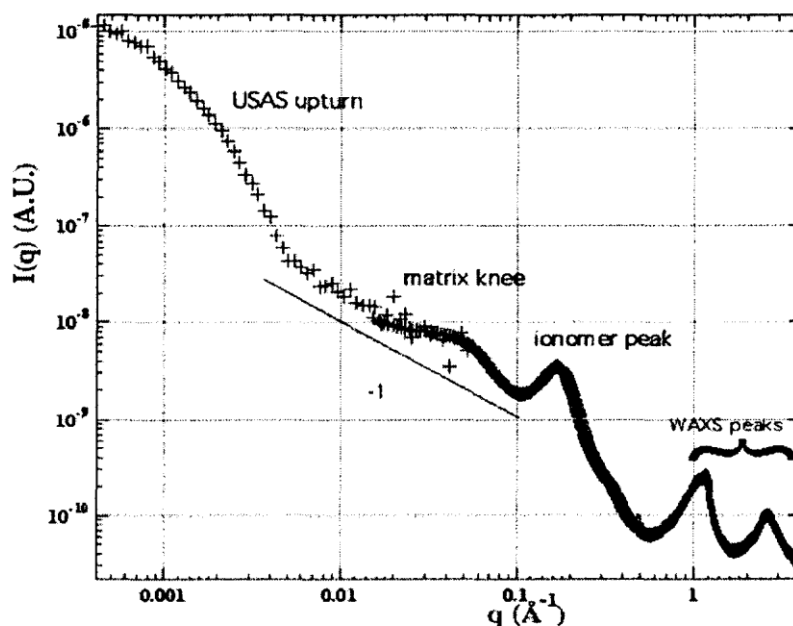


Рисунок 4 — Спектр рентгеновского рассеяния набухшего в воде Нафион 117 и нейтрализованного литием, в большом q -диапазоне [62]

Методы малоуглового рассеяния, используемые в исследованиях морфологии Нафион в основном зондовые, где исследуется небольшая область обратного пространства, при этом методы анализа данных с помощью преобразований Фурье имеют ограниченное применение. В результате чего исследователь вынужден сравнивать экспериментально определенные профили с простыми моделями, описывающими структуру. Ситуация более усложняется тем, что информация, полученная при малых углах, характерная для протяженных структур искажается из-за перекрывающихся сигналов, связанных с пространственным распределением кристаллитов (то есть слабый максимум или плечо часто связывают с большим расстоянием между кристаллитами), а дальние неоднородности в электронной плотности связывают с неупорядоченным распределением ионных доменов (повышение интенсивности под небольшим углом обычно наблюдаемое в иономерах). Эта морфологическая сложность препятствует общему применению простых двухфазных моделей и дополнительно ограничивает диапазон использования других моделей.

Таким образом, учитывая сложность, связанную с извлечением подробной морфологической информации из данных по рентгеновскому рассеянию в литературе был предложен ряд морфологических моделей, описывающих различные структурные особенности перфторированных сульфополимеров [63].

В зависимости от формы ионных кластеров эти модели можно классифицировать по трем категориям:

1) сферические кластерные модели: кластерно-канальная модель Гирке, модифицированная модель ядро-оболочка (модель обедненной зоны) [64], модель локального упорядочения [65,66].

2) слоевые модели: пластинчатая (ламеллярная) модель, сэндвич-подобная модель [67].

3) узловые модели: стержнеобразная модель, фибриллярная модель [68].

Для интерпретации результатов рассеяния в этих моделях помимо геометрии также обсуждаются пространственные распределения ионных кластеров в полимерной матрице. Наиболее широко распространены модели, связывающие агрегаты ионных групп и их сеть в перфторированной матрице. Эти модели допускают значительное набухание мембраны под действием полярных растворителей и эффективный ионный транспорт через домены нанометрового масштаба. ПТФЭ-подобные кристаллиты перфторированного скелета зачастую отсутствуют в этих моделях или рассматривается отдельно, чтобы не усложнять интерпретацию. Таким образом, модель, описывающая все морфологические особенности Нафион, все еще нуждается в доработке. Краткий анализ наиболее распространенных структурных моделей полимеров типа Нафион приведен ниже.

Модель Гирке (кластерно-канальная). Модель долгое время была самой широко используемой для перфторсульфонатных иономеров [6]. Несмотря на большое количество работ и отчетов, которые строго полагались на эту модель для объяснения широкого спектра физических свойств и других характеристик Нафион, данная модель никогда не предназначалась для того, чтобы быть окончательным описанием действительной морфологии Нафион. Авторы признают, что необходимы дальнейшие экспериментальные работы, чтобы

полностью определить природу ионной кластеризации в этих иономерах. Модель предполагает наличие водных ионосодержащих кластеров сферической формы диаметром ~ 4 нм, помещенных в паракристаллическую решетку с расстоянием между кластерами ~ 5 нм. Эти кластеры связаны узкими каналами диаметром ~ 1 нм, которые имеют решающее значение для ионной проводимости мембран Нафион. Однако никаких экспериментальных доказательств, подтверждающих данную модель, предоставлено не было. Качественно модель Гирке представлена на рисунке 5.

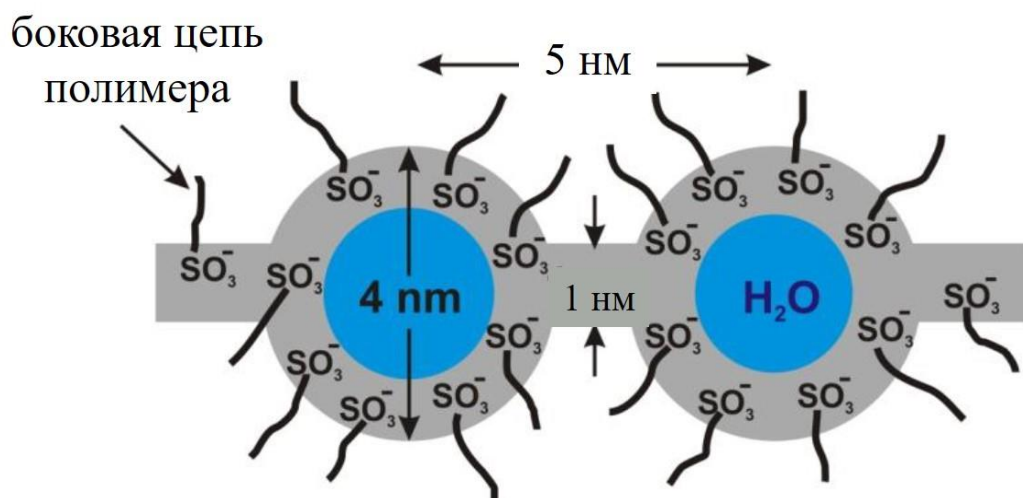


Рисунок 5 — Модель Гирке [4]

Ламеллярная (пластинчатая) модель. В этой модели ионные гидрофильные "мицеллярные" слои разделены тонкими пластинчатыми ПТФЭ-подобными кристаллитами (рисунок 6) [69]. Расстояние между ионными доменами увеличивается пропорционально объемной доле воды в полимере, и поведение при набухании полностью обратимо без морфологической реорганизации. Доказательства, подтверждающие эту модель, включают линейную зависимость расстояния между ионными доменами от объемной доли воды при набухании мембраны. Однако эта модель не учитывает многие факторы, например, дальний порядок кристаллитов, который наблюдается в экспериментах SAXS и SANS. Кроме того, с помощью этой модели трудно объяснить различные сдвиги иономерного пика и низкоуглового кристаллического пика с объемной долей воды,

поскольку пластинчатая модель предсказывает параллельное смещение для этих двух расстояний [69]. Предложенные авторами аморфные фторуглеродные цепи между двумя слоями кристаллитов Нафион весьма сомнительны. Кроме того, для системы гидратации воды в Нафион такое разделение нецелесообразно.

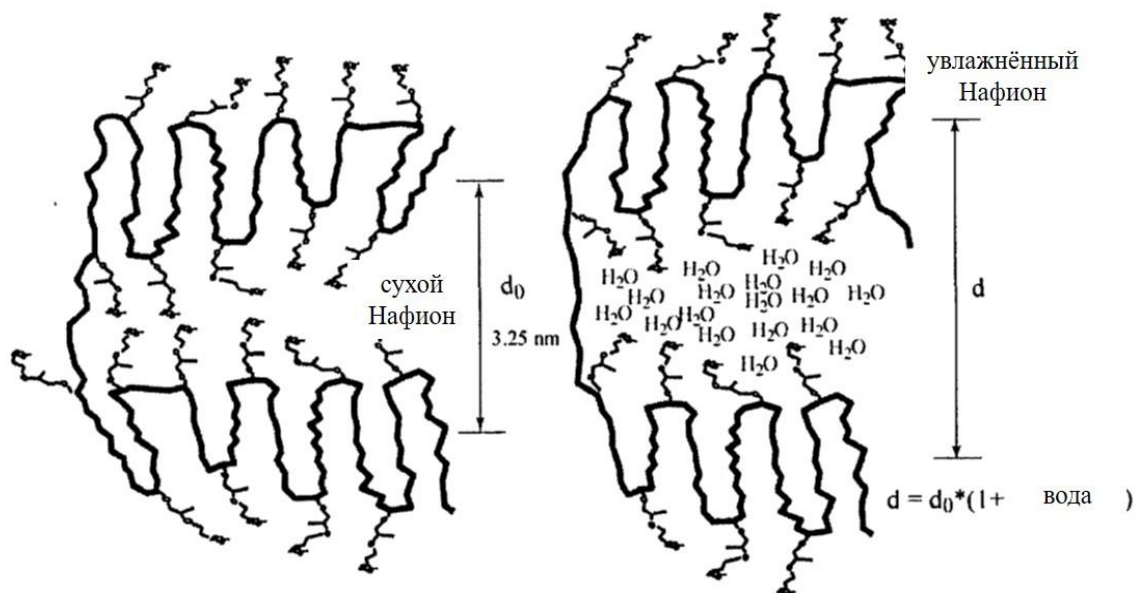


Рисунок 6 — Ламеллярная модель [69]

Сэндвич-модель. В работе [67] авторы предложили сэндвич-модель, как вариацию пластинчатой модели, рисунок 7. В этой модели боковые цепи, включающие сульфогруппы, представляют собой «оболочку», а «ядром» этого сэндвича является растворитель, такой как вода или этанол. Эти ядра и оболочки были сопоставлены со смежными областями жидких ядер, чтобы обеспечить пути протонного транспорта в мембране. Сэндвич-модель не дает явной информации о расположении основных цепей и кристалличности. Случайно распределенные частицы в однородной матрице, очевидно, не подтверждаются экспериментами. Следовательно, такое описание применимо только на локальном уровне, а не в качестве полного представления о структуре гидрофобной / гидрофильной организации.

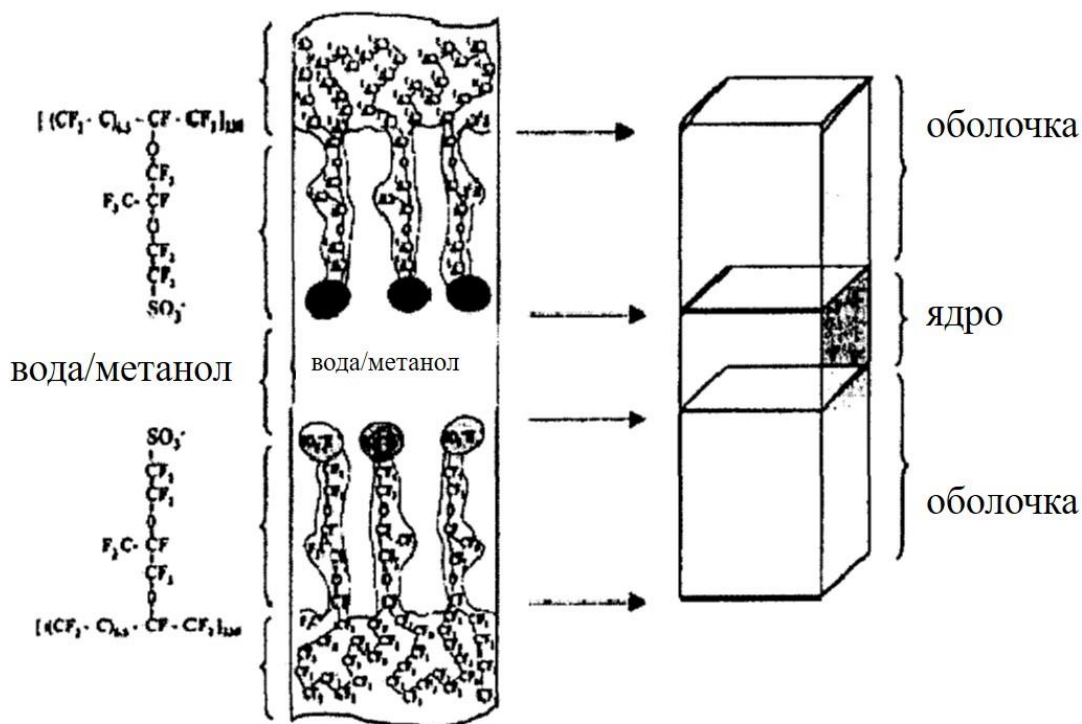


Рисунок 7— Структурные элементы сэндвич-модели Нафион [67]

Модель полимерного пучка. В работе [70] авторы пришли к выводу, что морфология гидратированного Нафион лучше всего описывается в виде полимерных агрегатов, окруженных водой, а не водой в полимерной матрице. Однако данные с ограниченным q -диапазоном не дают существенного различия между сферическими и удлиненными полимерными агрегатами. Позднее авторы получили экспериментальную кривую рентгеновского рассеяния Нафион в более широком диапазоне, объединив данные USAXS и SAXS. Протяженный малоугловой подъем в этой работе объяснялся неоднородностями электронной плотности на больших расстояниях, максимум при малых углах – расстоянием кристаллических доменов, а пик иономера – межкластерными интерференциями. Сделанные авторами [63] оценки изменения кристаллического размера от 10 до 100 нм при варьировании содержания воды являются довольно неожиданными, если учесть, что кристалличность Нафион 117 составляет всего ~10% по весу.

В статье [71] сообщается о исследовании полимерных ориентаций растянутого Нафион методами малоуглового и широкоуглового рассеяния

рентгеновских лучей. Исходя из ориентационного фактора, авторы [64] предположили, что пучки удлинённых полимерных агрегатов ориентируются вдоль направления растягивания, модель представлена на рисунке 8.

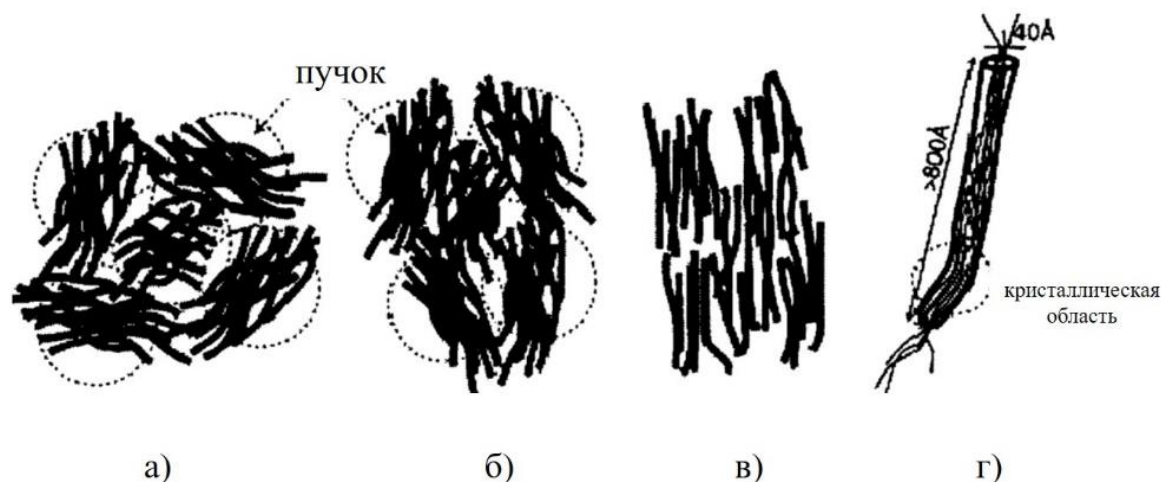


Рисунок 8 — Эскиз фибриллярной структуры Нафион в процессе вытягивания [71]

Как показано на рисунке 9, в исходном состоянии агрегаты полимерных цепей находятся в расширенном виде, более или менее упорядочены (г) и окружены своими ионными группами и молекулами воды. Эти близко связанные агрегаты образуют пучок с меньшим ориентационным порядком (а). При вытягивании пучки начинают вращаться или менять свою ориентацию вдоль оси вытягивания (б), и при высоких коэффициентах вытягивания пучки образуют большой домен с более ориентированными агрегатами (в).

Модель цилиндрических каналов. Новая трехмерная модель, разработанная [7] лучше остальных соответствует опубликованным данным SAXS для мембран Нафион. По мнению авторов, гидратированный Нафион состоит из пучков параллельных цилиндрических наноразмерных водных каналов, как показано на рисунке 9. Считается, что сильные молекулярные взаимодействия между кристаллическими доменами (полимерными каркасами) делают цилиндрические стенки жесткими и стабильными. Кроме того, диаметр цилиндра

намного больше, чем в других моделях, что объясняет превосходные транспортные свойства гидратированного Нафион.

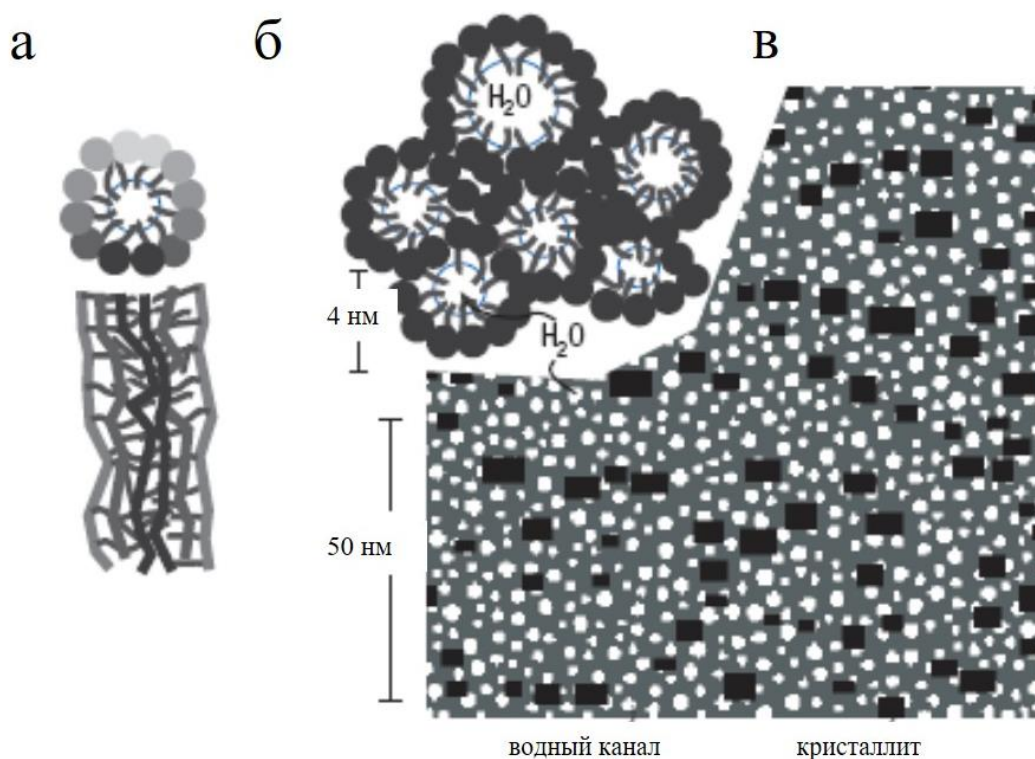


Рисунок 9 — Модель цилиндрических каналов [7]

На рисунке 9 представлена иллюстрация модели параллельных водных каналов для Нафион. Схема цилиндра с перевернутой мицеллой с полимерным остовом снаружи и ионными группами, образующими водный канал (а). Цилиндры, упакованные в гексагональной последовательности (б). Поперечное сечение матрицы Нафион (в). Цилиндрические водные каналы показаны белым, кристаллиты Нафион показаны черным, а некристаллическая матрица - темно-серым.

Несмотря на многочисленные модели Нафион, точная морфология водосодержащей области все еще обсуждается. Тем не менее, имеющиеся модели подтверждают, что непрерывная водная фаза, состоящая из «водных каналов», образуется из-за несовместимости фаз гидрофобного скелета и гидрофильной боковой цепи на заданном уровне гидратации. Протоны и вода транспортируются

по этим водным каналам. Форма водяных каналов изменяется в зависимости от количества воды, поглощаемой мембраной, а размеры каналов составляют порядка нескольких нанометров. Свойства каналов определяются равновесием, достигаемым между внутренним осмотическим давлением кластеров и противодействующей эластичностью органической матрицы [72].

Морфология перфторированных мембран с короткой боковой цепью (КБЦ) относительно слабо изучена. В [8] изучали мембраны с короткой боковой цепью методом SAXS и выявили наличие ионных кластеров. Было обнаружено, что размер этих кластеров изменяется в зависимости от эквивалентного веса и содержания воды в мембранах. В [65] исследовали те же мембраны методами SAXS и SANS в сухих и влажных условиях. Присутствие разделенных на фазы гидрофильных и гидрофобных доменов было подтверждено как в сухом, так и во влажном состояниях. Исследование показало, что иономерные мембраны с короткой боковой цепью имеют морфологию схожую с Нафион. В работе [8] при исследовании мембраны с короткими боковыми цепями обнаружили, что степень гидрофобного/гидрофильного разделения в этих мембранах зависит от содержания воды в большей степени, по сравнению с Нафион.

1.4 Самодиффузия воды в перфторированных сульфополимерах

В настоящее время накоплен огромный экспериментальный материал по физико-химическим свойствам объемной воды. Значительно меньше исследовано поведение ограниченной воды (confined water). Данное состояние возникает при нахождении воды в мезопористых (наноразмерных) структурах и многие физические свойства ограниченной воды существенно отличаются от свойств объемной воды. Аномальное поведение ограниченной воды проявляется в процессах замерзания, транспортных характеристиках, поведении диэлектрических свойств, наличии быстрого массообмена (включая уменьшение вязкости в нанопорах), высокой dc-проводимости, увеличении коэффициента

самодиффузии воды и в ряде других физических свойств [73–75]. Однако интерпретация экспериментальных результатов исследований ограниченной воды является весьма сложной, как из-за отсутствия теоретических моделей, так и из-за недостаточных знаний о специфической структуре мезопористого материала в котором находится вода, а также из-за плохой воспроизводимости экспериментальных данных.

Как было показано в предыдущем разделе, при анализе структурных моделей протонообменных мембран, важнейшей особенностью перфторированных сульфосодержащих полимеров является наличие наноструктурированной воды в одномерном (канал) или двумерном (плоскость) состояниях по которым осуществляется диффузия молекул воды и протонный транспорт. В этой связи исследование транспортных характеристик таких систем представляет большой интерес, как для понимания физических свойств ограниченной воды, так и для ряда смежных дисциплин (биохимия, биофизика, геология, электрохимия), где важную роль играют наносостояния воды.

Топливные элементы с полимерным электролитом работают в условиях частичной гидратации полимера, поэтому определение коэффициента диффузии в зависимости от содержания воды является необходимым условием для анализа их производительности. Потеря воды мембраной происходит в процессе изготовления мембраны/мембранно-электродного блока и не полностью восстанавливается водяным паром, подводимым в ТЭ вместе с газами-реагентами. Уровень гидратации также может значительно варьироваться в мембране, когда ТЭ находится под нагрузкой. В результате электроосмотического переноса в мембране возникает неоднородный профиль концентрации воды от анода к катоду и образование воды на катоде. Градиент концентрации воды, возникший в результате этих эффектов, будет приводить к обратной диффузии воды от катода к аноду. Таким образом, для определения профиля движения воды через ионообменную мембрану в ТЭ под нагрузкой требуется знание коэффициентов диффузии в зависимости от содержания воды. Схематическое описание потоков воды в мембране топливного элемента приведено на рисунке 10.

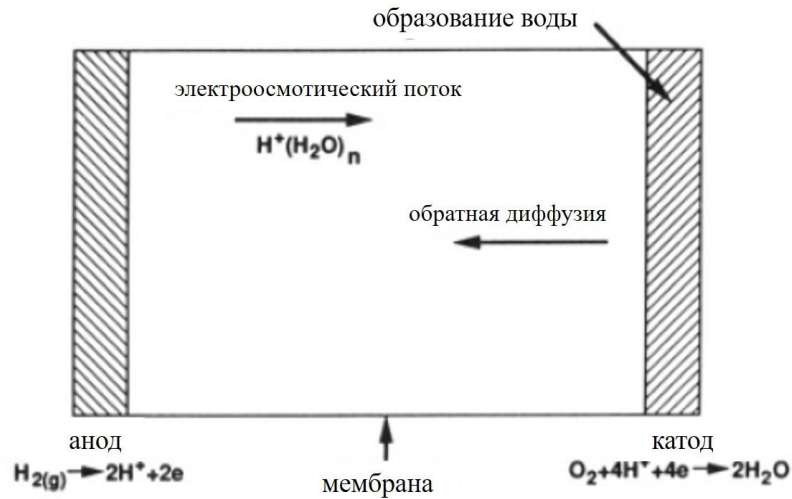


Рисунок 10 — Схематическое изображение электроосмотического движения воды в ТЭ

В работах [76–80] показано, что скорость переноса воды в основном контролируется диффузией. Однако диффузия воды, определенная разными методами, имеет широкий разброс значений. В попытке минимизировать эти различия, авторы [81] изучили поглощение, десорбцию и проницаемость воды в мембранах Нафийон различной толщины и показали, что в зависимости от фазы и активности воды (отношения давления паров воды над мембраной к давлению паров над чистой водой при фиксированной температуре), проницаемость и сорбция воды могут быть ограничены межфазным массопереносом, диффузией или динамикой набухания полимера [82,83]. Авторами [81] было экспериментально определено влияние активности воды в Нафийон как на диффузию воды, так и на межфазный транспорт. Равновесное набухание $\epsilon(\alpha_w)$ и равновесную сорбцию воды, выраженную в виде отношения количества воды к сульфогруппе $\lambda = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3}$, измеряли как функции температуры и давления водяного пара. В равновесии активность воды в мембране и в паровой фазе одинакова и равна парциальному давлению (P_w), нормированному по давлению паров воды (P_{w0}) при данной температуре ($\alpha_w = P_w/P_{w0}$). Активность воды зависит от концентрации воды в мембране (аналогично адсорбции воды в растворе). На рисунке 11 показаны зависимости величины набухания в мембране как функции активности водяного

пара. Видно, что эти зависимости при различных температурах могут накладываться друг на друга. Величина набухания, в основном, зависит от сорбции и активности воды. Сплошные символы представляют собой экспериментальное набухание, а открытые символы- прогнозируемое.

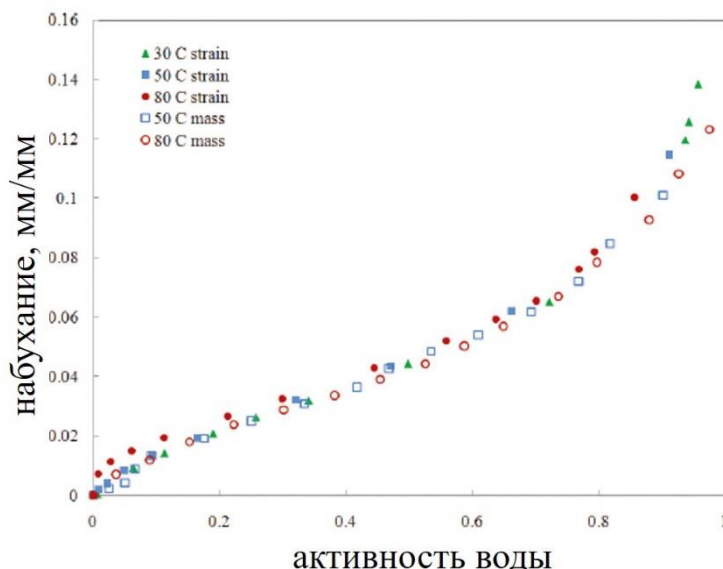


Рисунок 11— Экспериментальная кривая набухания и прогнозируемая кривая, основанная на поглощении воды мембраной Нафийон с эквивалентным весом 1100 г/моль, как функции активности воды при 30, 50 и 80°C [81]

Впервые в [84] были оценены коэффициенты диффузии для сорбированного растворителя и ионов в Нафийон. Авторы изучили сорбцию воды и оценили коэффициент диффузии в диапазоне температур 0-99°C по динамике поглощения воды. Коэффициенты диффузии из этих измерений увеличивались в диапазоне (1-10) 10^{-6} см²/с с повышением температуры с энергией активации $E_a=0.19$ эВ. В данном методе для оценки коэффициентов диффузии использовалась зависимость поглощения от $t^{1/2}$ в начальной части кривой поглощения. При этом, по мнению авторов, сорбция происходит в мембране с различным содержанием воды, а коэффициент диффузии не зависит от состояния гидратации мембраны.

Как было указано в работе [85] для случая переменных коэффициентов диффузии сорбция будет зависеть от $t^{1/2}$ независимо от того, какова связь между коэффициентом диффузии и концентрацией воды в пленке.

В [86] были опубликованы исследования транспорта метанола, протонов и других ионов через мембраны Нафион, используя метод радиоактивных меток. Эксперименты в этой работе были проведены в водных растворах кислот, что не соответствует ситуации в ТЭ и с точки зрения состояния гидратации мембраны, и наличия соионов в мембране.

В силу ряда преимуществ для исследования самодиффузии воды в протонообменных мембранах наибольшее распространение получил метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в статическом или импульсном градиентах магнитного поля. ЯМР является наиболее надежным методом для измерений самодиффузии воды, поскольку он не осложняется межфазным переносом или кинетикой набухания полимера. Основное требование метода ЯМР состоит в том, чтобы характерное время диффузии в процессе эксперимента было меньше времени спин-решёточной релаксации T_1 .

Первые измерения коэффициента самодиффузии методом ЯМР оказались неудачными. Авторы [42], основываясь на своем исследовании релаксации воды в Нафион отметили, что ЯМР методика непригодна для таких систем. Однако позднее выяснилось, что образцы, использованные авторами статьи, были загрязнены примесями железа, что вызвало сильное сокращение времени спин-решеточной релаксации T_1 (порядка 10 мс для Нафион). Другая группа ученых измерила протонные времена спин-решёточной релаксации T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 , которые оказались значительно длиннее при комнатной температуре (примерно 100 и 50 мс, соответственно) [87].

Классическими работами, где использовался метод ЯМР для определения коэффициента самодиффузии воды в полимерных мембранах считаются исследования [88]. В этих работах сообщается о коэффициентах диффузии, полученных методом ядерного магнитного резонанса с импульсным градиентом магнитного поля в мембранах Нафион в хорошо контролируемых состояниях гидратации. Отмечается, что в экспериментах с очищенными и протонированными мембранами Нафион 117 времена продольной релаксации T_1 протонов изменяются приблизительно в диапазоне 80-200 мс при различных концентрациях воды (чем

меньше воды в мембране, тем меньше время релаксации), в то время как поперечные времена релаксации T_2 примерно вдвое меньше при 25°C. Таким образом, имеется достаточное временное окно для корректного определения коэффициента диффузии в импульсном градиенте магнитного поля. ^1H коэффициенты диффузии были определены для образцов с различным содержанием воды. Типичный график зависимости наблюдаемого ослабления сигнала от градиента показан на рисунке 12 вместе с кривой подгонки, на основании уравнения Стейскала – Таннера [89]:

$$I/I_0 = \exp[-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)D] \quad (1)$$

где I – измеренная интенсивность сигнала, I_0 – интенсивность сигнала в отсутствие градиентных импульсов, γ – гиромагнитное отношение, G – сила магнитного градиента, δ – длительность градиентного импульса, Δ – время между градиентными импульсами (время задержки импульса) и D – коэффициент диффузии.

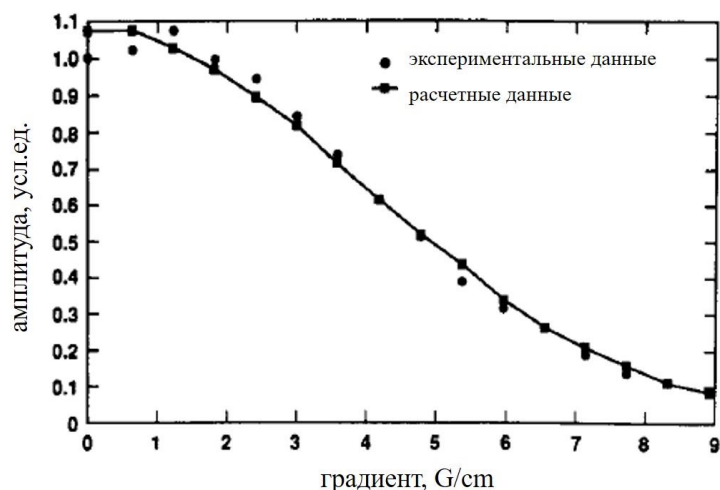


Рисунок 12 — Подгонка данных спинового эха в соответствии с уравнением 3 [89]

В таблице 1 приведены значения измеренных в работе [90] коэффициентов диффузии в зависимости от содержания воды. Выяснилось, что величина

коэффициентов диффузии ^1H в Нафион уменьшается с понижением содержания воды. Также не наблюдается систематической разницы между коэффициентами диффузии, измеренными для различных значений времени задержки импульса Δ .

Таблица 1— Коэффициенты диффузии при $T=30^\circ\text{C}$ [90]

водосодержание ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$)	коэффициент диффузии (D), 10^{-6} cm^2/c	водосодержание ($\text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3\text{H}$)	коэффициент диффузии (D), 10^{-6} cm^2/c
2	0.6	6	3.7
3	1.2	9	4.4
4	2.1	14	5.8

При описании ^1H коэффициентов диффузии в мембранах, необходимо рассмотреть, что представляют собой экспериментально определяемые методом ЯМР коэффициенты диффузии. В гидратированной мембране Нафион ^1H -ядра быстро обмениваются между H_2O и H^+ (нужно отметить, что обозначение « H^+ » охватывает все формы, включая водные комплексы H^+ в мембране). Измеренный коэффициент диффузии ^1H представляет собой среднее значение коэффициентов диффузии всех состояний протона. Таким образом, коэффициент диффузии, полученный в данной работе не является коэффициентом диффузии только воды в этих мембранах. Кроме того, следует отметить, что в приведенной выше формуле не учитывались релаксационные члены. Тем не менее, идентификация коэффициента диффузии ^1H с коэффициентом самодиффузии воды является разумной при высоком содержании воды, поскольку H_2O имеется в большом избытке по сравнению с остальными состояниями H^+ (около 28 атомов водорода присутствуют в виде H_2O , в то время, как только один атом водорода присутствует в виде H^+ , OH^- и т.д. при $\lambda \approx 14$). При низком содержании воды отождествление коэффициента диффузии атомов водорода с коэффициентом диффузии воды основывается на аргументе, изложенном ниже.

В предыдущей главе указывалось, что в структуре Нафион можно выделить гидрофильные области, образующие сеть внутри гидрофобной матрицы. Транспорт воды осуществляется через гидрофильную сеть. Варьируя время измерения диффузии, можно исследовать ее на различных длинах. Исследование диффузии на коротких временах позволяет молекулам воды перемещаться только на короткие расстояния, при этом на них не влияют ограничения, связанные с извилистой структурой гидрофильной области. Измеренный коэффициент диффузии на коротких расстояниях обозначается как D_m . Измерения при более длительных временах выявляют ограничения на диффузию, обусловленные размером и извилистостью гидрофильных каналов. По мере увеличения времени измерения, эффективный коэффициент диффузии уменьшается, как обычно в случае ограниченной диффузии, и достигает предельного значения D_∞ , когда молекулярная диффузия достаточна для того, чтобы молекулы могли перемещаться по всему объёму мембраны и взаимодействовать со всей гидрофильной областью.

На рисунке 13 приведен пример диффузии воды в Нафион, как функция от времени диффузии t_m (время между вторым и третьим импульсами стимулированного эха). Эффективная самодиффузия уменьшается с $4.5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, когда время задержки составляет 10 мс, до предельного значения $1 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при временах задержки, близких к 1000 мс. Уменьшение эффективной диффузии со временем задержки наблюдается для молекул жидкости во взаимосвязанных областях и пористой среде [91]. Предельная самодиффузия D_∞ учитывает объемную долю гидрофильной области ($\varphi_{\text{hydrophilic}}$), а извилистость (τ) области определяется уравнением 2. Извилистость является мерой связности гидрофильных областей. Она представляет собой отношение длины диффузионного пути через гидрофильные области к прямолинейному пути через мембрану.

$$D = D_m \frac{\varphi_{\text{hydrophilic}}}{\tau} \quad (2)$$

Молекулярная диффузия может быть определена из эффективной самодиффузии при временах задержки, приближающихся к нулю. Предельная диффузия D_{∞} обнаруживается при больших временах задержки $\Delta \geq 1000$ мс. Эксперименты по исследованию набухания обеспечивают измерение гидрофильности. Объединяя эксперименты ЯМР и набухания, можно определить извилистость диффузии воды в гидрофильных областях.

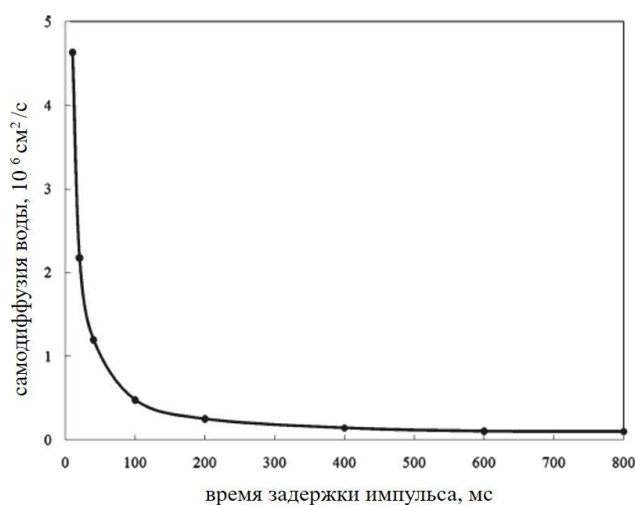


Рисунок 13 — Замедление самодиффузии воды в Нафюн (EW=1100 г/моль) от времени задержки импульса при $T = 23$ С и $\alpha_w = 0.1$ [91]

При коротком времени задержки импульса коэффициент диффузии равен молекулярной диффузии (объемная диффузия в пределах индивидуальной поры). Эффективный коэффициент диффузии, отражающий извилистость диффузионного пути через гидрофильные области, определяется по мере того, как время задержки стремится к бесконечности.

Рисунок 14 представляет собой график зависимости $\ln(D_{\infty})$ от водосодержания λ . В коэффициентах диффузии воды в мембранах наблюдается особенность, связанная с изменением наклона вблизи $\lambda \approx 4$.

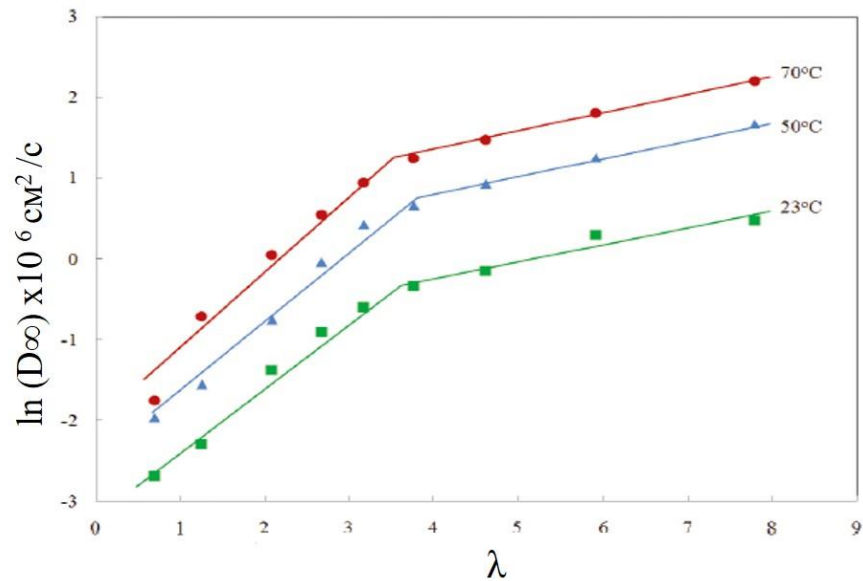


Рисунок 14 — График зависимости $\ln(D_{\infty})$ от содержания воды в мембране при 23, 50 и 70°C [81]

Предполагается, что на изменение коэффициента диффузии может влиять связывание воды с SO_3 группами. Вода в первой сольватной оболочке сильнее взаимодействует с сульфогруппами и проявляет пониженную диффузионную способность. Последующие молекулы воды менее прочно связаны с SO_3 группой в результате чего легче диффундируют.

Несмотря на то, что протонный транспорт в полимерных мембранах широко исследуется во всем мире уже много лет, имеется всего две публикации, посвященные измерению диффузии в мембранах при температурах ниже комнатной. В работе [92] сообщается об измерении коэффициентов диффузии в различных катионных формах в диапазоне температур от 30 до -40°C. Мембрана Нафион состоит из политетрафторэтиленовой (ПТФЭ) основной цепи и перфторированных боковых цепей, оканчивающихся сульфогруппами $\text{SO}_3\text{-H}^+$ (кислотная форма), которые могут быть легко замещены $\text{-SO}_3\text{-M}^+$, где M^+ представляет собой обменные катионы Li^+ , Na^+ , K^+ и др. (солевые формы). На рисунке 15 показаны зависимости коэффициентов диффузии для гидратированных мембран и чистой воды.

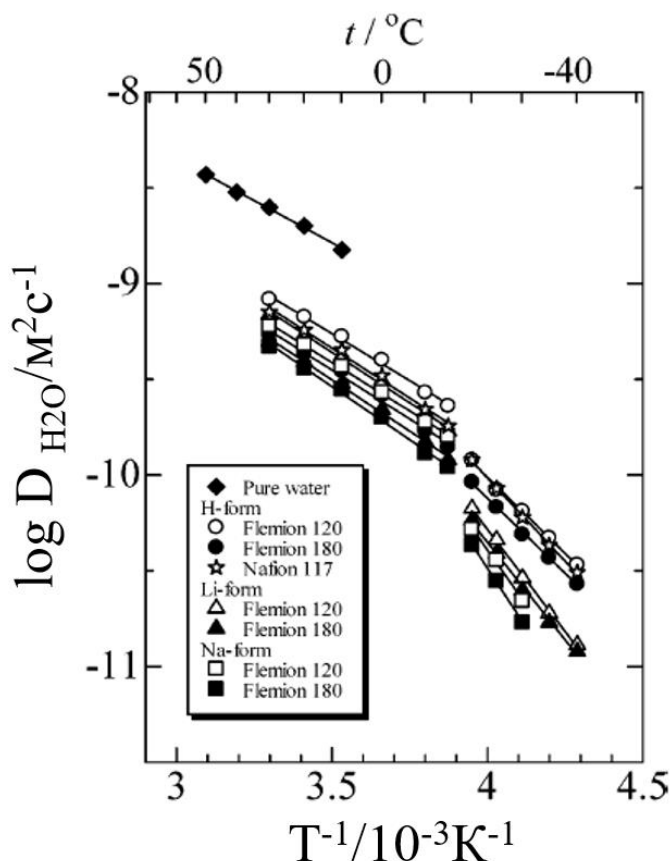


Рисунок 15 — Температурные зависимости коэффициентов диффузии воды D_{H_2O} в аррениусовских координатах в мембранах Флемион и Нафион 117. Для сравнения показаны данные для чистой воды [92]

Авторы указывают, что для всех образцов мембран наблюдается схожее поведение коэффициентов диффузии в диапазоне от 30 до -15°C , при этом значения коэффициентов диффузии всех исследованных мембран при фиксированной температуре примерно в три-пять раз ниже, чем для чистой воды (пока она не замерзла). При температуре около -20°C интенсивность сигнала уменьшается, а ширина линии ЯМР увеличивается. При дальнейшем понижении температуры зависимость $D_{H_2O}(T)$ в аррениусовских координатах имеет больший наклон, по сравнению с данными при температуре выше -15°C . Эти факты могут указывать на то, что вода в мембранах выше -15°C движется как объемная, но подвижность ее ограничена. Вода в полимере частично замерзает при температуре около -20°C , а незамерзшая вода, оставшаяся внутри мембраны, все еще имеет диффузионную

подвижность даже ниже этой температуры. При этом коэффициент диффузии увеличивается с уменьшением эквивалентного веса, а мембраны в Н-форме демонстрируют более высокие значения D_{H_2O} , по сравнению с мембранами в Li и Na формах во всем диапазоне температур. Полученные результаты хорошо согласуются с данными ионной проводимости в диапазоне температур от 30 до 10°C. Однако, в отличие от ионной проводимости, в коэффициентах диффузии D_{H_2O} различных протонпроводящих мембран не было обнаружено заметного различия [93].

В работе [94] описывается поведение коэффициентов диффузии воды в зависимости от температуры и влагосодержания. На рисунке 16 показаны температурные зависимости D_{H_2O} мембраны Нафион 112, обычной объемной воды и водного раствора серной кислоты. Раствор, содержащий 15 молей воды на 1 моль серной кислоты, исследовался для оценки влияния кислотности на диффузию воды в такой среде.

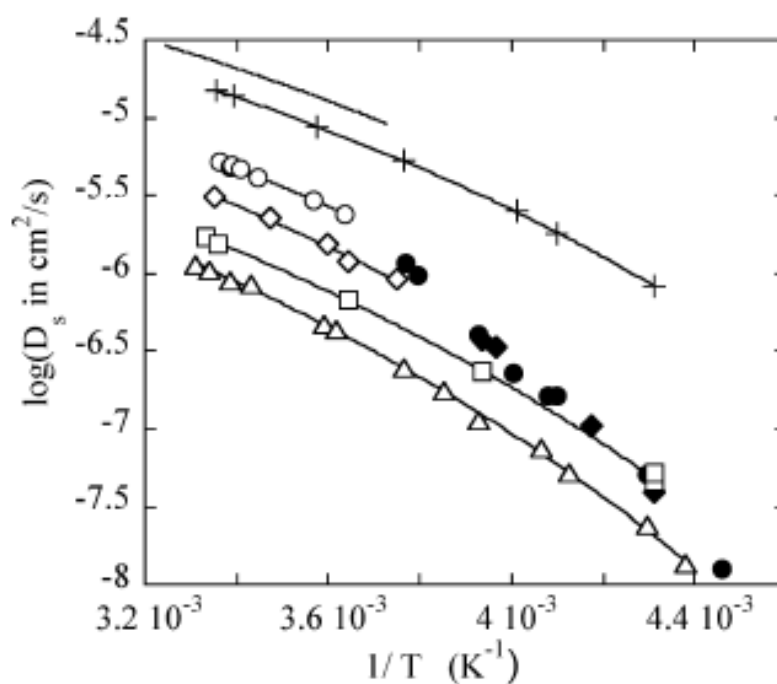


Рисунок 16 — Коэффициенты диффузии воды в Нафион, обычной объемной воды и водного раствора серной кислоты [94]

Открытые символы на рисунке 17 соответствуют температурным областям с постоянной концентрацией $C(T) = C_0$, где C_0 (концентрация воды) равна отношению массы воды к массе гидратированного образца. Закрытые символы для температурных областей, где концентрации уменьшаются: $(\circ, \bullet)$ $C_0 = 0/19$ г/г, $(\diamond, \blacklozenge)$ $C_0 = 0/135$ г/г., $(\diamond\blacklozenge)$ $C_0 = 0/10$ г/г и (Δ) $C_0 = 0.08$ г/г. Также показаны температурные зависимости коэффициентов диффузии для воды в серной кислоте $(+)$ ($[H_2O]/[SO_4] = 15$) и для чистой воды (сплошная кривая).

Хотя абсолютные значения коэффициентов диффузии сильно различаются между собой, их энергии активации $E_a(T)$ слабо зависят от концентрации воды и по своей величине не сильно отличаются от чистой воды. При 300 К энергия активации в мембранах составила $E_a = 0.21$ и 0.25 эВ для $C_0 = 0.19$ г/г и 0.08 г/г соответственно, а в случае чистой воды $E_a = 0.17-0.19$ эВ.

Из сравнения результатов работ [92] и [94] видно, что согласно данным [92] при температурах ниже 20°C происходит резкое изменение наклона и увеличение энергии активации коэффициента самодиффузии примерно в 2 раза, чего не наблюдается в [94].

Стоит отметить, что в процессе измерений самодиффузии методом ЯМР возможны сложности, связанные с контролем активности воды [95]. В таблице 2 приведены наиболее значимые результаты исследований коэффициентов диффузии в Нафион, полученные методом ЯМР.

Таблица 2 — Обобщение результатов литературных данных по коэффициентам диффузии воды в Нафион

исследователи	условия	результаты
Zawodzinski et al. [88]	$T = 30^\circ\text{C}$ $\lambda = 2-14$ $\Delta \geq 20$ мс	$D = (0.6-5.8) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ нет зависимости от Δ
Tsushima et al. [96]	T без контроля $\lambda = 6-20$ Δ без контроля	$D = (4-7.5) \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$
Hensley et al. [97]	$T = 25, 90^\circ\text{C}$ $\Delta = 4.2$ мс	$D = 7 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 25^\circ\text{C}$ $D = 27 \times 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 90^\circ\text{C}$

	RH=100%	
Kidena et al. [98]	T = 40-80°C Δ = 20 мс RH=40-80%	D = (2–5.5)×10 ⁻⁶ см ² /с при T=40°C D = (3–7.2)×10 ⁻⁶ см ² /с при T=60°C D = (3–10)×10 ⁻⁶ см ² /с при T=80°C
Ye et al. [99]	T = 22°C Δ = 50-300 мс RH=90% при 50°C	D = 4.8 ×10 ⁻⁶ см ² /с нет зависимости от Δ
Edmondson et al. [100]	T = 25°C Δ = 10-20 мс Массовая доля воды= 0.04-0.2	D = (1–7)×10 ⁻⁶ см ² /с нет упоминаний о зависимости от Δ
Gong et al. [101]	T = 23-84°C Δ = 3-600 мс Массовая доля воды= 0.03-0.2	D = (0.2–20)×10 ⁻⁶ см ² /с нет упоминаний о зависимости от Δ
Ohkubo et al. [102]	T = –40-35 °C λ = 4.15 Δ = 1 – 100 мс	D уменьшается с Δ = 1 до 2 мс, после чего остается постоянным
Roy et al. [103]	T = 25°C Δ = 10-80 мс полное насыщение водой	D = (2–3)×10 ⁻⁶ см ² /с D уменьшается с Δ = 10 до 20 мс, после чего остается постоянным

В ряде работ значения коэффициента диффузии D получены при коротком времени задержки ~20 мс, что намного меньше времени задержки, необходимого для измерения величины D_{∞} . Часть исследователей утверждает, что коэффициент диффузии не зависит от времени задержки импульса.

Из вышеизложенного следует, что величина коэффициента самодиффузии воды в протонпроводящих полимерных мембранах возрастает с повышением температуры и в значительной степени зависит от водосодержания. Измеренные в

одном температурном диапазоне значения коэффициентов самодиффузии могут варьироваться на порядки, что связано с различными способами контроля влагосодержания и методиками ЯМР измерений, а также подготовкой образцов к измерениям. Кроме того, в литературе имеются существенные противоречия в результатах по исследованию самодиффузии воды в полимерных мембранах при температурах ниже комнатной.

1.5 Протонный транспорт в перфторированных сульфополимерах

Благодаря своим уникальным механическим и электрохимическим свойствам перфторированные полимеры являются наиболее технологически значимыми ионопроводящими материалами для практического применения в различных электрохимических устройствах (сенсоры, топливные элементы, электролизеры и т.д.). Протонная проводимость является важнейшей характеристикой, определяющей омические потери в электрохимических устройствах и для ее измерения, обычно используется метод импедансной спектроскопии. Однако корректное измерение протонной проводимости данных материалов является весьма сложной задачей, т.к. требует создания специфической нестандартной измерительной ячейки, поддерживающей постоянными не только температуру, но и влажность мембран. Надо заметить, что в последние десятилетия достигнут значительный прогресс в области исследования протонной проводимости полимерных мембран как в результате понимания особенностей измеряемого импедансного спектра, так и в создании специализированных измерительных ячеек, позволяющих проводить исследования в широких интервалах частоты измерительного сигнала, температур и относительной влажности.

В первых работах по исследованию протонной проводимости в Нафлон была использована двухэлектродная ячейка [104]. Позднее в работе [105] авторы указали на недостатки в измерениях с использованием двухэлектродной ячейки. Проблема

заклучалась в том, что интерфейсное сопротивление на границе мембрана/блокирующий электрод мешало измерению объемного сопротивления на низких частотах. В результате была предложена четырехэлектродная ячейка, позволяющая устранить эту проблему.

К аналогичным выводам пришли и авторы работы [106]. Для разделения вкладов мембраны и поверхности раздела использовались ячейки с двумя и четырьмя электродами. Результаты таких сравнительных исследований показали, что импеданс мембраны для частот до 100 кГц характеризуется чистым сопротивлением, аналогичным жидким электролитам. Причем частотные характеристики импедансного спектра образца, измеряемые с использованием двухэлектродной геометрии, согласуются с хорошо охарактеризованными межфазными импедансами. Эти результаты доказали, что в предыдущих исследованиях с использованием двухэлектродной ячейки [104], скорее всего неверно был истолкован интерфейсный импеданс границ раздела электродов, когда авторами ошибочно предполагалось, что он относится к проводимости электролита (мембраны).

В работе [107] сообщается, что в отсутствие межфазного эффекта проводимость мембран Нафион не зависит от диапазона частоты переменного тока как минимум до 105 Гц. Для первой серии измерений образцы помещались в ячейку со «стандартной» конфигурацией с двумя выводами, которые представляли собой блокирующие для протонов золотые электроды диаметром приблизительно 6 мм. В результате, на низких частотах происходило накопление заряда на блокирующих электродах, и, следовательно, большой вклад вносили как электродные эффекты, так и объемный заряд. Результаты работы представлены на рисунке 17.

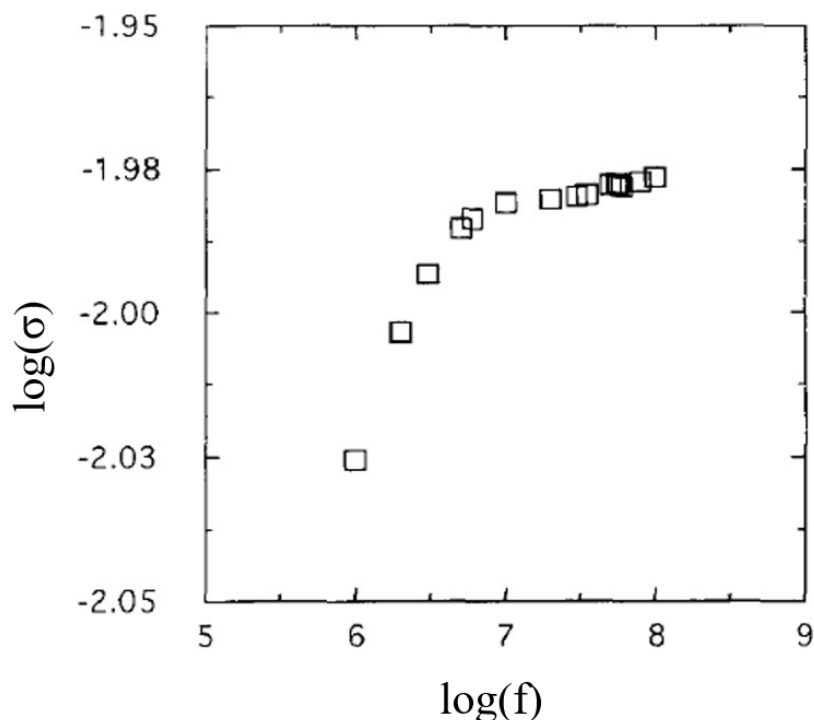


Рисунок 17 — Проводимость в зависимости от частоты при комнатной температуре и 50% относительной влажности для Нафйон 117. Измерения в перпендикулярной плоскости относительно пленки в стандартной геометрии с двумя электродами [107]

Для второй серии измерений геометрия ячейки была изменена с целью минимизации влияния электродов и объемного заряда. В частности, измерения проводились вдоль мембраны, а не перпендикулярно ей. Для этой цели были использованы полоски мембраны Нафйон 117 длиной около 3 см, шириной 1 см и толщиной 0.18 мм. Золотые электроды прижимались по бокам плоскости мембраны на расстоянии около 2 см друг от друга. Результаты измерений показаны на рисунке 18.

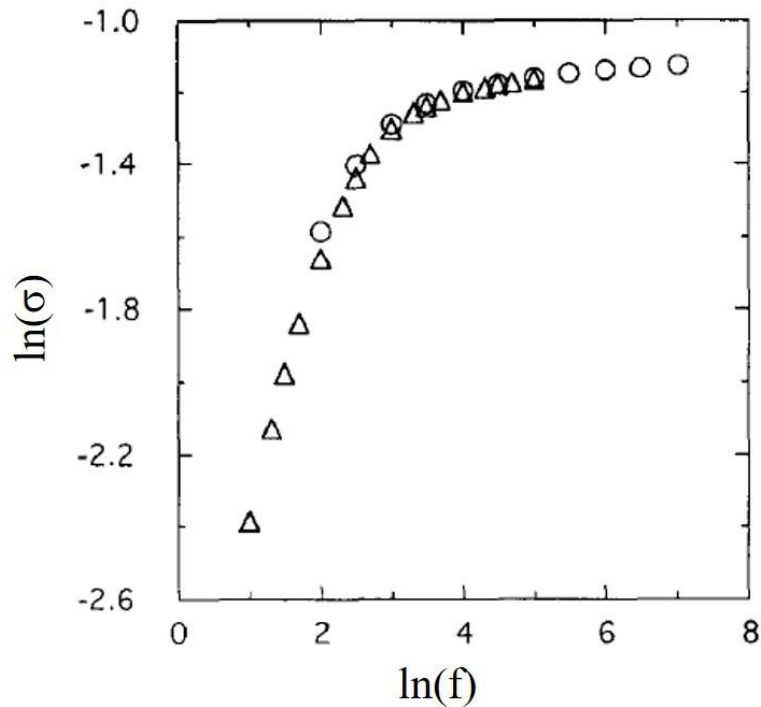


Рисунок 18 — Проводимость в зависимости от частоты при комнатной температуре и 100% относительной влажности для Нафийон 117. Измерения вдоль плоскости пленки. Круглые символы - данные импедансного анализатора Hewlett Packard 4194A, а треугольные - данные емкостного моста CGA-83 [107]

Из рисунка 18 видно, что высокочастотная часть протонной проводимости мембраны слабо меняется с частотой вплоть до 105 Гц, после чего наблюдается ее резкое падение, свидетельствующее о начале вклада сопротивления интерфейса электрод/мембрана.

На основании этих исследований электропроводности Нафийон 117 с использованием различной конфигурации электрода, предназначенной для уменьшения электродных эффектов, и измерений на очень высоких частотах с использованием стандартной геометрии, был сделан вывод, что ранее сообщавшаяся зависимость степенного закона для пиков электропроводности и релаксации [104] связана не с объемной электрической проводимостью, а с электродными эффектами и объемным зарядом. Учитывая эти особенности, в [107] было показано, что объемная протонная проводимость мембраны при комнатной температуре и 100% влажности составляет около 0.073 См/см, что значительно

выше величины протонной проводимости, сообщавшейся в более ранних работах. Кроме того, этими исследованиями было доказано, что четырехэлектродная конфигурация является более предпочтительной. Однако в этом случае измеряется проводимость вдоль мембраны, а не в поперечном направлении. В этой связи возникал вопрос является ли проводимость в плоскости такой же, как и в перпендикулярном направлении.

Вопрос о возможной анизотропии протонной проводимости мембран, полученных методом экструзии, впервые изучен в [108], где было отмечено, что проводимость в Нафион является анизотропной. Авторы предположили, что анизотропия может быть связана с кластеризацией ионных частиц вблизи границы раздела с гидрофобной фазой либо является результатом ориентации полимерных цепей в процессе экструзии.

В работе [109] исследовалась протонная проводимость в продольном и поперечном направлениях в зависимости от предобработки образцов. Измерения проводились на двух типах мембран: армированной (Нафион XL) и мембране, полученной методом полива (Нафион 212) с номинальными толщинами 27.5 и 50 мкм, соответственно. Было подготовлено пять типов образцов: 1- исходные образцы без какого-либо дополнительного кондиционирования (AsR), 2- образцы, выдержанные в деионизированной воде при 70°C в течение часа (PH), 3- образцы, кипяченые в деионизированной воде при 100°C в течение часа (PB), 4- образцы, выдержанные в 0.5 М серной кислоте при 70°C в течение часа (PH/acid), 5- образцы, кипяченые в 0.5 М серной кислоте при 100°C в течение часа (PB/acid). Данные по электропроводности мембран Нафион XL и 212 представлены на рисунке 19.

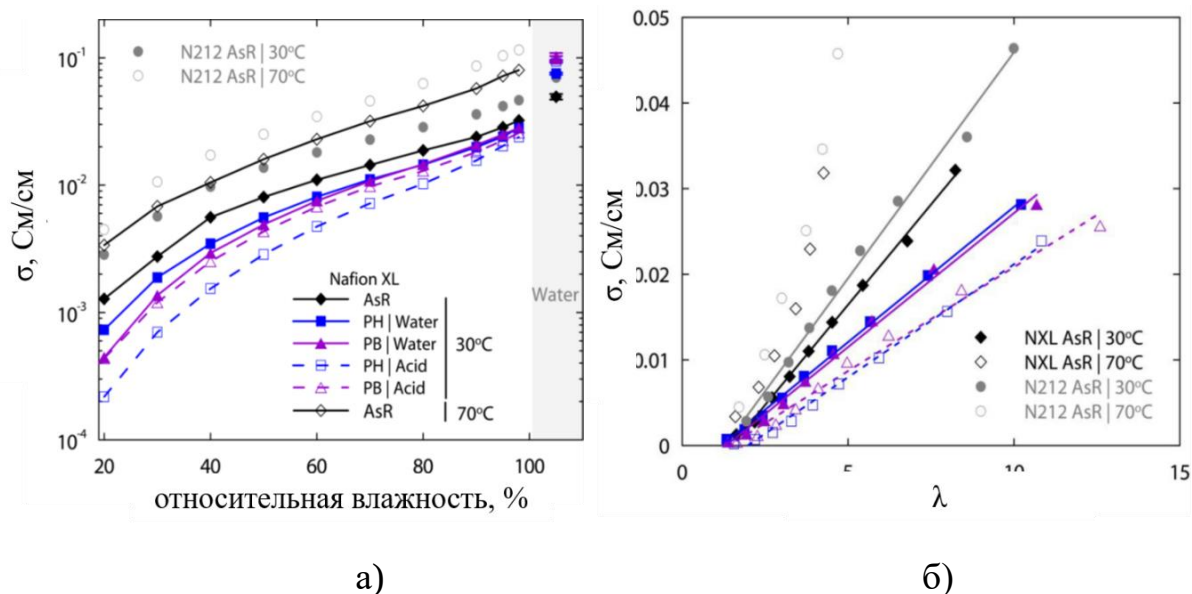


Рисунок 19 — (а) Проводимость мембран, измеренная при 30 и 70°C, как функция относительной влажности. (б) Поперечная проводимость, как функция содержания воды [109]

Видно, что исходные мембраны Нафион XL и Нафион 212 в поперечном направлении имеют схожий характер зависимостей протонной проводимости от относительной влажности. Кроме того, проводимость обеих мембран изменяется с температурой аналогичным образом, демонстрируя увеличение более чем на 100% при повышении температуры от 30 до 70 °C (рисунок 19). Это сходство в проводимости может быть связано с их сопоставимым эквивалентным весом [110]. Однако выяснилось, что после обработки проводимость мембран значительно отличается: Нафион 212 демонстрирует более высокую проводимость после кипячения, в то время как проводимость Нафион XL снижается, несмотря на незначительное изменение содержания воды. Известно, что предварительная обработка кипячением в воде или кислоте увеличивает способность к поглощению воды [111,112] и это влияние было более заметно для проводимости неармированной мембраны Нафион 212 (рисунок 19). Тот факт, что протонная проводимость мембраны Нафион XL уменьшается после предварительного кипячения в воде свидетельствует об изменении связности гидрофильных доменов [113,114], вызванном этим процессом.

Также для оценки анизотропных свойств мембран, была измерена проводимость в продольном направлении предобработанных мембран в воде, результаты представлены на рисунке 20. В отличие от тенденции, наблюдаемой для поперечной проводимости, в продольном направлении после предварительной обработки характеристики увеличиваются в следующем порядке: исходный <70°C в воде <70°C в кислоте <100°C в воде <100°C в кислоте. Причем относительное увеличение проводимости для мембран Нафион XL и 212 сопоставимо.

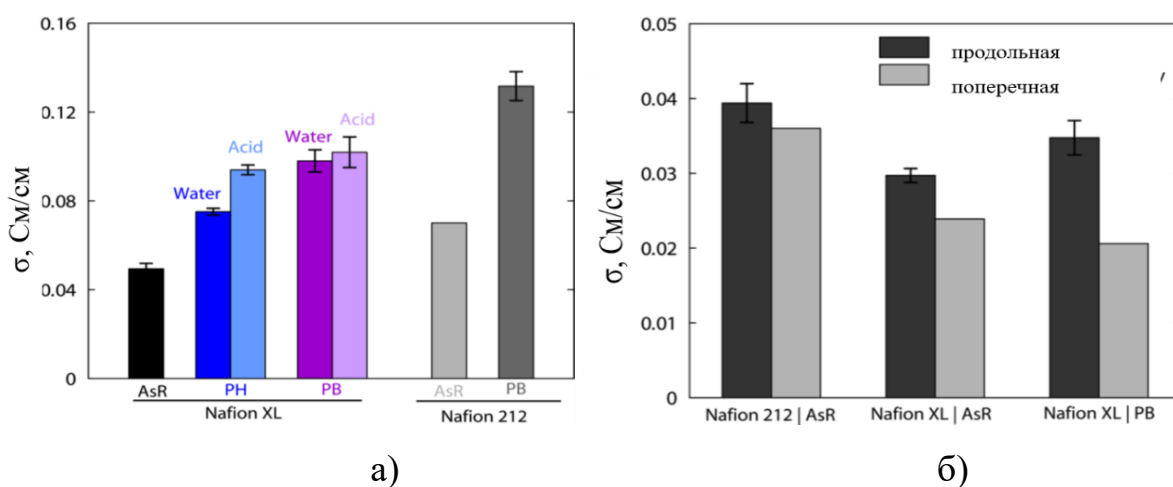


Рисунок 20 — Продольная проводимость мембран Нафион XL и Нафион 212, измеренная в воде (а), продольная и поперечная проводимость мембран при RH 90% и 30°C (б) [109]

Таким образом, предварительное кипячение мембраны Нафион XL улучшает ее проводимость в продольном направлении, но уменьшает в поперечном, что указывает на анизотропные свойства материала. В продольном направлении иономерная фаза может функционировать независимо от наличия армированного слоя, тогда как в поперечном направлении перенос осуществляется последовательно через армированные и неармированные слои [109].

В работе [115] представлены результаты исследования протонной проводимости и энергии активации для мембран, выдержанных на воздухе или в воде после различной предварительной обработки образцов: а) исходная мембрана Нафион 117, б) мембраны, обработанные азотной кислотой, в) мембраны,

хранящаяся в воде в течение 20 и 90 дней (рисунок 21 (а,б,в)) в широком температурном интервале (от -120 до $+60^{\circ}\text{C}$). Показано, что существует высокотемпературный режим, при котором энергия активации достаточно мала (~ 0.2 эВ) и уменьшается с увеличением содержания воды. В диапазоне низких температур от -120 до -62°C энергия активации имеет более высокие значения (~ 0.4 эВ) и также монотонно уменьшается с увеличением содержания воды. Температурные зависимости проводимости представлены на рисунке 21.

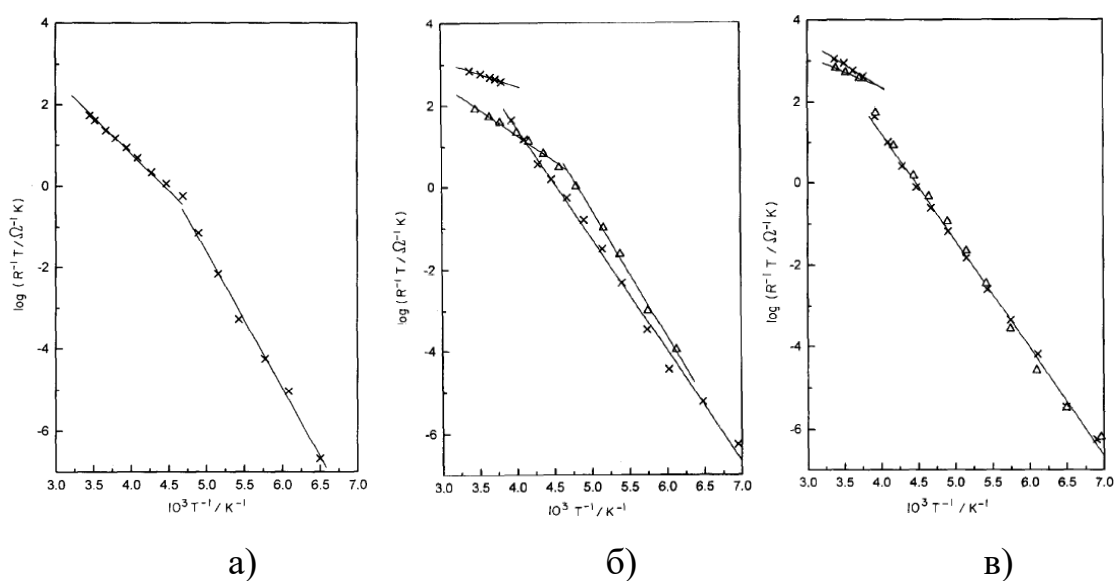


Рисунок 21 —. Зависимости проводимости Нафион 117 от температуры в аррениусовских координатах для мембраны Нафион 117: а) исходный образец, б) образцы, обработанные азотной кислотой: (Δ) мембраны, хранящиеся на воздухе, (X) мембраны, хранящиеся в воде, в) образцы, хранящиеся в воде в течение (X) 20 и (Δ) 90 дней [115]

Из рисунка 21 видно, что на всех температурных зависимостях проводимости Нафион 117 наблюдается изменение энергии активации при понижении температуры и влагосодержания. При содержании воды, превышающем $8 \text{ г H}_2\text{O}/100 \text{ г Нафион}$ на температурных зависимостях проводимости наблюдается скачок при 260 K , обусловленный, по-видимому, фазовым переходом в образце. Авторы [115] предположили, что наиболее вероятной причиной фазового перехода является замерзание воды. Позже это предположение было подкреплено

результатами ДСК исследований [116] где, начиная с температур ~ 253 К, отмечен эндотермический пик в образцах Нафион, имеющих сопоставимое содержание воды. Температура фазового перехода зависит от содержания воды в мембране: чем ниже содержание воды, тем меньше поры и ниже температура «замерзания». Таким образом, снижение точки замерзания объясняется тем, что в процессе кристаллизации вода находится в различном ограниченном состоянии (confined water). При низких температурах энергия активации проводимости практически одинакова для всех исследованных систем, и перенос протонов, вероятно, происходит по механизму Гротгуса. При температурах выше 260 К проводимость и ее энергия активации значительно зависят от содержания воды в мембране, на которое оказывает влияние предварительная обработка.

В работе [117] сообщается о влиянии отжига на транспортные характеристики мембран. При этом исследовались образцы исходных мембран и образцы, отожженные при температуре 130°C в условиях 0% и 100% влажности. Измерения проводились на мембранах Нафион N105 с эквивалентным весом $\text{EW}=1000\text{г/моль}$ и Нафион N115, где эквивалентный вес составляет $\text{EW}=1100\text{г/моль}$ (рисунок 22).

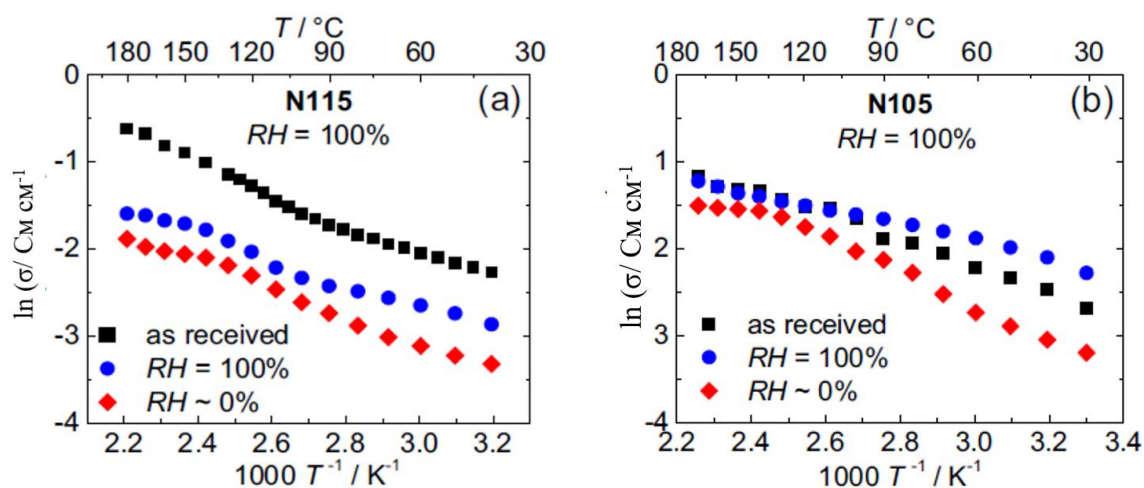


Рисунок 22 — Температурная зависимость протонной проводимости N115 (а) при $\text{RH} = 100\%$ для и N105 (б), предварительно отожженных во влажных и сухих средах [117]

На рисунке 22, показаны данные протонной проводимости для образцов N115, измеренные при относительной влажности $RH = 100\%$ (а) и N105, предварительно отоженных при $RH = 0\%$ и 100% (б). По мнению авторов, результаты исследования проводимости при относительной влажности $RH = 100\%$ указывают на термически активированный характер транспорта протонов во всем температурном интервале ($40 < T < 180$ C). Отоженные образцы N115 (рисунок 22 (а)) демонстрируют значительно более низкую протонную проводимость, чем исходный образец. Кроме того, протонная проводимость образца N115, отоженного при относительной влажности $RH = 0\%$, была ниже, чем у образца, отоженного при $RH = 100\%$. Для N105 протонная проводимость отоженных образцов демонстрирует аналогичное поведение, отжиг при $RH = 0\%$ снижает проводимость сильнее, чем отжиг при $RH = 100\%$. Однако проводимость N105 меньше зависит от отжига, чем в образцах N115. Более существенные различия наблюдаются при $T = 100^\circ\text{C}$, где проводимость N105 ниже, чем у образца, отоженного при $RH = 100\%$ (рисунок 22 (б)).

В работе [118] изучалось влияние высокого давления на проводимость мембран Нафийон117 при различной влажности. Изменение давления позволяет определить активационный объем ΔV , связанный с релаксационными процессами миграции протонов. Величина ΔV была рассчитана из наклона линейных изотермических зависимостей $\ln \sigma$ от приложенного давления, согласно уравнению:

$$\Delta V = -kT[d \ln \sigma / dp]_T, \quad (3)$$

где p - приложенное давление. Экспериментальные результаты по барическим зависимостям протонной проводимости представлены на рисунке 23:

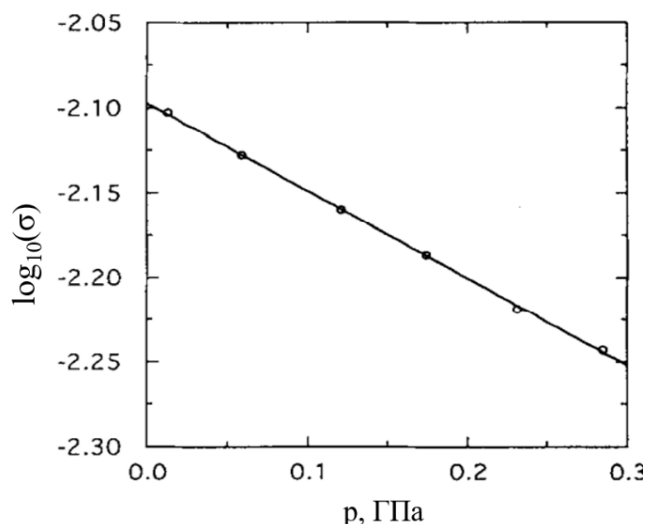


Рисунок 23 — Барическая зависимость протонной проводимости Нафион 117, измеренная при комнатной температуре (около 298 K) [118]

Авторы [118] установили, что при комнатной температуре активационный объем ΔV составляет $2.9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ для образца, кондиционированного при н.у., и $6.9 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ для образца, кондиционированного при относительной влажности 25%.

Зависимость протонной проводимости от длины боковой цепи исследовалась в [119]. Объектами исследования были мембраны Нафион с длинной боковой цепью и высоким эквивалентным весом $\text{EW}=1100 \text{ г/моль}$ и мембраны Hyflon, имеющие короткую боковую цепь и, соответственно, меньший эквивалентный вес $\text{EW}=860 \text{ г/моль}$, результаты представлены на рисунке 24.

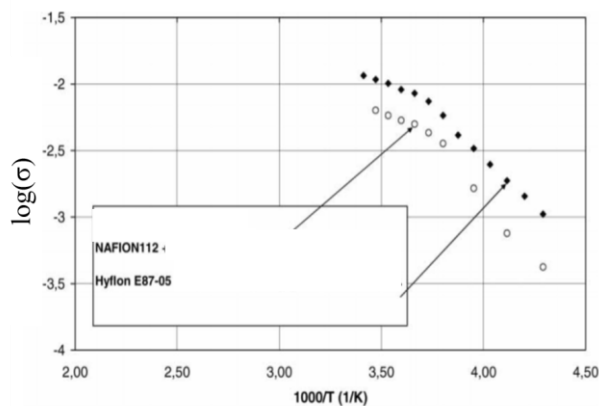


Рисунок 24 — Проводимость мембран Nafion и Hyflon с различным эквивалентным весом в зависимости от температуры. Измерения в МЭБ [119]

Проводимость мембран измеряли в мембранно-электродном блоке (МЭБ) в интервале температур от -40 до 30°C . Из рисунка 24 видно, что *Nuflon* демонстрирует более высокие значения проводимости во всем температурном интервале исследований и на обеих температурных зависимостях проводимости наблюдается изменение наклона для Нафийон и *Nuflon* в области температуры, где предположительно происходит замерзание воды. Эта особенность указывает на изменение энергии активации и изменение механизма переноса протонов.

Более подробно влияние эквивалентного веса мембраны на величину протонной проводимости исследовалось в работе [118]. Исследования проводились на образцах Нафийон 105, 117 и 120 с эквивалентным весом $\text{EW} = 1000\text{г/моль}$, 1100г/моль и 1200г/моль , соответственно. Рисунок 25 демонстрирует зависимость проводимости от содержания воды для мембран с различным эквивалентным весом. Все измерения проводились при комнатной температуре.

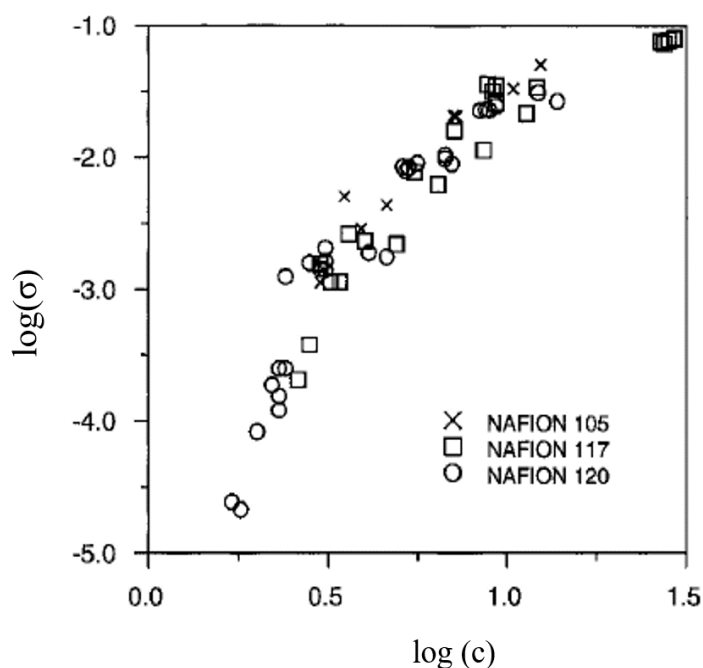


Рисунок 25 — Проводимость в зависимости от содержания воды (%) для различных образцов Нафийон 105, 117 и 120 при комнатной температуре (около 298 K) [118]

Видно, что Нафион 105 демонстрирует немного более высокую проводимость, чем остальные исследованные мембраны, однако, в целом, величины протонной проводимости образцов с различным эквивалентным весом практически не различаются между собой во всем исследованном интервале весового содержания воды в мембране. Однако в пересчете на λ , проводимость является самой высокой для мембраны Нафион 105 ($EW=1000$ г/моль), и самой низкой для Нафион 120 ($EW=1200$ г/моль). Авторы предполагают, что различия в проводимости связаны с количеством носителей заряда в мембранах. Нафион 105 имеет больше протонов (носителей заряда) на единицу объема, в то время как в Нафион 120 содержится их наименьшее количество. Также рисунок 25 показывает, что с увеличением содержания воды в мембранах имеет место плавное повышение проводимости.

Исследование влияния эквивалентного веса на протонную проводимость в более широком интервале изменений, вплоть до значений $EW=580$ г/моль, было выполнено в [120]. На Рисунке 26 показаны зависимости протонной проводимости от эквивалентного веса, при пяти различных значениях относительной влажности.

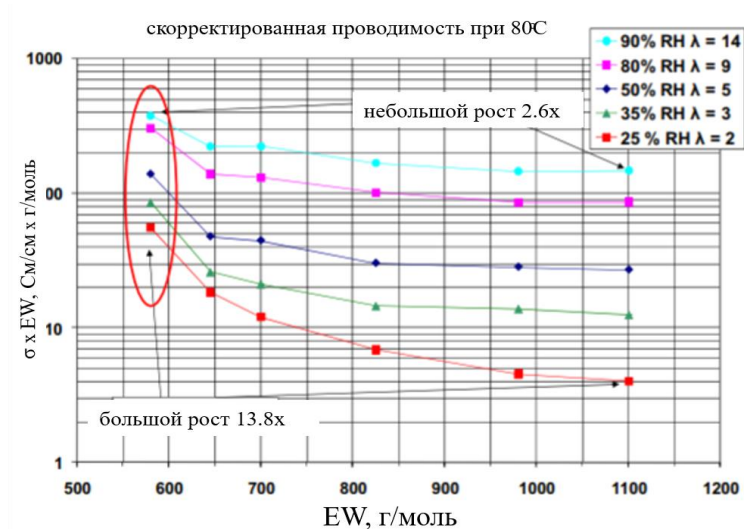


Рисунок 26 — Скорректированная проводимость в зависимости от эквивалентного веса при различной относительной влажности [120]

Найдено, что во всем диапазоне изменения влажности полимеры с низким эквивалентным весом EW имеют более высокую проводимость, причем разница в величинах проводимости резко возрастает при значениях эквивалентного веса ниже $EW \leq 700$ г/моль и эта разница наиболее существенна при низкой относительной влажности. Для полимеров с более низким эквивалентным весом уменьшение проводимости с уменьшением относительной влажности существенно меньше, чем наблюдаемое для стандартных мембран с $EW \sim 1000$ г/моль.

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные данные однозначно свидетельствуют, что проводимость мембран увеличивается с повышением температуры и уменьшением эквивалентного веса. В частности, при меньших значениях EW проводимость резко возрастает при низкой относительной влажности образца (рисунок 27).

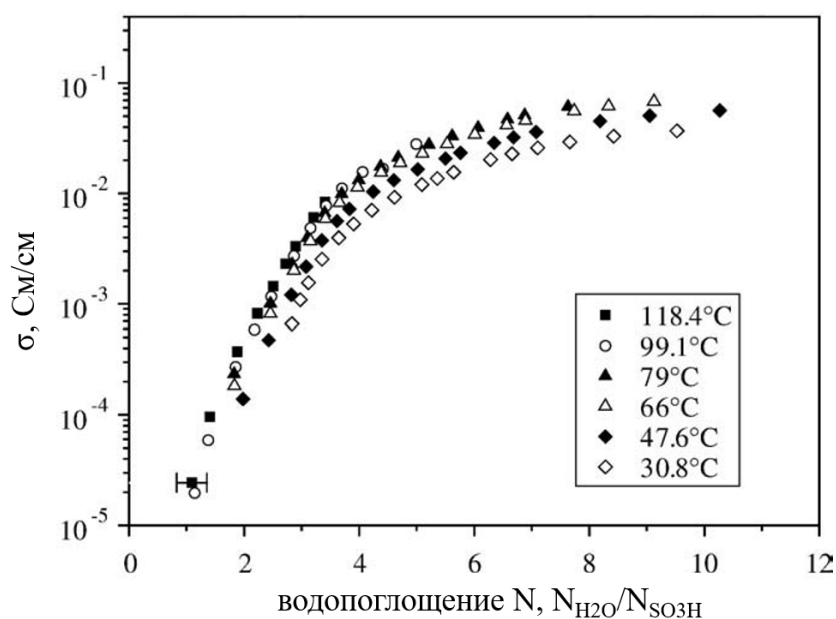


Рисунок 27 — Зависимость протонной проводимости от влагосодержания в мембране Нафийон 117 [121]

Авторы [121] также отметили сильную зависимость проводимости от влагоудержания (λ) мембраны. При изменении λ в пределах 1-11 проводимость возрастает на несколько порядков с $\sim 10^{-5}$ См/см до $\sim 10^{-1}$ См/см (Рисунок 27).

Протонная проводимость различных перфторированных сульфополимерных мембран измерялась, обсуждалась и моделировалась более чем в 200 работах [см. работы [115,118,121,135] и приведенные в них ссылки. Обычно протонная проводимость измеряется методами импедансной спектроскопии, диэлектрической спектроскопии, в электрохимических ячейках, или (косвенно) из диффузометрии. Транспорт ионов в мембранах зависит не только от водосодержания, а также определяется природой этой воды, ее взаимодействием с SO_3 группами, боковой цепью (ее длиной и гидрофильностью), зависит от метода производства мембраны. Таким образом, протонная проводимость включает в себя множество последовательных и взаимосвязанных процессов, начиная с диссоциации протона и образования ионной пары на молекулярном уровне, протонным транспортом через гидратированные домены на наноуровне и переносом на большие расстояния по сетке водородных связей в мезомасштабах, где извилистость каналов накладывает ограничения на транспорт влияет на общую макроскопическую проводимость.

Следует отметить, что термообработка образца также влияет на проводимость, изменяя способность поглощения воды. Если отжиг или предварительная сушка имеют тенденцию уменьшать поглощение и проводимость мембраны, то предварительное кипячение усиливает эти свойства. Поэтому важным является корректная процедура кондиционирования (сушка, очистка, гидратация) мембраны, позволяющая убирать побочные факторы, влияющие на транспорт. Используемый в данной диссертационной работе протокол кондиционирования детально описан в Главе 2, п.2.1.3.

1.6 Механизмы протонного транспорта в материалах типа Нафион

Протонная проводимость и диффузия молекул воды являются важнейшими параметрами производительности ВВТЭ, так как они напрямую влияют на выходную мощность. Протонная проводимость мембран определяет омические потери, а диффузия молекул воды – водный баланс мембраны в процессе работы топливного элемента. Современные модели протонного транспорта в перфторированных полимерах типа Нафион основаны на структурной морфологии этих материалов, где ключевым моментом является состояние воды, ограниченной в наноканалах. Поскольку вода находится в ограниченном состоянии, ее структура и транспортные свойства кардинально отличаются от аналогичных свойств объемной воды [122–127]. В центре канала вода по своим свойствам более близка к объемной воде, однако, молекулы воды, находящиеся вблизи стенок канала сильно связаны с ионными SO_3^{2-} группами. Изменение влажности меняет соотношение между водой в центре каналов и пристеночной водой. Этот фактор, а также температура, существенно влияют на транспортные характеристики мембраны.

Считается, что сульфокислотные группы, находящиеся на концах боковых цепей перфторированных полимеров типа Нафион, становятся гидратированными и отдают (инжектируют) протоны объемной воде. Степень диссоциации протонов зависит главным образом от содержания воды в мембране. В работе [128] предположили, что диссоциация протона происходит при соотношении молекул воды к сульфокислотным группам ($\lambda = \text{H}_2\text{O}/\text{SO}_3^{2-}$) равном $\lambda = 3$ и что полная диссоциация не происходит до $\lambda = 6$. Однако расчеты [129] свидетельствуют, что минимальное количество молекул воды, необходимое для полной диссоциации протонов в Нафион, может быть уже при $\lambda = 1$, в зависимости от близости привязанных групп сульфоновой кислоты.

Согласно современным представлениям, транспорт протонов в Нафион может осуществляться посредством:

- (i) прыжкового механизма миграции протона H^+ в слое около 1 нм вблизи стенок канала при низкой активности (содержании) воды [128,130];
- (ii) через «эстафетный» механизм Гротгуса (Grotthuss), являющийся преобладающим механизмом транспорта протонов в центральной области канала [131,132];
- (iii) через спутниковый механизм (vehicle mechanism), когда протон «садится» на молекулу воды, образуя гидроксильный ион H_3O^+ , который диффундирует аналогично диффузии молекул воды [133,134].

Для поверхностного, прыжкового механизма предполагается, что протоны "перескакивают" между группами сульфоновой кислоты вдоль поверхности канала или поры.

Спутниковый механизм миграции гидроксильного иона H_3O^+ реализуется в объемной части воды наряду с механизмом Гротгуса, но дает существенно меньший вклад в полную проводимость.

Механизм Гротгуса описывает структурированную диффузию, где протоны переносятся по сетке водородных связей с последующей переориентацией молекул воды. Подробное описание механизма Гротгуса было дано в [135] и включает себя перенос протона между двумя ассоциативными комплексами. Предполагается, что в силу высокой поляризующей способности протона, в воде образуются различные ассоциаты, среди которых состояния $H_5O_2^+$, или ион Цунделя (Zundel), и $H_9O_4^+$, или ион Эйгена (Eigen), являются наиболее устойчивыми. Эти две стабильные формы гидратированных протонов показаны на рисунке 28.

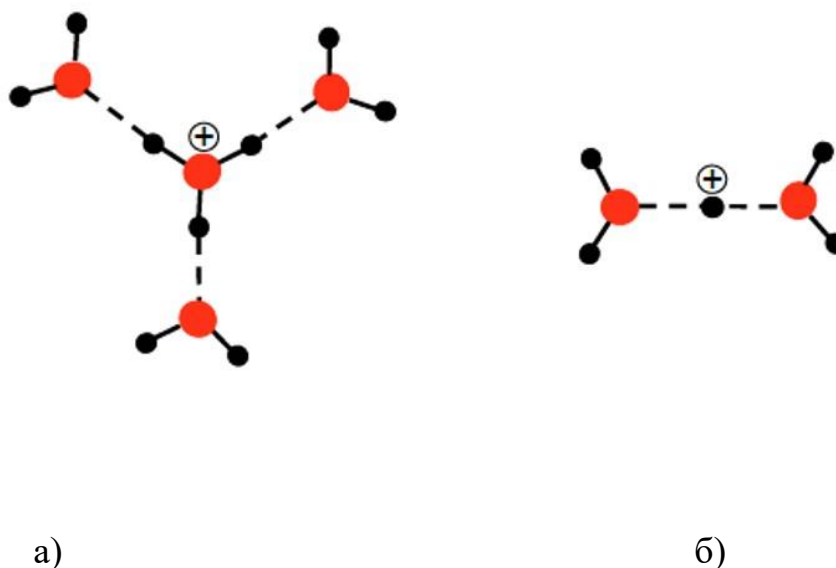


Рисунок 28 — Конфигурация ионов Эйгена (а) и Цунделя (справа). Красным показаны ионы кислорода, черным-протоны

Расчеты показывают, что длина водородной связи (т. е. расстояние О-О для избыточного протона) для иона Цунделя составляет ≈ 2.5 А, и она значительно короче, чем средняя длина водородной связи в объемной воде (≈ 2.8 А), тогда как длина водородных связей для ионов Эйгена ≈ 2.6 А [135]. Условно водородные связи можно разделить на длинные (2.8-3.3 А), средние (2.6-2.8 А) и короткие (2.3-2.6 А). Для длинных и средних водородных связей потенциальный рельеф имеет два минимума с величиной барьера между минимумами в интервале 0.2-2 эВ, тогда как для коротких водородных связей величина барьера не превышает 0.2 эВ либо вообще отсутствует при длинах меньших 2.45 А.

Протонный транспорт происходит за счет преобразования ассоциатов между ионами Эйгена и Цунделя. Как показано на рисунке 29, преобразование между этими ионами сопровождается разрывом водородной связи во второй сольватационной оболочке, содержащей избыточный протон с последующей реорганизацией окружающих молекул воды. Это приводит к преобразованию иона Эйгена в ион Цунделя с делокализованным протоном между двумя H_2O молекулами. Ион Цунделя может или вернуться к исходному иону Эйгена, или сформировать новый ион Эйгена, таким образом, завершая один шаг переноса протона по сетке водородных связей. Делокализация протона между двумя

молекулами воды приводит к симметричному двухминимумному потенциалу для иона Цунделя. В случае иона Эйгена, где H_3O^+ ион связан с тремя соседними молекулами воды (рисунок 28), потенциал водородной связи является асимметричным (рисунок 29). Более короткие водородные связи избыточного протона в ионе Цунделя обеспечивают почти безбарьерный перенос протонов между молекулами воды. При одном перескоке смещение протона составляет всего около 0.4 Å, но центр заряда всего ионного комплекса смещается примерно на 2.5 Å. Низкая энергия активации переноса протона объясняется тем, что такой механизм переноса, включающий в себя молекулярную переориентацию и смещение протонов в водородных связях, является сильно связанными и происходит в различных частях структуры.

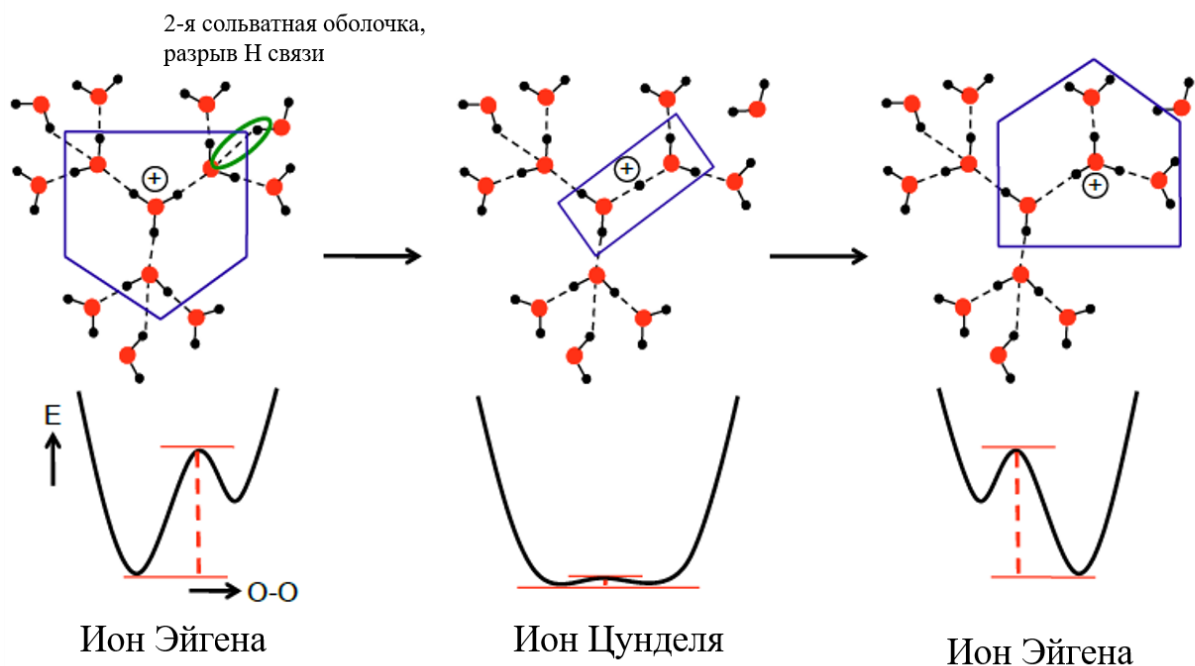


Рисунок 29— Механизм протонного транспорта в воде

На рисунке 29 голубыми пятиугольниками отмечены ионы Эйгена, а прямоугольником-ион Цунделя. Внизу показаны потенциальные профили соответствующих процессов переноса протона.

Считается, что быстрое преобразование между ионами Цунделя и Эйгена является причиной быстрого протонного транспорта в мембране. Хотя существует и ряд других возможных ассоциатов с избыточным протоном, считается, что ассоциаты $H_5O_2^+$ (Цунделя ион) и $H_9O_4^+$ (ион Эйгена) являются основными и времена флуктуации между этими состояниями составляют $\sim 10^{-13}$ сек. С другой стороны, процессы, связанные с переходами между двумя ионами Цунделя, являются на порядок более медленными ($\sim 10^{-12}$ сек) [128].

Несмотря на широкую распространенность этой феноменологической модели, она является малопродуктивной для понимания физических причин аномального транспорта протонов в ограниченной воде, не позволяет построить аналитическую модель механизма протонного переноса по сетке водородных связей и прогнозировать влияние примесей на протонный транспорт.

С другой стороны, аналитическая модель протонного транспорта во льду, созданная Жаккаром (Jaccard) и основанная на правилах льда, позволяет корректно описать транспортные (протонную проводимость, частотную зависимость проводимости, диффузию) и диэлектрические (статическое и высокочастотное значения диэлектрической проницаемости, Дебаевскую релаксацию) свойства льда [136–141], где реализуется статическая сетка водородных связей. Согласно этой теории, различные физические свойства льда могут быть рассчитаны на языке квазичастиц-протонных точечных дефектов H_3O^+, OH^-, D, L , так называемых ионных дефектов и дефектов связей.

На рисунке 30 изображен процесс рождения двух ионных дефектов H_3O^+, OH^- . При образовании дефектов сначала протон совершает прыжок вдоль связи и образуется пара заряженных дефектов на минимально возможном расстоянии, затем последующими прыжками протонов вдоль связей положительный и отрицательный дефект могут быть удалены на достаточно большое расстояние при котором их кулоновским взаимодействием можно пренебречь. Важно отметить, что ионные дефекты рождаются всегда парами, и что

они всегда связаны струной одинаково упорядоченных водородных связей, показанных на этом рисунке стрелками.

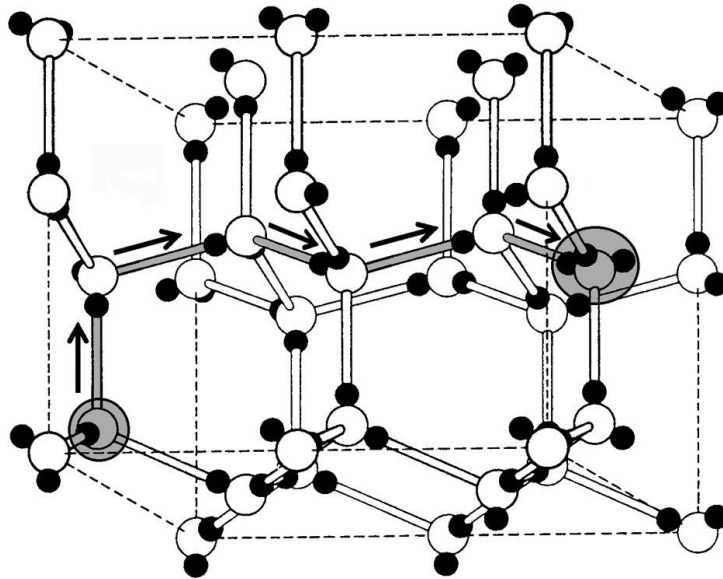


Рисунок 30 — Процесс образования и миграции ионных дефектов. Стрелками показаны последовательные прыжки протонов. Слева OH^- - дефект или ион кислорода с одним протоном, справа H_3O^+ - дефект или ион кислорода с тремя протонами

На рисунке 31 изображен процесс рождения пары D, L - дефектов, то есть водородных связей с двумя и нулем протонов, соответственно [138–141]. Эти дефекты называют дефектами связей, ориентационными дефектами или дефектами Бьеррума.

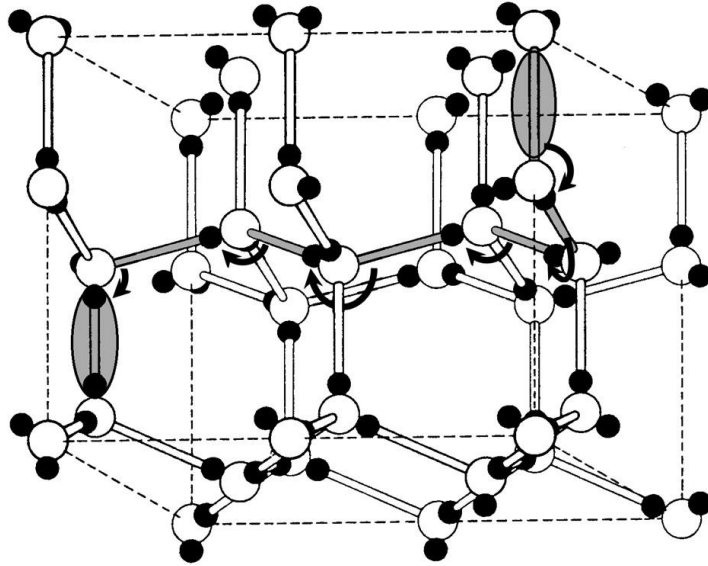


Рисунок 31 — Процесс образования и миграции дефектов связей. Стрелками показаны последовательные прыжки протонов со связи на связь. Слева - L дефект или связь без протонов, справа - D дефект или связь с двумя протонами [140]

Как видно из рисунка 31, дефекты связей также рождаются парами, несут электрический заряд, и также соединены струной из одинаково ориентированных водородных связей вдоль пути разделения.

Основными уравнениями теории Жаккара, описывающими электрические свойства льда, являются:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial t} = \sum_{k=1}^4 \eta_k \mathbf{j}_k \quad (4)$$

$$\mathbf{j}_k = \frac{\sigma_k}{e_k^2} [e_k \mathbf{E} - \eta_k \Phi \Omega] \quad (5)$$

Уравнение (4) является уравнением для конфигурационного вектора Ω , который характеризует упорядоченность (или поляризацию) водородных связей, возникающую при движении дефектов, и показанную на рисунке 31. В этом уравнении индекс $k=1,2,3,4$ нумерует H_3O^+, OH^-, D, L дефекты соответственно, $\eta_k = +1, -1, -1, +1$ - есть коэффициенты, которые характеризуют способ поляризации водородных связей (рисунки 30,31), и $\mathbf{j}_k$ - есть плотность потоков дефектов. Уравнения (4,5) являются уравнениями линейной теории отклика и описывают

потоки, возникающие под действием электрического поля E и конфигурационного вектора Ω , e_k, σ_k -эффективные заряды и парциальные проводимости дефектов, наконец фактор $\Phi = 8kTr_{00}/\sqrt{3}$ определяет величину энтропийной силы, действующей на дефект, рассчитан в работе [141].

Уравнения (4,5) приводят к Дебаевской зависимости проводимости от частоты, которая может быть записана в виде:

$$\sigma(\omega) = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 - \frac{\Phi \tau [(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1 - (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3]^2}{1 - i\omega\tau} \quad (6)$$

$$\tau^{-1} = \Phi [(\sigma_1 + \sigma_2)/e_1^2 + (\sigma_3 + \sigma_4)/e_3^2] \quad (7)$$

где τ - время Дебаевской релаксации. В обычном льде выполняется $\sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_3 + \sigma_4$, и нетрудно получить для статической высокочастотной проводимости и для времени релаксации следующие выражения:

$$\sigma(0) = \frac{e^2}{e_1^2} (\sigma_1 + \sigma_2), \quad \sigma(\infty) = \sigma_3 + \sigma_4, \quad \tau^{-1} = \frac{\Phi}{e_3^2} (\sigma_3 + \sigma_4) \quad (8)$$

Видно, что статическая проводимость определяется неосновными носителями, высокочастотная проводимость и время релаксации - основными носителями заряда. Следует подчеркнуть, что этот вывод получен для указанного выше соотношения парциальных проводимостей. В общем же случае следует использовать формулы (6,7). Полученный результат имеет следующий физический смысл. При приложении электрического поля основные носители переносят основной ток и поляризуют связи, что приводит к прекращению тока основных носителей (второй носитель того же знака по пройденному пути повторно не может пройти). В этом поляризованном состоянии возможен только более слабый транспортный ток неосновных носителей. Лед, таким образом содержит и поляризацию, и проводимость, то есть одновременно является и диэлектриком, и проводником.

Дефекты или классические квазичастицы играют важную роль не только в электрических свойствах льда. В работах [139,140] было показано, что в протонной подсистеме льда при повышении температуры возможен фазовый переход в новое состояние с концентрациями дефектов на много порядков превышающими концентрации носителей тока во льду. При этом относительная концентрация дефектов связей, которые фактически являются разрушенными водородными связями, сразу после перехода достигает значений порядка 10%. Резкий рост концентрации разрушенных водородных связей приводит к быстрому росту кислородных вакансий, и к росту их подвижностей.

Экспериментальные исследования свидетельствуют, что локальная структура вокруг любой молекулы воды имеет тенденцию быть тетраэдрической [142–144]. Рентгеновская дифракция дает четкое описание радиальной функции распределения атомов кислорода, согласно которой, ближайшие соседи имеют окружение, подобное тетраэдрическому окружению H_2O молекул во льду. Есть доказательства сохранения еще более крупных ледовых структур в воде [144–146]. Это позволяет перенести на жидкую фазу теорию, развитую Жаккаром для описания электрических свойств льда.

1.7 Водородно-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной

Энергетическая стабильность является одной из ключевых задач, стоящих перед человечеством. Значительная часть энергии обеспечивается за счет ископаемого топлива, получаемого из ограниченных запасов, что, очевидно, не может сохраняться в долгосрочной перспективе. Из-за увеличения мирового спроса на энергию, а также воздействия парниковых газов на окружающую среду топливные элементы (ТЭ) рассматриваются как эффективная альтернатива двигателям внутреннего сгорания для транспортной промышленности с низким уровнем выбросов.

Топливный элемент (ТЭ) — это устройство, которое с высокой эффективностью напрямую преобразует химическую энергию в электрическую [30,31]. Кроме того, ТЭ генерирует энергию непрерывно в процессе подачи реагентов, в то время как в случае обычных батарей, например, литий-ионных, общее количество произведенной электрической энергии определяется количеством реагента, запасенного устройством. Принцип работы ТЭ был открыт британским физиком Уильямом Гроувом в 1839 г. В настоящее время такие генераторы энергии используются во многих приложениях для мобильной, стационарной и резервной энергетики.

Электрохимические генераторы энергии на основе протонообменных мембран, также известные как водородно-воздушные топливные элементы (ВВТЭ), представляют большой интерес в качестве альтернативных источников экологически чистой энергии (зеленая энергетика), преимуществами которых являются высокая эффективность и минимизация загрязнения окружающей среды. Среди конкурирующих технологий топливные элементы с полимерным электролитом являются наиболее коммерчески привлекательными, благодаря быстрому запуску и эксплуатации при комнатной температуре. Другое преимущество состоит в том, что электролит, будучи твердым материалом, упрощает герметизацию анодных и катодных пространств, что позволяет создать полностью автоматизированный цикл технологического производства как отдельных мембранно-электродных блоков (единичный топливный элемент-МЭБ), так и стеков различной мощности (собранные последовательно МЭБ с биполярными пластинами и разъемами для подвода газов) [32,33]. Основной проблемой для широкомасштабной коммерциализации ВВТЭ является снижение стоимости этих систем, которая в большой степени обусловлена ценой полимерных мембран и катализаторов на основе благородных металлов (в основном платины). В настоящее время в Европе реализуется международный проект INSPIRE [34], направленный на разработку более дешевых компонентов и совершенствования технологии производства ВВТЭ в планах которого трехкратное снижение стоимости электроэнергии (с 20 евро в настоящее время, до 6-7 евро к 2024 году),

производимой такими электрохимическими генераторами. Это безусловно делает ВВТЭ более конкурентоспособными на рынке энергетических услуг. Основные компоненты единичного топливного элемента ВВТЭ или МЭБ, использующего в качестве топлива чистый водород (H_2) и в качестве окислителя –воздух, показаны на рисунке 32. МЭБ состоит из анода, катода и электролита (протонообменная мембрана). В процессе работы увлажненный водород подается в анодное пространство, где на платиновом катализаторе происходит реакция (увлажнение улучшает кинетику такой реакции)



Электроны протекают через внешнюю цепь, совершая полезную работу, а протоны мигрируют через полимерную мембрану и реагируют с окислителем (то есть кислородом, содержащемся в воздухе) на катоде, где единственными продуктами реакции являются вода и небольшое количество тепла:



В ВВТЭ полимерный электролит действует как протонная транспортная среда и газоразделитель.

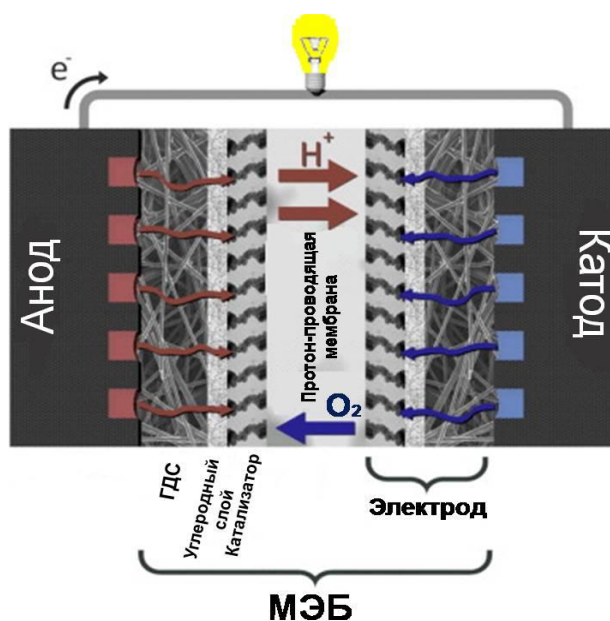


Рисунок 32— Схема единичного топливного элемента

К протонпроводящим полимерным мембранам выдвигается ряд требований. Помимо того, что мембраны предотвращают смешивание топлива и окислителя, они должны обладать высокой ионной проводимостью и малой электронной компонентой проводимости, быть стабильными в окислительных и восстановительных средах, преобладающих во время работы ВВТЭ, при этом быть механически и электрически устойчивыми, чтобы выдерживать режимы запуска и выключения.

В первых ВВТЭ в качестве электролита использовались мембраны, состоящие из сульфонированной фенольной смолы или сульфонированного сшитого полистирольного электролита. Сегодня в большинстве коммерческих систем используется иономер перфторсульфоновой кислоты. Более высокая стабильность связи C-F по сравнению с углерод-водородными связями обеспечивает высокую устойчивость к сильноокислым или окисляющим средам. В течение последних нескольких десятилетий мембраны Нафийон, коммерциализированные компанией Дюпон в 1960гг. являются эталонными иономерными мембранами для низкотемпературных ВВТЭ [35-37].

Заключение к Главе 1

Протонпроводящие перфторированные сульфополимерные мембраны изучаются уже более 60-ти лет. Из представленных литературных данных в этой главе становится ясно, что разными группами ученых достигнут значительный прогресс в областях получения, химической модификации, исследования адсорбции воды и протонного транспорта, также предложено множество морфологических моделей, описывающих структуру перфторированных сульфополимеров. Однако, в большинстве исследований объектами являются мембраны Нафион (DuPont), при этом нами не было найдено ни одной работы по исследованию транспортных свойств полимерных мембран, произведенных компаниями Fumatech и Cantian. Но даже по Нафион, на сегодняшний день имеется большой разброс данных и все еще нет четкого понимания процессов самодиффузии воды в сульфополимерах, особенно это касается температур ниже точки замерзания воды. Отметим отсутствие аналитических моделей протонного транспорта в Нафион и вообще в мезопористых средах, объясняющих особенности миграции протонов и молекул воды, находящихся в ограниченном состоянии. Кроме того, не проводились работы по исследованию изотопического замещения на коэффициент самодиффузии, которые способствуют более глубокому анализу микроскопических параметров миграции протонов в этих полимерах.

Глава 2. Экспериментальные методы и образцы

2.1 Изготовление иономера и синтез мембран. Методика подготовки мембран к экспериментам

2.1.1 Изготовление иономера

Раствор отечественного иономера, который является аналогом полимерных материалов типа Aquivion (Аквион), впервые был синтезирован в работе [147]. Способ получения иономеров — прекурсоров мембран, представляющих собой перфторированные сополимеры с укороченными боковыми цепями, содержащие сульфонилфторидные группы заключался в эмульсионной сополимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) C_2F_4 и 2- фторсульфонилперфторэтилвинилового эфира (ПФЭВЭ) $FSO_2CF_2CF_2OCF=CF_2$ в водной микроэмульсии 2- фторсульфонилперфторэтилвинилового эфира (ПФЭВЭ) с использованием модифицирующего компонента — перфторированного углеводорода C_6-C_{10} . Модифицирующая добавка применялась для регулирования молекулярных характеристик и получения оптимального состава синтезируемых материалов. Микроэмульсия создавалась методом ультразвукового диспергирования в присутствии эмульгатора — перфторнонаата аммония $C_9H_{21}NO_2$. Процесс сополимеризации проводился при температуре 40-50°C.

2.1.2 Получение мембран

Для создания мембран использовалась установка, разработанная в ООО «ИнЭнерджи». Принцип работы данного устройства заключается в протягивании поверхности несущей мембрану под бункером, в который загружен иономерный раствор. При этом бункер обладал фиксируемой высотой зазора, что позволяло контролировать толщину наносимого раствора и, следовательно, толщину получаемой мембраны. Поливы производились из раствора иономера в H^+

форме с диметилацетамидом в качестве растворителя. Толщина образцов составляла 40-50 мкм. Отжиг мембран происходил непосредственно в установке: 1 час - 90°C, 3 часа - 120°C, 1 час - 150°C. После изготовления образцы подвергались химической очистке и протонированию. Готовая мембрана представлена на рисунке 33.



Рисунок 33 — Образец мембраны, полученной полуавтоматическим методом после отжига (слева) и после протонирования и очистки в H_2O_2 (справа)

Химическая очистка. С целью очистки от органических соединений, образцы подвергались химической обработке. Мембраны в течение 1 часа кипятились в 3% растворе пероксида водорода H_2O_2 , затем 1 час в деионизированной воде для удаления остатков H_2O_2 .

Протонирование. Для повышения транспортных характеристик для всех мембран была проведена процедура протонирования, которая заключалась в кипячении в 0.5М растворе серной кислоты H_2SO_4 . По завершении процесса кондиционирования мембраны кипятились в деионизированной воде дважды по 1 часу для удаления остатков кислоты. Готовые образцы хранились в деионизированной воде.

Измерение кроссовера. Для измерения кроссовера (прохождения молекул водорода сквозь мембрану) использовалось запатентованное нами устройство для экспресс-оценки газопроницаемости протонпроводящей мембраны топливного элемента[148].

Измерение механической прочности. Эксперименты проводились при н.у. с использованием прибора TA Q800 DMA. Изменение нагрузки составляло 0.5 Н/мин., точность измерения геометрических параметров образцов – 0.01 мм, толщины – 0.001 мм. В пределах одного эксперимента проводились измерения характеристик нескольких фрагментов одной и той же мембраны.

2.1.3 Подготовка мембран для измерений методами ЯМР

Подготовку всех мембран для измерения коэффициентов диффузии и времен релаксации проводили идентичным образом. В работе использовались коммерческие мембраны производства Chemours: Нафион 211 (толщина $L=25\text{мкм}$, $EW=1100\text{г/моль}$), Нафион 212 (толщина $L=50\text{мкм}$, $EW=1100\text{г/моль}$), Нафион 117 (толщина $L=183\text{мкм}$, $EW=1100\text{г/моль}$); производства Fumatech BWT GmbH: Fumarem F 950 (толщина $L=50\text{мкм}$, $EW=950\text{г/моль}$), Fumarem FS 930 RFS (толщина $L=30\text{мкм}$, $EW=930\text{г/моль}$); производства Cantian: СТРЕМ-4 (толщина $L=50\text{мкм}$, $EW=1000\text{г/моль}$), мембрана Инион российского производства ООО «ИнЭнерджи». (толщина $L=25\text{ мкм}$, $EW=900\text{ г/моль}$). Образцы мембран были предварительно обработаны в соответствии с протоколом очистки, описанном выше. Затем все образцы подвергались процедуре протонирования. Подготовленные мембраны отжигались при температуре $T=80^\circ\text{C}$ и давлении $P=0.1\text{ бар}$ в течение 20 часов, после выдерживались при температуре $T\ 25^\circ\text{C}$ и давлении $P\ 0.1\text{ бар}$ в течение 20 часов. Наконец, образцы сушились при $T\ 25^\circ\text{C}$ и $P\ 5 \times 10^{-6}\text{ мбар}$ в течение 48 часов.

Для получения требуемого содержания воды, образцы помещались на 14 дней в эксикаторы с контролируемой влажностью, содержащие насыщенный водный раствор соответствующей соли: $\text{MgCl}_2+\text{H}_2\text{O}$ - 33% RH, $\text{NaBr}+\text{H}_2\text{O}$ - 56 %RH, $\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ 78%RH, $\text{KBrO}_3+\text{H}_2\text{O}$ 98%RH.

Образцы для ЯМР исследований помещались в ЯМР-ампулы длиной 15мм и плотно закрывались крышкой. Во избежание изменения влажности, крышки

ампул герметизировались двухфазным эпоксидным клеем. Для контроля влажности образцы взвешивались до и после ЯМР измерений.

2.2 Методика ЯМР диффузометрии в статическом градиенте магнитного поля

Для измерения коэффициентов диффузии протонов широко используется метод ядерного магнитного резонанса в статическом градиенте магнитного поля (ЯМР СГП в иностранной литературе – NMR SFG). Этот метод является неразрушающим, не требует определения концентрации ионов, размера или веса образца. В ЯМР используется тот факт, что ядра с ненулевым спином I , имеют спиновый магнитный момент μ с $m=2I+1$ вырожденными энергетическими состояниями E_m , которые расщепляются во внешнем магнитном поле B_0 (эффект Зеемана). Расщепление зависит от гиромагнитного отношения ядра γ и B_0 :

$$E_m = -\gamma B_0 \hbar m \quad (11)$$

С приведенной постоянной Планка $\hbar$ равновесная заселенность состояний определяется фактором Больцмана. Магнитные моменты прецессируют вокруг оси z с ларморовской частотой $\omega_0 = \gamma B_0$ (используется система отсчета, которая вращается с ω_0) и создают измеримую равновесную намагниченность в направлении z (рисунок 34) [149].

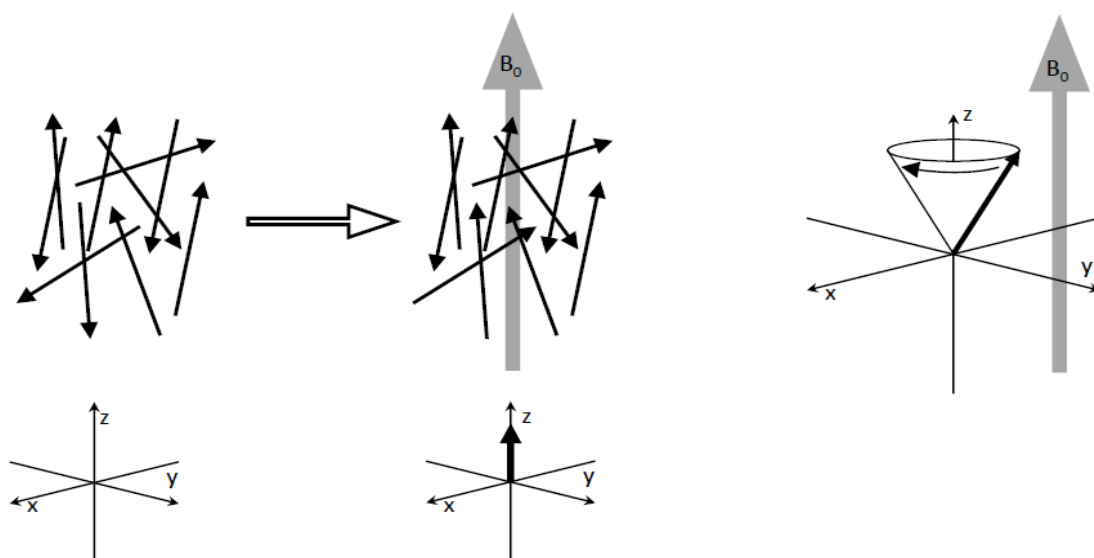


Рисунок 34— Прецессия магнитных моментов

На рисунке 34 показано, что случайно ориентированные отдельные магнитные моменты выравниваются вдоль оси приложенного магнитного поля B_0 (вверху слева), что приводит к намагниченности в том же направлении в равновесии (внизу слева). Намагниченность отдельных ядер прецессирует вокруг оси z с заданной ларморовской частотой (вверху справа). Проекции индивидуальных магнитных моментов в поперечном направлении некоррелированы и усредняются до нуля. Поэтому можно говорить о намагниченности, направленной вдоль оси магнитного поля.

Направление намагниченности меняется с помощью радиочастотных (РЧ) импульсов, поведение намагниченности представлено на рисунке 35. После РЧ импульса намагниченность возвращается в равновесное состояние, причем компоненты, которые находятся параллельно (продольно) и перпендикулярно (поперечно) полю B_0 , подвержены влиянию времени T_1 (время спин-решеточной релаксации) и T_2 (время спин-спиновой релаксации), соответственно. Длительность РЧ импульса определяет угол на который поворачивается намагниченность. Радиочастотный 180° импульс поворачивает намагниченность и время t , которое требуется намагниченности $M(t)_z$ для возврата к равновесному состоянию $M(t)_{eq}$, экспоненциально зависит от времени T_1 (спин-решеточной релаксации):

$$M(t)_z = M(eq)_z (1 - 2e^{\frac{-t}{T_1}}) \quad (12)$$

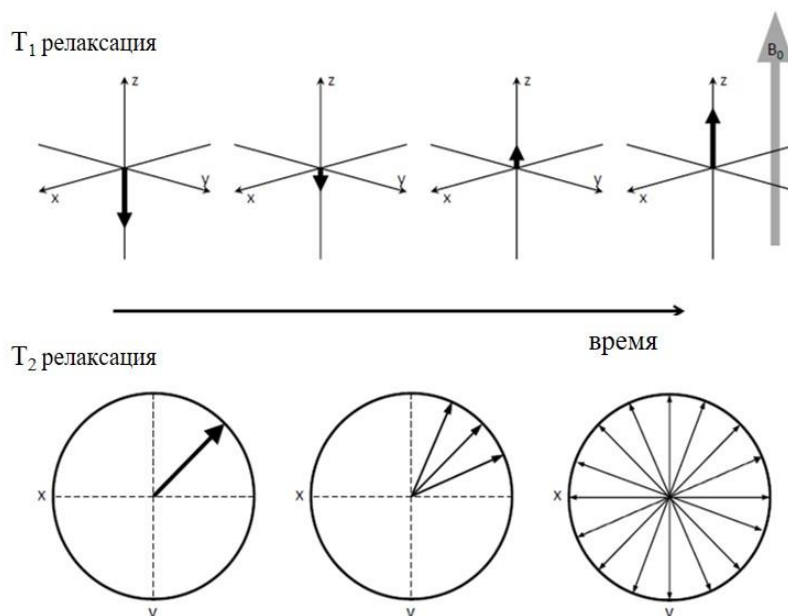


Рисунок 35— Иллюстрация поведения намагниченности в T_1 релаксации после 180° -РЧ импульса, повернувшего намагниченность, и в T_2 спин-спиновой релаксации после 90° -импульса, отклонившего намагниченность в плоскость, перпендикулярную направлению магнитного поля

Применяя градиент магнитного поля g в направлении z в дополнение к B_0 , ларморовская частота спинов ω_{eff} становится функцией их положения на оси z , поскольку эффективная напряженность поля B_{eff} теперь зависит от оси z ($\omega_{\text{eff}} = \gamma B_{\text{eff}}$). Следствием является возможность использования ω_{eff} в качестве инструмента для определения степени отдаления ядер в течение определенного промежутка времени. Преимуществом данного метода является отсутствие необходимости переключать градиент и тем самым возможность измерять диффузию на коротких временах от 0.1 мкс, а также исследовать системы с коротким временем релаксации T_2 . Кроме того, постоянный градиент может значительно превышать обычно используемые импульсные градиенты и тем самым расширять диапазон измерений в область более медленной диффузии.

Прямые измерения диффузии протонов могут быть выполнены с использованием ЯМР в градиенте статического поля (ЯМР СГП) с применением

последовательности импульсов стимулированного эха (STE), представленной на рисунке 36.

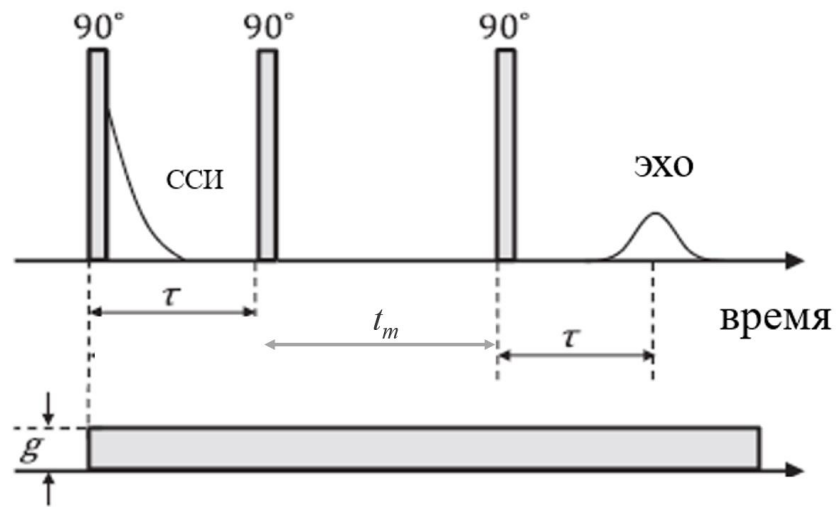


Рисунок 36—Последовательность стимулированного эха (STE)

Этот метод позволяет измерять коэффициенты диффузии в системах с короткими значениями T_2 , характерными для твердых тел. Первый импульс 90° поворачивает намагниченность вниз в плоскость, перпендикулярную магнитному полю B_0 , создавая поперечную ядерную 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. Если ядерная система находится в градиенте магнитного поля g , то наблюдаемая амплитуда эхо-сигнала может быть описана следующей функцией:

$$S(t_m, \tau) = S_0 \exp\left(-(\gamma g)^2 D \left(\frac{2}{3}\tau^3 + \tau^2 t_m\right)\right) \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-\frac{t_m}{T_1}\right) \quad (13)$$

Как видно из уравнения (13) для определения коэффициента диффузии необходимо знать, как времена спин-решеточной, так и спин-спиновой релаксации (T_1 и T_2). Самый простой способ измерить T_2 - это записать сигнал спада свободной индукции после единичного импульса. Однако этот способ может быть осуществим только в том случае, если неоднородность магнитного поля B_0 пренебрежимо мала, что не является общим случаем. В результате чего для измерения времен спин-спиновой релаксации T_2 используется стандартный двухимпульсный эксперимент спинового эха Хана, который схематично изображен на рисунке 37.

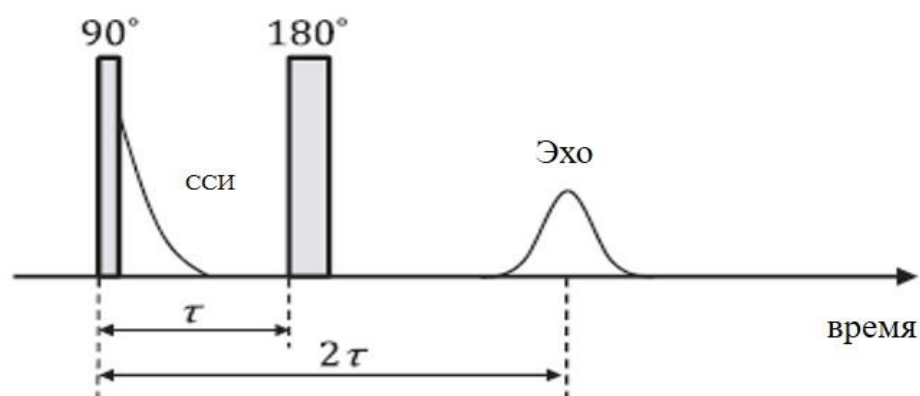


Рисунок 37— Последовательность спинового эха Хана (SE)

Эксперимент представляет собой последовательность из двух импульсов 90° - τ - 180° . Первый 90° импульс поворачивает намагниченность перпендикулярно магнитному полю B_0 , через время τ подается второй 180° импульс. В результате через промежуток времени 2τ возникает эхо-сигнал. Амплитуда эхо-сигнала определяется временем спин-спиновой релаксации T_2 .

В работе исследовались коэффициенты самодиффузии D_{H_2O} в статическом градиенте магнитного поля с применением установки ЯМР, разработанной в

Техническом Университете Дармштадта (Германия). Градиент поля создавался с использованием специально сконструированного магнита с антигельмгольцевским расположением сверхпроводящих катушек, дающих максимальный градиент поля 180 Т/м. Для определения коэффициента самодиффузии использовалось 2 типа импульсных последовательностей: метод стимулированного эха (STE) и метод спинового эха Хана (SE). В измерениях частота ^1H ЯМР составляла 162 МГц, градиент поля 141 Т/м. Длительность 90-градусного импульса 0.5 мкс. Для стимулированного эха (STE) ($90^\circ - \tau - 90^\circ - t_m - 90^\circ - \tau$ —эхо-сигнал) интервал между первыми двумя импульсами τ варьировался в диапазоне от 20 мкс до 1мс, время эволюции системы t_m составляло 0.4с. Время задержки между измерениями 0.3с. Для спинового эха Хана (SE) ($90^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ —эхо-сигнал) τ варьировался в диапазоне от 20 мкс до 2 мс. Время задержки между измерениями составляло 0.3 и 50 мс. Все измерения проводились в интервале температур от 190 до 350 К.

2.3 Методика ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием магнитного поля

Впервые релаксационные эффекты в ЯМР были подробно изложены в [165]. В теории Бломбергена – Пёрселла – Паунда (Bloembergen, Purcell, Pound (BPP)) учитывается влияние теплового движения магнитных ядер на спин-спиновое взаимодействие. Локальное магнитное поле, создаваемое на одном ядре соседними магнитными ядрами или даже электронными магнитными моментами парамагнитных ионов, распространяется в спектре на частоты порядка $1/\tau_c$, где τ_c - время корреляции. Если ядерная ларморовская частота ω намного меньше $1/\tau_c$, то возмущения, вызванные локальным полем, почти усредняются, T_1 становится обратно пропорционально τ_c , а ширина резонансной линии по частоте при этом составляет около $1/T_1$.

Помимо стандартных методик ЯМР релаксометрии, когда T_1 измеряется на одной частоте при варьировании температуры, существует альтернативный

подход. Это измерение частотной зависимости времен спин-решеточной релаксации - ЯМР релаксометрия с быстрым циклированием магнитного поля (ЦП ЯМР, в иностранной литературе Fast Field Cycling NMR) [150–152]. На рисунке 38 показано схематическое представление диапазона динамической чувствительности, охватываемого различными методами ЯМР. Указанные диапазоны относятся к протонному резонансу. Описания методов можно найти в монографиях [153,154].

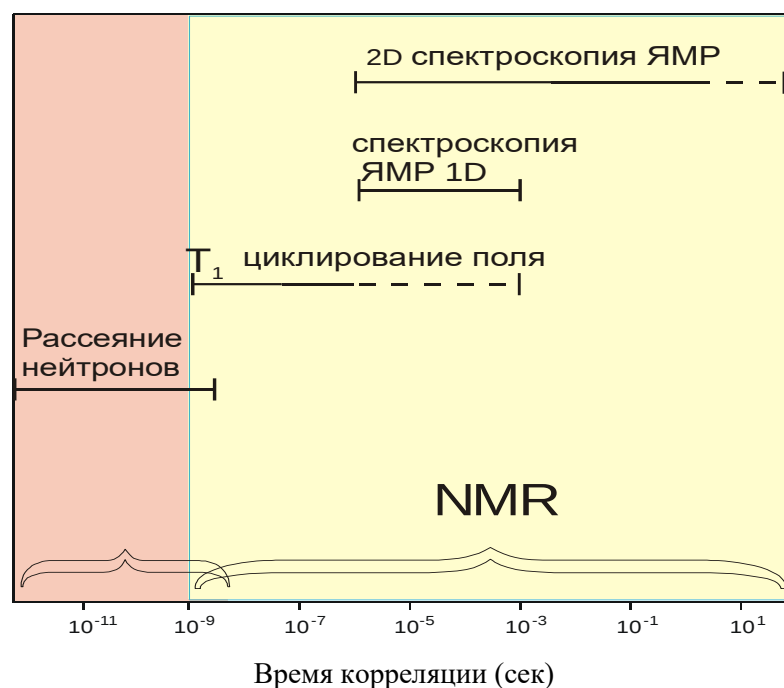


Рисунок 38— Диапазон динамической чувствительности ЯМР

В отличие от обычного ЯМР, в ЦП ЯМР внешнее магнитное поле изменяется во время эксперимента. При этом наблюдается релаксация в широком диапазоне магнитных полей, вплоть до нескольких Гц, с сохранением относительно высокой чувствительности обычного ЯМР и без изменений настроек приемной части спектрометра. Метод позволяет исследовать локальную молекулярную динамику в большом интервале частот. Измерения проводятся до тех пор, пока T_1 не становится короче времени переключения или внешнее поле не становится сопоставимым с внутренними полями в системе. Этот метод применяется для

исследования динамических процессов во многих сложных системах, таких как жидкие кристаллы, биологические системы, полимеры, суперионные проводники и т.д. [155–157]. ЦП ЯМР допускает большое разнообразие приложений: получение подробной информации о спектральной плотности флуктуирующих спиновых взаимодействий, спектроскопии нулевого поля [158], ядерной квадрупольной спектроскопии двойного резонанса [159], ЯКР-визуализации [160,161].

Преимущество анализа частотных зависимостей спин-решеточной релаксации $T_1(\omega)$ заключается в том, что измерение выполняется при фиксированной температуре, в результате чего динамические процессы остаются неизменными в процессе эксперимента. Измеряя времена релаксации в диапазоне частот, отличающемся на несколько порядков, можно исследовать спектральную плотность динамических процессов [162,163]. В частности, могут быть проанализированы неоднородности движения и возможное возникновение нескольких динамических мод. Принцип типичного эксперимента с ЦП представлен на рисунке 39.

Спиновая система изначально поляризована сильным магнитным полем B_0 . Затем, после переключения в предварительно выбранный диапазон поля B_e ($0 < B_e \leq B_0$), спиновая система релаксирует в течение периода эволюции t_e в этом поле с постоянным временем спин-решеточной релаксации $T_1(B_e)$. Для контроля затухания поляризации снова прикладывают сильное магнитное поле, например, B_0 , и поляризацию ядер определяют стандартным методом ЯМР (период обнаружения). Кривая релаксационного спада определяется последовательным изменением времени нахождения системы в поле релаксации. В результате повторения эксперимента на разных уровнях B_e определяется зависимость $T_1(B_e)$ [164].

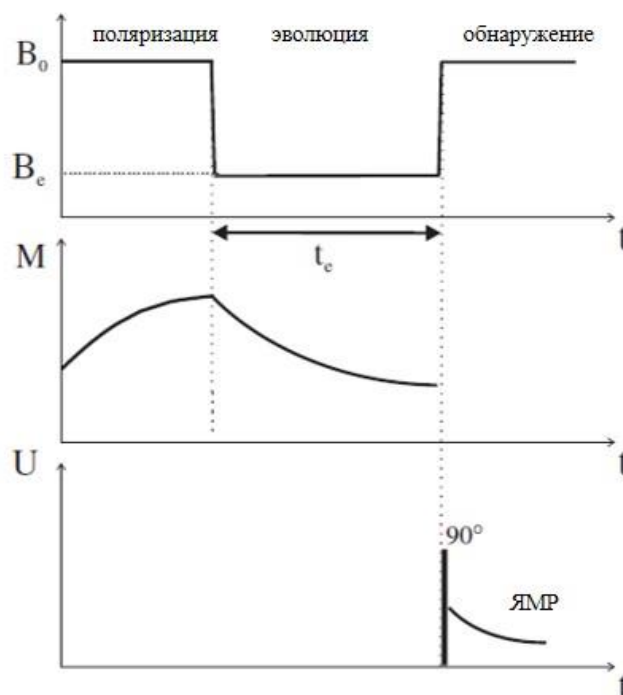


Рисунок 39—Временная диаграмма метода ЦП ЯМР с областями поляризации и обнаружения B_0 , областью эволюции B_e , продольной намагниченностью M и ЯМР сигналом U

Измерение частотной зависимости скорости спин-решеточной релаксации $R_1(\omega) = 1/T_1(\omega)$ стало важным инструментом для изучения динамики молекул в конденсированном состоянии, позволяющим исследовать непосредственно спектральную плотность динамических процессов.

Используемые в настоящее время ЦП ЯМР релаксометры все еще имеют довольно узкий частотный диапазон (10 кГц-30 МГц). Этот лимитирующий фактор можно расширить путем построения master curves (обобщенных кривых) с использованием принципа температурно-частотной суперпозиции [166]. Принцип устанавливает эквивалентность влияния продолжительности воздействия времени и температуры на релаксационные свойства в полимере. Установлено, что с увеличением температуры повышается и подвижность молекул, при этом происходит уменьшение их времен релаксации. В связи с этим длительный релаксационный процесс может быть проведен за относительно короткое время при условии повышения температуры. Таким образом для многих систем

допустимо предположение, что влияния на свойства материалов температуры и временного фактора являются эквивалентными [167]. При использовании принципа суперпозиции возможно осуществление экстраполяции от малых времен релаксации к большим, что может значительно сократить время, затрачиваемое на эксперимент. Экстраполяция заключается в том, что кривые релаксации, полученные во время эксперимента при различных температурах, сдвигаются горизонтальным переносом вдоль оси логарифма времени/частоты на некоторую величину $\lg(\omega_\tau)$ (смысл параметра ω_τ - дается ниже). В результате сдвига получается единая master curve. Например, в случае полимеров описание всех температурных зависимостей транспортных и механических свойств выше температуры стеклования T_g может быть определено всего одной функцией ω_τ , представляющей собой отношение времени релаксации при температуре T к времени релаксации при температуре T_0 , принятой за стандартную.

Для всех полимеров можно выбрать свою температуру T_0 и выразить ω_τ , как функцию разности температур $(T-T_0)$. Кроме того, для большинства аморфных полимеров данная зависимость является подобной и выражается уравнением Вильямса Ландела Ферри:

$$\lg \omega_\tau = - \frac{C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)} \quad (14)$$

где ω_τ - параметр приведения или фактор сдвига, ($C_1 = 17.44$ и $C_2 = 51.6$ – эмпирические константы при $T_0=T_c$). Исходя из уравнения для данного полимера возможно определение релаксации практически любой механической и электрической величины при любой температуре выше его T_g . Применение принципа температурно-временной суперпозиции дает возможность прогнозирования изменения свойств полимера на длительные времена из данных относительно непродолжительного эксперимента.

Master curves могут быть построены в представлении восприимчивости или спектральной плотности данных спин-решеточной релаксации [168]. В результате эффективный частотный диапазон метода расширяется до десяти

порядков, а применяемые коэффициенты сдвига обеспечивают температурную зависимость соответствующего времени корреляции. То есть путем сбора дисперсионных данных релаксации при различных температурах и преобразования их в представление восприимчивости $\chi_{FC}(\omega) \equiv \omega R1$ строится master curve $\chi_{FC}(\omega\tau)$. Здесь τ - некоторая эталонная постоянная времени.

В протонной релаксации преобладает магнитное диполь-дипольное взаимодействие, а скорость релаксации $R1(\omega)$ представляет собой сумму двух вкладов, возникающих путем внутри- и межмолекулярной релаксаций. Внутримолекулярная скорость, $R1_{intra}(\omega)$ вызвана взаимодействиями между протонами, принадлежащими одной и той же молекуле, связи колеблются из-за вращения этой молекулы. Межмолекулярная скорость, $R1_{inter}(\omega)$ связана с взаимодействиями между протонами различных молекул. Здесь подвергаются колебаниям межъядерные расстояния, которые вызваны как поступательной, так и вращательной динамикой.

В релаксации 1H ЯМР в молекулярных системах преобладает магнитное диполь-дипольное взаимодействие. Предполагая общую спиновую температуру, скорость спин-решеточной релаксации 1H , $R1(\omega)$, является суммой двух вкладов:

$$R1(\omega) = R1_{intra}(\omega) + R1_{inter}(\omega) \quad (15)$$

где ларморовская частота определяется как $\omega = \gamma B$, B переменное магнитное поле, а γ гиромагнитное отношение. Как уже отмечалось выше, внутримолекулярная релаксация, $R1_{intra}(\omega)$, вызвана взаимодействиями между протонами, принадлежащими к одной и той же молекуле, и отражает молекулярное вращение или реориентационную динамику сегментов в полимерах. Межмолекулярная релаксация, $R1_{inter}(\omega)$, возникает в результате взаимодействия между протонами различных молекул и обусловлена как относительной поступательной, так и вращательной динамикой. Частотная зависимость скорости релаксации представляет собой линейную комбинацию спектральных плотностей $J(\omega)$. Последнее является преобразованием Фурье вращательной или поступательной корреляционной функции $C(t)$. Для внутримолекулярной

релаксации уравнение BPP связывает скорость релаксации и спектральную плотность:

$$R1_{\text{intra}}(\omega) = K_{\text{intra}}[J_{\text{intra}}(\omega) + 4J_{\text{intra}}(2\omega)] \quad (16)$$

где, K_{intra} – константа внутримолекулярного взаимодействия. Нормализованная спектральная плотность $J_{\text{intra}}(\omega) \equiv J_{\text{rot}}(\omega)$ дана как:

$$\tau_{\text{rot}} \equiv \int_0^{\infty} C_{\text{rot}}(t)dt = J_{\text{rot}}(0) \quad (17)$$

Феноменологически спектральная плотность может быть описана функцией Коул-Дэвидсона (Cole-Davidson (CD)) [169].

Таким образом, существует 2 способа построения master curve. В жидкостях и в полимерах применяется частотно-температурная суперпозиция, где динамическая восприимчивость может быть выражена как $\chi(\omega) = \chi(\omega\tau)$, где τ (T) – характерная временная константа, например, τ_{rot} . Это приводит к возможности построения master curves путем смещения индивидуальных данных восприимчивости $\chi(\omega)$, собранных при различных температурах, исключительно вдоль оси ω до их перекрытия, сохраняя тем самым нормализацию восприимчивости [168].

В данной работе при использовании принципа температурно-частотной суперпозиции подбиралась величина горизонтального сдвига вдоль оси логарифма частоты на некоторую величину $\lg\omega\tau$ и строилась единая master curve.

Измерения проводились с использованием самодельного релаксометра с быстрым циклированием поля, $\omega\tau$, разработанного в Техническом Университете Дармштадта (Германия). Магнитное поле создается в электромагните с низкой индуктивностью, что позволяет достигать малых времен переключения [157]. В измерениях использовалось поле поляризации, соответствующее частоте 1H ЯМР 25 МГц, поле детектирования 31 МГц. Время поляризации выбиралось равным длительности нескольких времен T_1 . Самое короткое время эволюции T_1 составило около 0.01 с, самое длинное 20 с. Используемый диапазон частот релаксации 25 кГц – 25 МГц. Измерения проводились в диапазоне температур от 190 до 300 К. Температура устанавливалась с номинальной точностью 1 К и стабилизировалась

с точностью ± 0.5 К. Как правило, количество накоплений выбиралось так, чтобы соответствовать относительной ошибке в T_1 , составляющей примерно 5% или ниже. Для контроля намагниченности измерялась амплитуда сигнала затухания свободной индукции после 90-градусного импульса. Во всех экспериментах было выявлено, что затухание намагниченности являлось моноэкспоненциальным во всем диапазоне температур.

2.4 Методика создания и исследования мембранно-электродных блоков

Используемая в работе технология создание единичных топливных элементов или как их еще называют, мембранно-электродных блоков (МЭБ), состояла в следующем. На газодиффузионный слой (ГДС) Freudenberg I₂C₈ (Freudenberg FCCT SE&Co KG) методом напыления наносились электрокаталитические чернила. Чернила представляли собой суспензию высокодисперсного платиноуглеродного катализатора (Pt/C) производства ООО «ИнЭнерджи» с добавкой иономера Нафийон, разведенные в растворе ацетона. Загрузка по платине нанесенного электрокатализатора на ГДС для анода и катода составляла 0.4 мг (Pt)/см². Напыление производили на установке Prism BT (Ultrasonic Systems, Inc.). МЭБ изготавливали путем горячего прессования мембраны Нафийон 212 (Chemours) между двумя ГДС с нанесенным на их поверхность электрокаталитическими слоями при температуре 130°C и давлении 80 кг/см² в течение 3 минут.

Исследования электрохимических характеристик МЭБ проводили на испытательном стенде G-60 Test Station (Greenlight Innovation Corp.) при комнатной температуре в условиях различной влажности подаваемых на МЭБ газов (от 0 до 100%). В качестве топлива использовался водород чистотой 99.99%, в качестве окислителя кислород из воздуха. Расход топлива и окислителя подбирался в зависимости от площади рабочей поверхности МЭБ. Электрохимические измерения осуществлялись в ячейке Electrochem

(Electrochem, Inc.). Вольт-амперные (поляризационные) характеристики и импедансные спектры измеряли на потенциостате-гальваностате Elins P-40X с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24M и BioLogic SP-240.

Глава 3. Коэффициенты самодиффузии воды в различных протонообменных мембранах, измеренные методом ЯМР диффузометрии

Исследованию самодиффузии воды в перфторированных сульфополимерных мембранах посвящено значительное число работ (см. Глава 1). Эти исследования в основном проводились методами ЯМР на коммерческих мембранах Нафион 117, получаемых экструзионным способом. Впервые метод ЯМР для определения коэффициента самодиффузии H_2O в Нафион 117 при комнатной температуре и различных величинах содержания воды в мембране, нормированных на эквивалентный вес сульфогрупп в полимере ($\lambda = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3\text{H}}$) был использован в работе [90]. Авторы [90] установили, что коэффициент самодиффузии резко падает при малых значениях $\lambda < 3-4$ и слабо меняется при $\lambda > 5$. Такая зависимость коэффициента диффузии от параметра λ наблюдалась и в более поздних исследованиях как для Нафион 117, так и других типов мембран, однако сами значения коэффициентов диффузии, измеренные в этих работах, сильно различались для одних и тех же значений λ [90,170]. Различия могли быть связаны с методами предварительной подготовки мембран и их насыщения водой, а также с разным методом изготовления мембран: экструзия или полив.

В этой связи представляли интерес исследования коэффициентов диффузии различных мембран, используя идентичную процедуру их кондиционирования (подготовки) и влагонасыщения, которые и были выполнены в данной работе. Коэффициенты диффузии всех образцов исследовались методом ЯМР в статическом градиенте магнитного поля в широком температурном интервале ($\sim 190-360$ К) и величинах влагосодержания $\lambda < 3-4$ и $\lambda > 5-6$. Исследования проводились на следующих мембранах:

Производство компании Кемурс (Chemours):

Нафион 211 (толщина $L=25$ мкм, эквивалентный вес $\text{EW}=1100$ г/моль);

Нафион 212 (толщина $L=50$ мкм, эквивалентный вес $\text{EW}=1100$ г/моль);

Нафийон 117 (толщина $L=183$ мкм, эквивалентный вес $EW=1100$ г/моль);

Производство компании Фуматек (Fumatech BWT GmbH):

Fumarем F 950 (толщина $L=50$ мкм, эквивалентный вес $EW=950$ г/моль);

Fumarем FS 930 RFS (толщина $L=30$ мкм, эквивалентный вес $EW=930$ г/моль);

Производство компании Кантиан (Cantian):

СТРЕМ-4 (толщина $L=50$ мкм, эквивалентный вес $EW=1000$ г/моль);

Производство компании ООО «ИнЭнерджи»:

Инион (Inion) (толщина $L=25$ мкм, эквивалентный вес $EW=900$ г/моль).

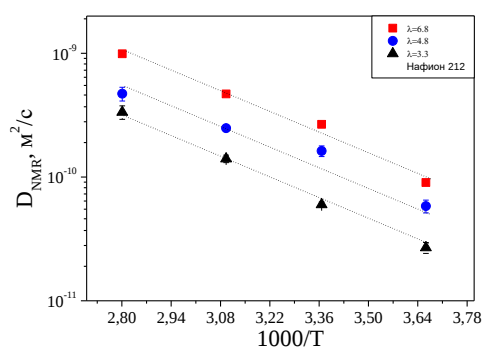
Отметим, что мембраны FS 930 RFS и Инион, в отличие от остальных вышеперечисленных, имеют короткую боковую цепь, следовательно, меньший диаметр транспортных каналов.

В данной главе рассматривались следующие вопросы:

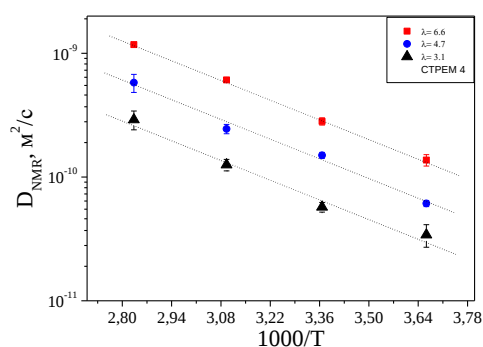
1. В какой степени коэффициент самодиффузии в мембранах в условиях различного влагосодержания и в области рабочих температур топливного элемента (от комнатной и до $\sim 80^{\circ}\text{C}$) зависит от технологии их производства (способ синтеза иономера, полив или экструзия)?
2. Влияет ли толщина мембраны на коэффициент диффузии?
3. Какие особенности коэффициента диффузии имеют мембраны с короткой боковой цепью по сравнению с мембранами с длиной боковой цепью при варьировании в них величины влагосодержания?
4. Как ведут себя коэффициенты диффузии в мембранах, различающихся по своим основным параметрам (длина боковой цепи, эквивалентный вес, толщина, метод производства) при низких температурах (существенно ниже температуры замерзания обычной воды 273 K)?

1) Коэффициент диффузии различных мембран при температурах выше комнатной

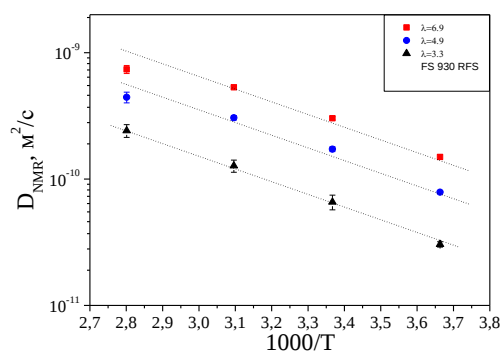
На рисунке 40 показаны температурные зависимости исследованных мембран в температурном интервале 270-360 К и при величинах влагосодержания $\lambda \approx 3, 5, 7$.



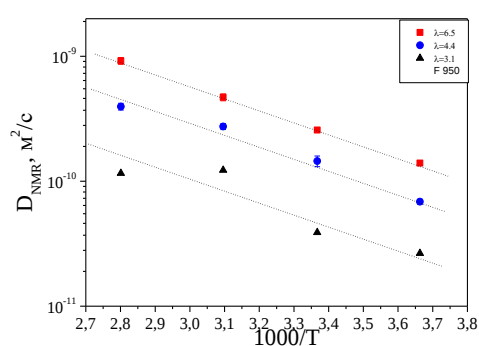
а)



б)



в)



г)

Рисунок 40— Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды D_{NMR} различных коммерческих мембран при величинах влагосодержания $\lambda \approx 3, 5, 7$. а-Нафийон 212; б-СТРЕМ-4; в- FS 930 RFS; г- F 950

Как видно из рисунка 40, все зависимости в аррениусовских координатах ($\ln D - 1/T$) хорошо ложатся на прямую линию и описываются выражением вида (закон Аррениуса):

$$D_{NMR} = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (21)$$

где D_0 - предэкспоненциальный фактор в законе Аррениуса, E_a - энергия активации процесса диффузии, k - постоянная Больцмана.

Важно отметить, что значения коэффициентов диффузии при фиксированной температуре и определенной величине влагосодержания совпадали в пределах экспериментальной ошибки для всех исследованных мембран. Таким образом, из полученных данных выяснилось, что коэффициент диффузии в этом температурном интервале (270-360К), отвечающем области рабочих температур ВВТЭ, не зависит длины боковой цепи, толщины мембраны, эквивалентного веса и технологии производства.

При высоком влагосодержании $\lambda > 6$ величина энергии активации в исследуемом температурном диапазоне составила ~ 0.20 эВ для всех мембран. С уменьшением влагосодержания $\lambda < 3$ наблюдается существенное снижение величины коэффициента диффузии.

2) Влияние толщины мембраны и метода ее получения на коэффициент самодиффузии в широком температурном интервале

Влияние толщины мембраны и способа ее получения (полив, экструзия) на величину коэффициента диффузии исследовалось на примере мембран семейства Нафион. На рисунке 33 приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{NMR} для мембран Нафион 211, Нафион 212, полученных методом полива и различающиеся по толщине (25 и 50 мкм, соответственно) и Нафион 117 (180 мкм), полученной методом экструзии (рисунок 41).

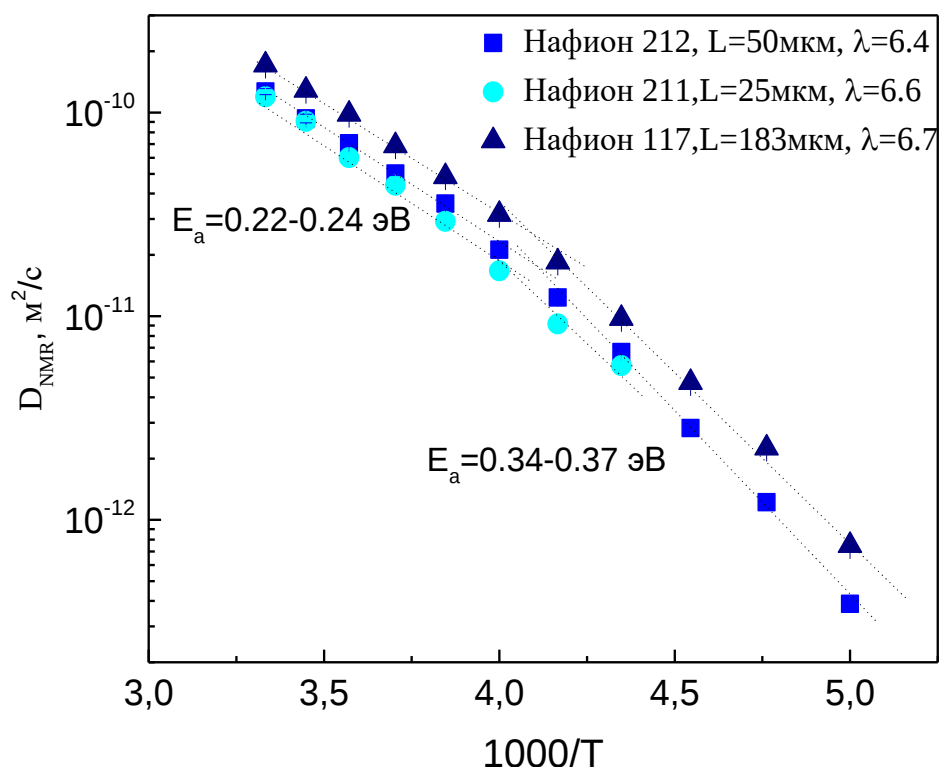


Рисунок 41— Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{NMR} для Нафион 211, Нафион 212 и Нафион 117

Исследования проводились при высокой относительной влажности (98 %), при которой равновесное содержание воды в образцах $\lambda > 5$ (величина влагосодержания зависит от типа мембраны). Из рисунка 41 видно, что коэффициенты самодиффузии воды в мембране Нафион 117 во всем исследованном температурном интервале примерно в 1.5-2 выше коэффициентов самодиффузии поливных мембран. При этом различие в толщинах не оказывает заметного влияния на диффузию, что видно на примере поливных мембран Нафион 211 и Нафион 212. Другой важной особенностью полученных температурных зависимостей является изменение наклона в области $T \approx 240$ К, которое свидетельствует об изменении энергии активации. Важно отметить, что переход между режимами с разной энергией активации плавный, резкого изменения величины коэффициента самодиффузии во всей переходной области не

наблюдается. Энергия активации для интервала температур выше $\sim 240\text{K}$ составила $E_a \approx 0.20-0.22$ эВ, что близко к энергии активации коэффициента самодиффузии в обычной объемной воде $E_a = 0.16-0.17$ эВ [171,172]. В области температур ниже $\sim 240\text{ K}$ энергия активации возрастает в 1.5-2 раза ($E_a \approx 0.34-0.37$ эВ), свидетельствуя об изменении механизма диффузии.

3) Влияние длины боковой цепи на коэффициент самодиффузии при температурах ниже комнатной

На рисунке 42 показаны температурные зависимости коэффициентов самодиффузии D_{NMR} для мембран с длинной и короткой боковыми цепями, исследованные при температурах ниже комнатной. Исследования проводили на мембранах F 950 и FS 930 RFS, имеющих близкий эквивалентный вес (~ 950 г/моль), что позволило исключить возможные различия в D_{NMR} за счет влияния концентрации сульфогрупп (SO_3) и получить образцы с близким влагосодержанием при выдержке в атмосфере с фиксированной влажностью. Для выяснения особенностей диффузии были исследованы образцы с высоким ($\lambda \approx 8$) и низким ($\lambda \approx 2$) содержаниями воды. Как видно из рисунка 42, температурные зависимости D_{NMR} при $\lambda \approx 8$ для мембран с длинной и короткой боковыми цепями совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Значения D_{NMR} для этих мембран при высоком влагосодержании оказались несколько выше, чем для описанных выше мембран семейства Нафион (для одинаковых температур сравнения), однако энергии активации имели близкие значения с данными E_a для Нафион и составили $E_a \approx 0.20-0.22$ эВ для температур выше $\sim 240\text{ K}$ и $E_a \approx 0.37-0.40$ эВ ниже данной температуры. При малых концентрациях воды $\lambda < 3$ коэффициент самодиффузии оказался на порядок ниже, при этом температурное поведение D_{NMR} повторяло ход зависимостей, измеренных для образцов с большим содержанием воды, но описывалось более высокими значениями энергии активации в соответствующих температурных интервалах (Таблица 3).

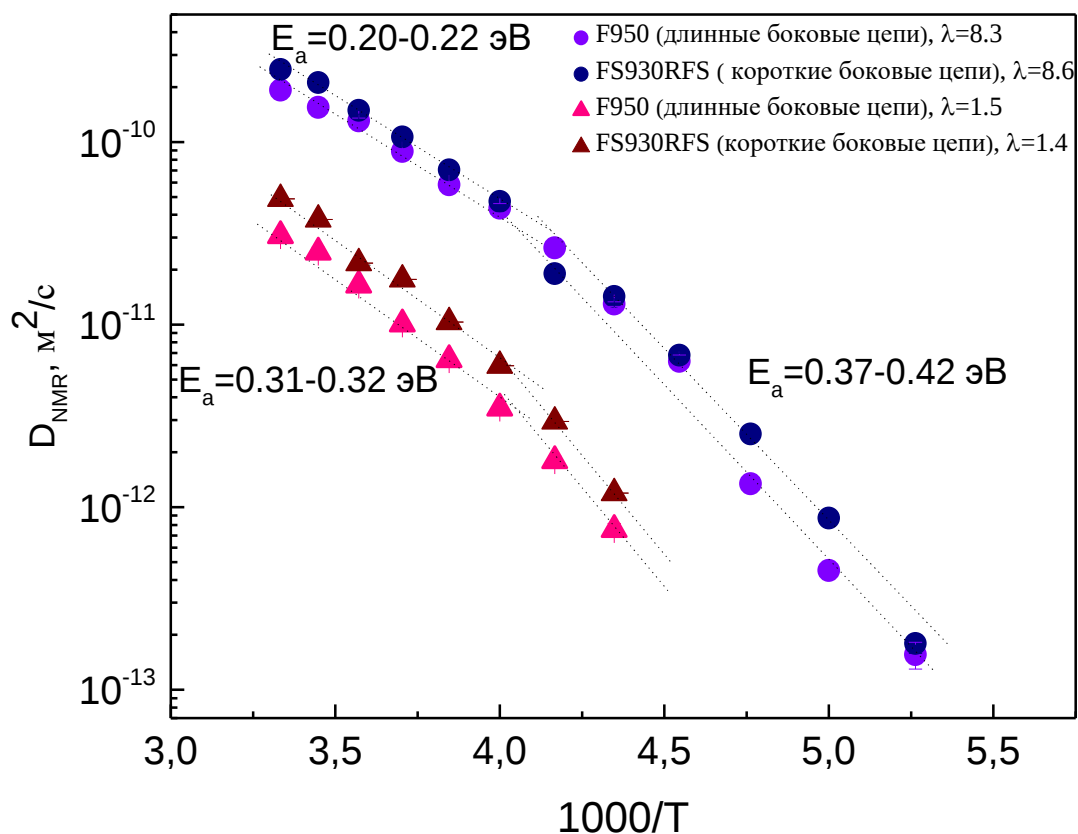


Рисунок 42—Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии мембран с длинной (F950) и короткой (FS930RFS) боковыми цепями

Из графиков видно, что в области температур около $T \approx 240$ К, как и для мембран Нафийон, происходит смена транспортного механизма диффузии, независимая от концентрации сульфогрупп и длины боковой цепи, а, следовательно, и от диаметра каналов.

Для практического использования этих мембран важно отметить, что при $\lambda < 3$ величина коэффициента самодиффузии для мембраны с короткой боковой цепью при одних и тех же температурах в ~ 3 раза выше, чем для мембраны с длинной боковой цепью, то есть «короткоцепочечные» мембраны являются более эффективными при работе топливного элемента в условиях пониженной влажности подаваемых газов.

Таблица 3 — Значения энергий активации диффузии и предэкспоненциальных факторов для различных мембран в интервале температур 200-300К

№	образец	толщина, мкм	эквивалентный вес, г/моль	влажосо- держание (λ)	темпера- турный интервал, К	предэкспо- ненциальный фактор (D_0), м ² /с	энергия активации (E_a), эВ
1	Нафион 117	183	1100	2.6	200-240	(1.25±0.01)E-2	0.46±0.01
2	Нафион 212	50	1100	6.4	200-240	(9.74±0.03)E-4	0.37±0.01
3	Нафион 211	25	1100	6.6	200-240	-	~0.35
4	Нафион 117	183	1100	6.7	200-240	(2.29±0.03)E-4	0.34±0.01
5	F 950	50	950	8.3	200-240	(1.94±0.01)E-2	0.42±0.01
6	FS 930 RFS	30	930	8.6	200-240	(1.78±0.02)E-3	0.37±0.01
7	FS 930 RFS	30	930	1.4	250-300	(8.8±0.1)E-6	0.31±0.01
8	F 950	50	950	1.5	250-300	(7.7±0.1)E-6	0.32±0.01
9	Нафион 117	183	1100	2.6	250-300	(1.1±0.1)E-6	0.25±0.01
10	Нафион 212	50	1100	6.4	250-300	(8.0±0.1)E-7	0.23±0.01
11	Нафион 211	25	1100	6.6	250-300	(1.20±0.1)E-6	0.24±0.01
12	Нафион 117	183	1100	6.7	250-300	(7.8±0.1)E-7	0.22±0.01
13	F 950	50	950	8.3	250-300	(4.7±0.1)E-7	0.20±0.01
14	FS 930 RFS	30	930	8.6	250-300	(1.4±0.1)E-6	0.22±0.01

Также проведены сравнительные исследования двух мембран с короткой боковой цепью: Fumapem FS 930 RFS и отечественный аналог Инион. На рисунке 43 показаны температурные зависимости коэффициентов самодиффузии H₂O,

измеренные при $\lambda \approx 8$ в широком температурном интервале. Видно, что мембрана Инион демонстрирует более высокие значения коэффициента самодиффузии.

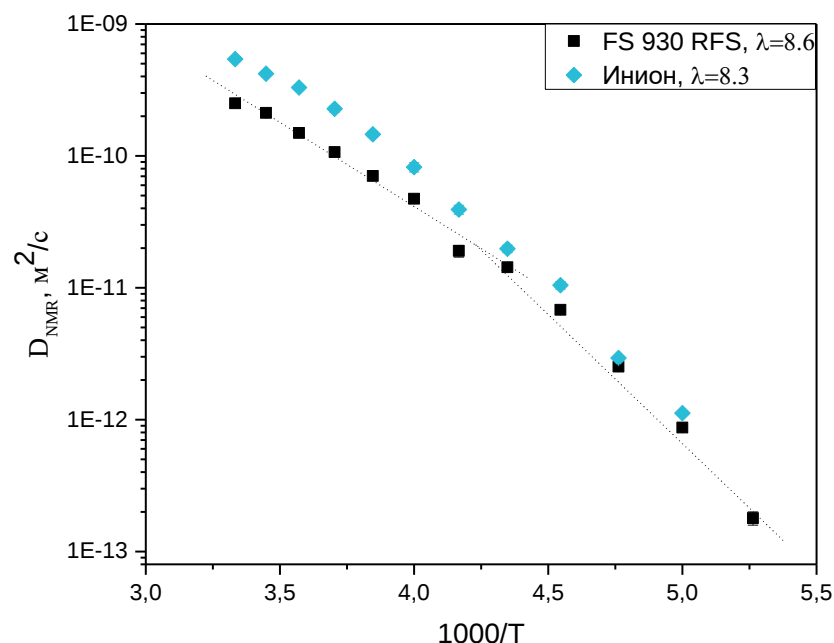


Рисунок 43 — Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды в двух различных мембранах с короткой боковой цепью: Fumapem FS 930 RFS и Инион при близких значениях величины влагосодержания ($\lambda \approx 8$)

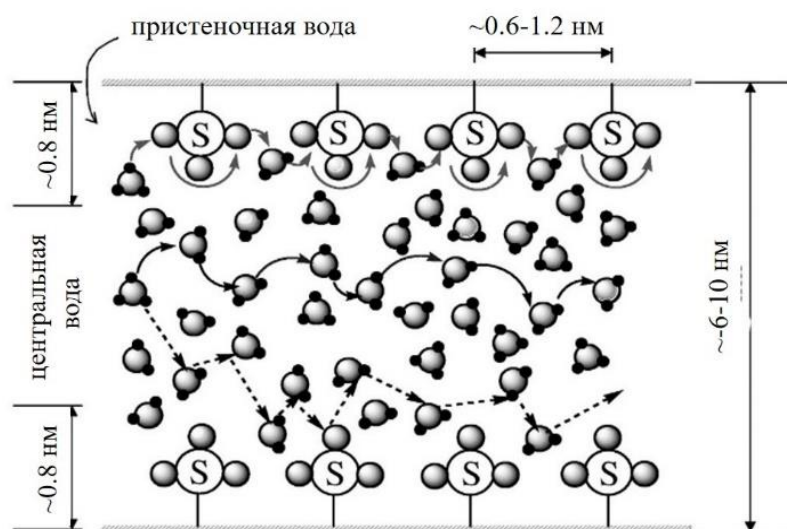
Обсуждение результатов главы 3

При высоких температурах коэффициент самодиффузии демонстрирует сильную зависимость как от величины относительной влажности, так и от температуры. Зависимость от температуры хорошо описывается выражением Аррениуса (21) и значения энергий активации для всех мембран при высокой влажности составляют ~ 0.20 эВ, что близко к энергии активации коэффициента самодиффузии в объемной воде (~ 0.16 - 0.17 эВ).

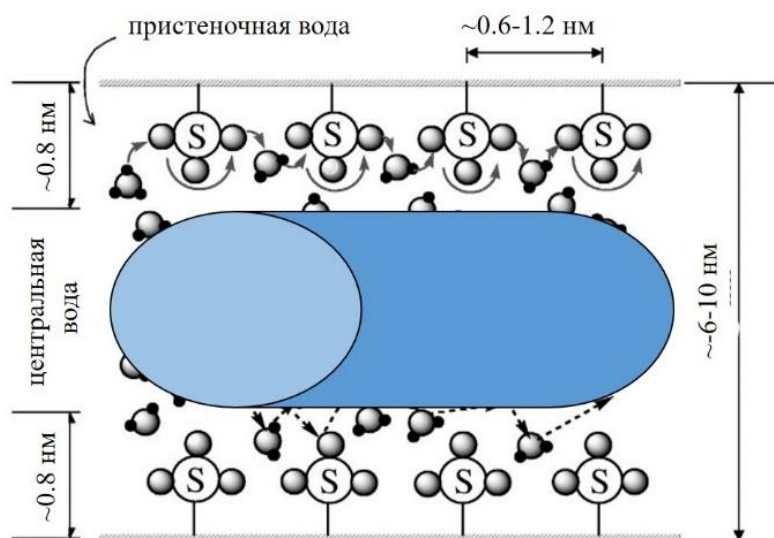
Из исследования коэффициентов самодиффузии мембран, полученных поливным и экструзионным методами (рисунок 41) выяснилось, что коэффициент

самодиффузии в последнем случае в два-три раза выше, чем для поливных мембран. Это увеличение объясняется более упорядоченной системой каналов, ориентированных в выделенном направлении, которые возникают при производстве мембран методом экструзии.

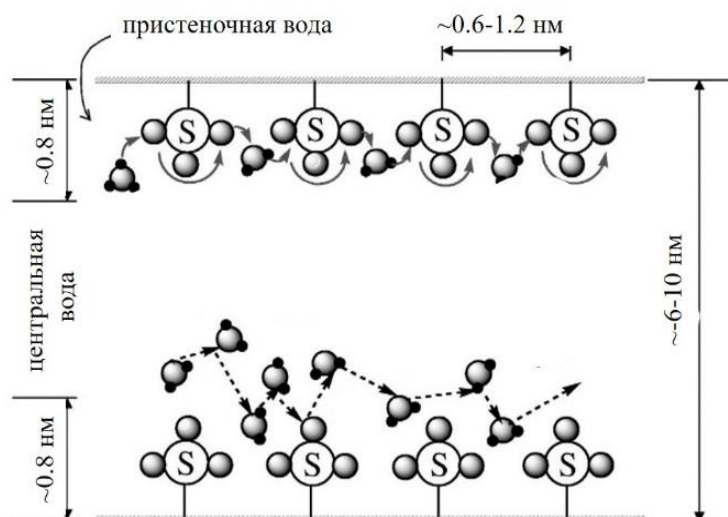
Изменение энергии активации в области температур ~ 240 К получает следующие объяснение. Вода в цилиндрических каналах в грубом приближении разбита на два вида: вода вблизи стенок канала и вода, удаленная от стенок, рисунок 44а.



а) высокое влагосодержание $\lambda > 6$, высокие температуры, энергия активации самодиффузии составляет $E_a \sim 0.20$ эВ



б) низкие температуры, высокое влагосодержание $\lambda > 6$, энергия активации самодиффузии составляет $E_a \sim 0.40$ эВ



в) низкое влагосодержание $\lambda < 3$, высокие температуры, энергия активации самодиффузии составляет $E_a \sim 0.38-0.40$ эВ

Рисунок 44 — Схематическое представление микромеханизма транспорта в протонообменных мембранах при различных λ и температурах

Свойства пристеночной воды могут сильно отличаться от свойств объемной воды. Предполагается, что пристеночная вода характеризуется значением энергии активации самодиффузии, равным примерно 0.40 эВ, так как эта вода связана с сульфогруппами. В то же время центральная вода, удаленная от стенок канала, отличается от пристеночной и ее энергия активации самодиффузии около 0.20 эВ. В области высоких температур, основную роль в ослаблении сигнала спинового эха играет именно центральная часть канала. При понижении температуры до ~ 240 К центральная часть воды начинает переходить в стеклообразное состояние (рисунок 36 б), что уменьшает ее вклад в ослабление сигнала ЯМР. Заметим, что указанное значение температуры сравнимо с температурой максимального переохлаждения воды [173–175]. Начиная с температуры ~ 240 К спад спинового эха определяется пристеночной водой, которая характеризуется энергией активации коэффициента самодиффузии ~ 0.40 эВ. Переход между двумя режимами плавный по двум

причинам. Во-первых, граница раздела между пристеночной водой и центральной плавная, и во-вторых, существует разброс в диаметрах каналов.

При заполнении каналов водой, она в первую очередь конденсируется на стенках каналов. Поэтому при низком содержании воды (рисунок 42) каналы заполнены не полностью, и в этом случае значителен вклад пристеночной воды, рисунок 44 в. Это обстоятельство объясняет более низкие значения коэффициента диффузии при низком содержании воды (напомним, что в пристеночной воде коэффициент самодиффузии ниже). С повышением водосодержания центральная вода начинает играть существенную роль, что дает более высокое значение коэффициента диффузии. При понижении температуры наблюдается тот же механизм перехода от самодиффузии по центральной воде при высоких температурах к самодиффузии по пристеночной воде при низких температурах. При этом температура перехода определяется стеклованием центральной воды, то есть она должна быть примерно одинаковой как для низкого, так и для высокого влагосодержания (рисунок 42).

В области низких значений влагосодержания $\lambda < 3$ переход между высокотемпературным и низкотемпературным режимами имеет свои особенности (рисунок 42). Во-первых, в высокотемпературной области измеряемые значения энергии активации растут с понижением содержания воды. Особенно резкий рост начинается в области $\lambda < 3$. Такой рост может быть объяснен более существенным вкладом пристеночной воды, доля которой при низком содержании влаги выше, при этом энергия активации самодиффузии в пристеночной воде выше, чем в центральной. Можно предположить, что при значениях $\lambda < 3$ молекул воды настолько мало, что пристеночная вода фактически превращается в монослой адсорбированных молекул. При этом диффузия адсорбированных молекул имеет более высокие значения энергии активации.

Выводы к Главе 3

Показано, что при температурах выше комнатной (область рабочих температур ВВТЭ), коэффициенты самодиффузии различных коммерческих мембран имеют близкие значения при фиксированной температуре и влажности, следовательно, по этой характеристике равнозначны для практического использования.

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, как при высоком, так и при низком влагосодержаниях.

Показано, что при низкой гидратации «короткоцепочечная» мембрана является более предпочтительной для практического использования в топливном элементе, по сравнению с мембраной с длиной боковой цепью.

Найдено, что для всех исследованных мембран 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 два раза.

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.

Глава 4. Аналитическая модель протонного транспорта в мезопористых средах

В отличие от коэффициентов самодиффузии воды, протонная проводимость перфторированных сульфополимеров детально исследовалась в широком интервале температур, при различных величинах гидратации и концентрации сульфогрупп (эквивалентного веса) (п.1.5 Литературного обзора). Причем в ряде работ были представлены экспериментальные данные о поведении протонной проводимости при температурах значительно ниже точки плавления льда [5,176,177] и было предложено эмпирическое выражение, описывающее протонную проводимость в широком диапазоне температур и содержания воды. Однако измерения проводимости с точным определением содержания воды для процессов охлаждения и нагревания были выполнены только в работе [178], что позволило провести сравнение с данными по коэффициентам самодиффузии воды, представленными в Главе 3.

На рисунке 45 приведены температурные зависимости коэффициентов самодиффузии, измеренные нами (см. Глава 3) и протонной проводимости из литературных данных [178] для мембраны Нафион 117 при близком содержании воды λ .

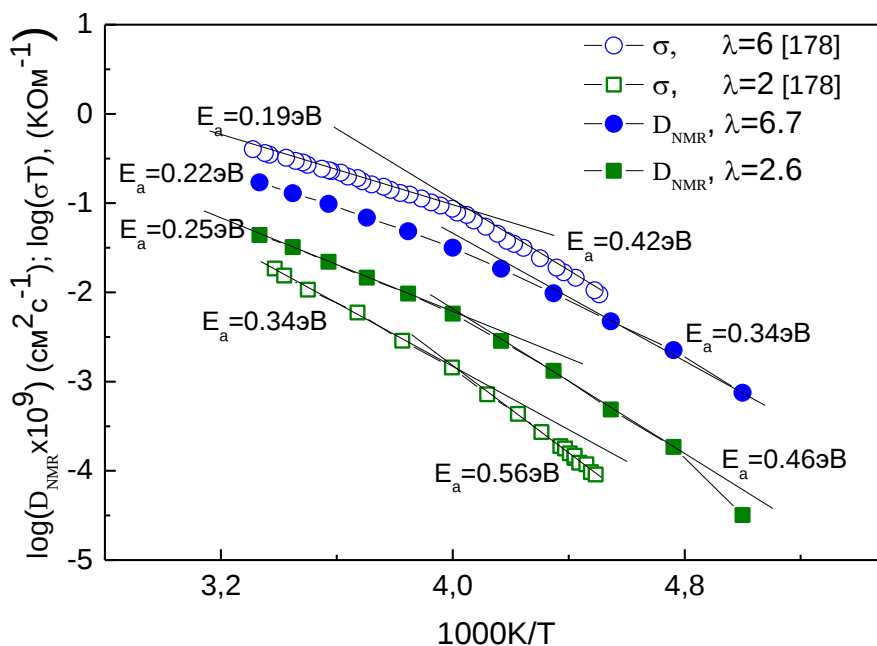


Рисунок 45 — Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии воды и протонной проводимости из [178] для мембраны Нафийон 117 при схожем влагосодержании λ

Из рисунка 45 видно, что коэффициент самодиффузии воды и протонная проводимость ведут себя схожим образом. При высоком содержании воды ($\lambda \geq 6$) их энергии активации близки друг к другу и на температурной зависимости проводимости при $T \approx 240$ К также наблюдается излом, отвечающий переходу от низкой к высокой энергии активации, которые различаются примерно в два раза. Причем величина энергии активации при $T > 240$ К составила ~ 0.2 эВ, что близко к высокочастотной проводимости объемной воды (0.16-0.17 эВ) [179].

При низком содержании воды ($\lambda \approx 2-3$) температурные зависимости протонной проводимости и коэффициента самодиффузии также демонстрируют подобие, однако количественное соответствие здесь меньше, чем при $\lambda \geq 6$. Энергия активации проводимости при температурах ниже 240 К составляет 0.56 эВ, а энергия активации самодиффузии 0.46 эВ. В области высоких температур эти значения составляют 0.34 эВ и 0.25 эВ соответственно. Такое различие можно

объяснить резким изменением обоих параметров от величины влагосодержания в области $\lambda \leq 3$. На рисунке 46 приведены зависимости от λ , полученные в работе [121] коэффициентов самодиффузии воды и коэффициентов диффузии протонов, которые рассчитывались из данных по проводимости, используя соотношение Нернста-Эйнштейна:

$$D_{\sigma} = \frac{kT\sigma}{e^2 n} \quad (22)$$

где D_{σ} – коэффициент диффузии протонов, k – постоянная Больцмана, T – температура, σ – проводимость, e – заряд, n – концентрация дефектов.

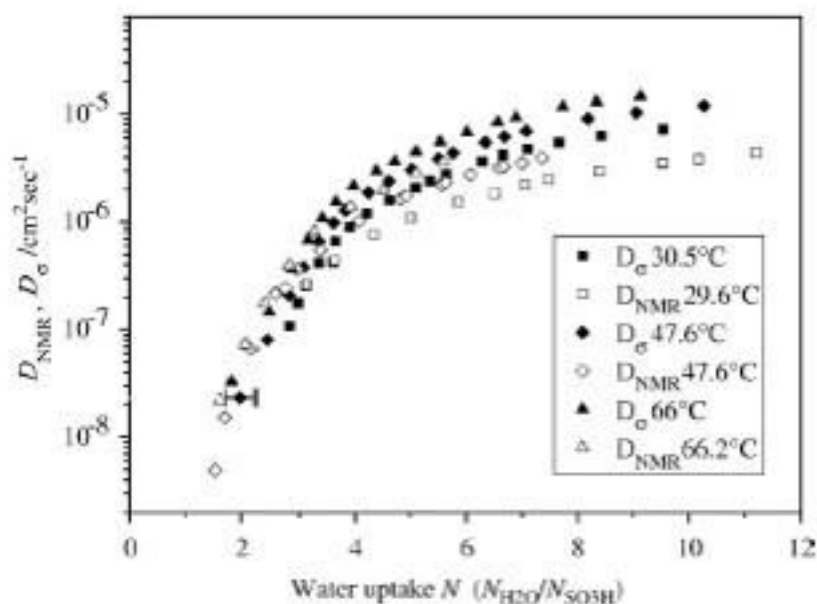


Рисунок 46 — Данные работы [121] по зависимостям коэффициента самодиффузии воды D_{NMR} и диффузии протона D_{σ} от влагосодержания (здесь $\lambda = N = N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{SO}_3\text{H}}$) при фиксированных температурах

Как видно из рисунка 46, обе зависимости имеют пологий характер от содержания воды в мембране при $\lambda \geq 6$, и эта зависимость становится очень резкой в области $\lambda \leq 3$. Поэтому небольшое различие в величинах влагосодержания для коэффициентов самодиффузии ($\lambda = 2.6$) и протонной проводимости ($\lambda = 2.0$) приводят к большим различиям в энергиях активации для образцов с низким λ .

Из представленных зависимостей D_{NMR} и D_{σ} на этом рисунке также важно отметить их близость по величине и подобие, как функций λ , как и в случае температурных зависимостей (рисунок 45). Все это может свидетельствовать о наличии общих процессов в микромеханизмах самодиффузии молекул воды и протонной проводимости в этих полимерах. В чем же может быть причина такого подобия?

Для выяснения этого вопроса нами была разработана аналитическая модель протонного транспорта в мезопористых материалах содержащих ограниченную воду, что реализуется во многих материалах: пористый кремний, МСМ-41, графен, SBA-15, цеолитах и перфторированных сульфополимерах типа Нафион [180–182]. Надо отметить, что в настоящее время протонный транспорт описывают, в основном, на феноменологическом языке (см. литературный обзор) не позволяющем понять, как особенности поведения транспортных характеристик в ограниченной воде (confined water), так и сделать количественный анализ по влиянию на эти характеристики различных факторов (относительная влажность, примеси, температура и т.д.).

Для построения такой 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 [183,184]. В этих работах было показано, что при ненулевой температуре во льду имеются нарушения правил льда, называемые ионными дефектами и дефектами связей: H_3O^+ , OH^- , D , L (далее эти дефекты обозначаются индексами 1, 2, 3 и 4, соответственно). Основные выводы работ [183,184], которые будут использованы при построении модели протонного транспорта в наноканалах, состоят в следующем:

- кулоновское взаимодействие между дефектами приводит к фазовому переходу, сопровождающемуся резким увеличением (на 6–7 порядков) концентраций ионных дефектов и дефектов связей. Этот фазовый переход I-го

рода сопровождается также уменьшением времени релаксации и может быть рассмотрен как плавление (разупорядочение) системы водородных связей. Доля разупорядоченных водородных связей непосредственно в точке плавления составляет 0.07% от их полного числа [183].

- показано, что квазижидкий поверхностный слой льда состоит из двух структурно различных частей: во внешнем подслое расплавлена как протонная подрешетка, так и кислородная (вода), в то время как во внутреннем подслое расплавлена только протонная подрешетка, а кислородная подрешетка сохраняет свою структуру (жидкое состояние системы водородных связей). Рассмотрены причины возникновения квазижидкого слоя, исследована зависимость концентраций дефектов от расстояния до поверхности и зависимости толщин подслоев от температуры [184].

Выше указывалось, что дефекты связей и ионные дефекты в системе водородных связей типа лед 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 (порядка среднего расстояния между дефектами). В силу эффекта экранирования, вторая часть энергии кулоновского взаимодействия уменьшается с ростом концентрации дефектов. Уменьшение энергии образования приводит к росту концентрации соответствующих дефектов и при некоторой температуре будет иметь место фазовый переход со скачкообразным изменением концентрации дефектов, что, фактически, означает плавление протонной подрешетки. При этом в макроскопических (объемных) образцах решетка ионов кислорода становится неустойчивой, и происходит полное плавление льда. Однако при определенных условиях может реализовываться такое промежуточное состояние с расплавленной протонной подрешеткой, но с сохранившейся кислородной. Например, в приповерхностном слое льда или в наноструктурированной (ограниченной) воде. Критерием реализации промежуточного состояния может служить особый характер поверхностного состояния и сравнимая с объемом доля поверхностных молекул в образце.

Рассматриваемая в такой системе свободная энергия, описывающая фазовый переход I-го рода, имеет вид:

$$f = \left[E_{34}^1 + \frac{E_{34}^2}{1 + \kappa b} \right] n + kT [2n \ln 2n + (1 - 2n) \ln (1 - 2n)] \quad (23)$$

Здесь $E_{34}^1 = 0.04623$ 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.

Равновесная концентрация дефектов связей определяется минимизацией свободной энергии, которая, как функция концентрации n , характеризуется двумя минимумами. Меньший по величине минимум соответствует равновесному значению дефектов связей, а второй минимум - неравновесному. При некоторой температуре минимумы сравниваются по величине, что соответствует фазовому переходу I-го рода. При этом концентрация дефектов связей возрастает на 5-6 порядков своей величины и достигает значения $\sim 7\%$ от концентрации всех молекул воды в объеме образца. Также скачком на 5-6 порядков меняется концентрация ионных дефектов, однако их доля составляет всего несколько ppm. Поэтому в выражении (23) не учитывается вклад от ионных дефектов, так как они дают существенно меньший вклад в энергию и энтропию свободной энергии системы.

Будем считать, что вода находится в гидрофобных каналах радиуса a . Вблизи интерфейса со стенками пор и каналов концентрация является неоднородной и зависит от координат $n(r)$. В этом случае следует учитывать градиентный вклад в свободную энергию и минимизировать функционал вида:

$$F[n(r)] = N \int_V \left[\frac{\lambda}{2} (\nabla n)^2 + f(n) \right] dV \quad (24)$$

где λ характеризует свойство системы- сохранение однородного распределения концентрации. В модели с короткодействующим взаимодействием

эта величина является константой, а в более сложных моделях сама зависит от концентрации дефектов. В данной работе константа соответствует первому случаю и имеет вид $\lambda = Er_{00}^2$, где E —соответствует энергии образования пары дефектов связей (~ 1 эВ). К уравнению, которое получается в результате минимизации функционала, следует добавить граничные условия, характеризующие взаимодействие молекул воды со стенками, т.е. концентрацию молекул вблизи стенки:

$$n(r_s) = n_s \quad (25)$$

Так как интерфейс гидрофобный, то молекулы воды ориентированы протонами к стенке канала и в этом случае $n_s=0.5$. Минимизация функционала (24) для аксиальной симметрии (цилиндрический канал) приводит к следующему выражению:

$$n(r = R) = n_s \quad (26)$$

Это уравнение может быть решено аналитически вблизи правого минимума функции $f(n)$, что позволяет с достаточно хорошим приближением определить зависимость концентрации дефектов связей в аксиальной геометрии. На рисунке 47 показаны такие зависимости от безразмерного расстояния от центра канала $z=r/a$ и для различных радиусов каналов $Z=R/a$.

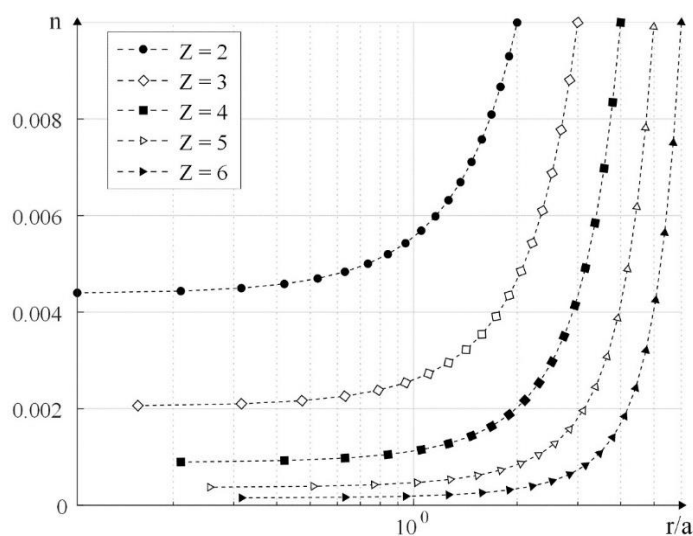


Рисунок 47— Концентрация дефектов связей в зависимости от безразмерного расстояния от центра канала для радиусов канала равных $Z = 2,3,4,5,6$

Видно, что величина $n(z)$ быстро уменьшается при удалении от стенки канала. Для расчета транспортных характеристик наноструктурированной воды будем считать, что вода сохраняет тетраэдрическую структуру льда, следовательно, значения подвижности и коэффициентов диффузии могут быть взяты из измерений для льда, но экстраполированы на комнатные температуры, а значения концентраций дефектов связей взяты из полученных расчетов. Величины ионных дефектов в приближении, что их концентрация мала по сравнению с концентрацией дефектов связей, согласно работе [184] могут быть рассчитаны по формуле:

$$m(r) = \frac{2}{3} \exp \left[- \left(E_{12}^1 + \frac{E_{12}^2}{1 + 443 \sqrt{\frac{n}{T}}} \right) / 2kT \right] \quad (27)$$

где $m = N_{12}/N$, N_{12} – относительные и объемные концентрации ионных дефектов, параметры $E_{12}^1 = 0.67$ эВ, $E_{12}^2 = 0.73$ эВ отвечают энергиям образования и разделения ионных дефектов, соответственно, и имеют аналогичный физический смысл, как и для величин E_{34}^1 и E_{34}^2 , описывающих эти же процессы для дефектов связей.

Для расчетов нами были экстраполированы значения коэффициентов диффузии для различных дефектов во льду [185] на температуру 298 К, что дает значения:

для ионных дефектов: $D_1 = 3.1 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_2 = 1.06 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

для дефектов связей: $D_3 = 2.30 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_4 = 2.30 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

В работе [186] было получено выражение для низкочастотной (dc) проводимости льда в виде:

$$\sigma_0 = \frac{4580}{Z^2} \int_0^Z m(z) dz \quad (28)$$

Подставляя в (27) данные по концентрации ионных дефектов при радиусах канала $Z = 2, 3, 4, 5$ и 6 и интегрируя полученные выражения для $m(r)$ в соответствии с формулой (28), находим, что при этих радиусах протонная проводимость на постоянном токе равна:

$$\sigma_0 = 1.41; 1.29; 1.19; 1.12; 1.0 \text{ (} 10^{-3} \text{ См/м)}$$

Видно, что низкочастотная проводимость наноскопической (ограниченной) воды, характеризующая протонный транспорт при приложении постоянного электрического поля, примерно на порядок больше величины, соответствующей проводимости объемной воды для которой $\sigma_0 = 1.21 \times 10^{-4}$ См/м при $T = 298$ К [172]. При этом, указанное превышение полностью связано с предположением о сохранении кислородной решетки после фазового перехода, т.е. возможности экстраполяции транспортных характеристик протонных дефектов во льду на жидкое состояние (воду). Полученные результаты свидетельствуют о некотором увеличении протонной проводимости в ограниченной воде. Однако, этого увеличения совершенно недостаточно, чтобы объяснить экспериментальные результаты проводимости воды в нанопористых полимерных мембранах, таких как Нафион.

Чтобы исправить этот недостаток модели заметим, что сравнительно низкая величина низкочастотной протонной проводимости является следствием низкой концентрации ионных дефектов, рассчитанных по формуле (27) в предположении, что стенки канала являются гидрофобными. Однако, молекулы стенок могут инжектировать протоны в воду в канале, как это, например, происходит в мембранах типа Нафион [187], где роль протонных допантов играют SO_3^{2-} группы. В этом случае меняется граничное условие по концентрации ионных дефектов на границе, которое можно записать в виде: $m(R) = m_s$, где m_s соответствует концентрации активных протонных доноров. Для грубой оценки величины протонной проводимости в Нафион будем считать, что каждая сульфогруппа инжектирует по одному протону в объемную воду. Поверхностная плотность сульфогрупп составляет $\approx 78/32 \approx 2.44$ нм⁻² [9] и, следовательно, при радиусе канала $a = 2$ нм концентрация ионных дефектов составит $\sim 3 \times 10^{27}$ м⁻³, что почти в два раза превышает концентрацию дефектов связи. Подставляя это значение в качестве интеграла в выражение (28) получим $\sigma_0 \approx 10$ См/м, что хорошо совпадает с экспериментальными данными для Нафион [9].

Для более точных оценок необходимо решать уравнение, где вместо p нужно подставить концентрацию m с граничным условием $m(R) = m_s$. На рисунке 48 приведены расчетные зависимости $m(r)$ от относительного расстояния от центра канала для этого случая. Используя эти результаты, по формуле (28) получаем: $\sigma_0 = 16.0, 12.4, 9.9, 8.2, 7.0$ (См/м) для радиусов каналов 2, 3, 4, 5, 6, соответственно. Таким образом, допинг одного протона со стороны стенки канала на 100 интерфейсных молекул воды приводит к очень высокой протонной проводимости, а с увеличением допинга можно еще больше повысить низкочастотную протонную проводимость. Следовательно, наблюдаемая высокая протонная проводимость в Нафион обусловлена ограниченным состоянием воды и наличием SO_3 групп, инжектирующих протоны в водный канал, тогда как подвижность протонных носителей (ионных дефектов и дефектов связей) имеет характерные значения для льда, экстраполированные на комнатную температуру. Такой же вывод следует из нашей работы по топологическому рассмотрению дефектообразования в ограниченном льде (воде) [188]. Таким образом, наблюдаемое подобие в поведении коэффициента самодиффузии и протонной проводимости как функций температуры и влагосодержания обусловлено схожестью диффузионных процессов миграции молекул воды и протона.

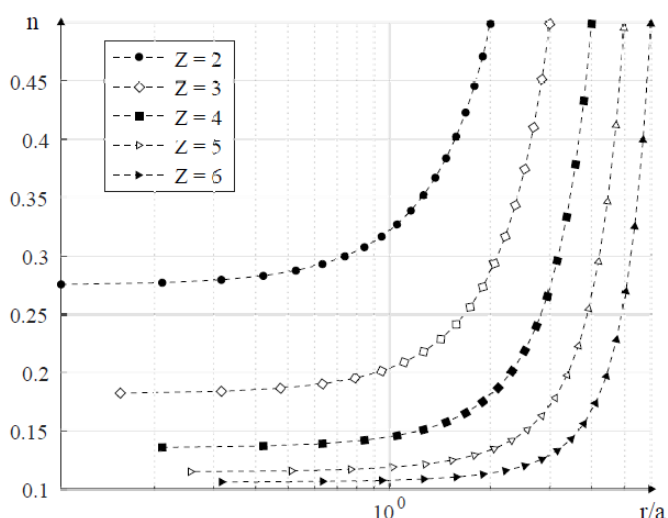


Рисунок 48 — Концентрация ионных дефектов, в зависимости от безразмерного расстояния от центра цилиндрического канала для радиусов канала, равных $Z = 2, 3, 4, 5, 6$, при комнатной температуре $T = 298$ К

Полученные результаты весьма интересны с практической точки зрения- применения мембран в электрохимических ячейках, в частности, в топливных элементах. Для повышения протонной проводимости следует так выбирать условия получения протонообменных мембран и проведения их дальнейшей обработки, чтобы повысить концентрацию боковых кислотных ветвей молекул, т.е. понизить эквивалентный вес. Модель предсказывает повышение протонной проводимости при уменьшении диаметра канала, поэтому также следует стремиться к таким условиям полимеризации, при которых образуются каналы меньшего диаметра. Дополнительный эффект малых радиусов канала заключается в том, что они будут лучше удерживать воду и сохранять упорядочение кислородной решетки при более высоких температурах.

Выводы к Главе 4

Установлено количественное подобие в температурных зависимостях коэффициента самодиффузии воды и протонной проводимости в мембранах Нафийон при высоком ($\lambda \approx 6$) и низком ($\lambda \approx 2$) влагосодержаниях.

Предложена аналитическая модель, объясняющая повышенную протонную проводимость воды в нанопористых материалах, имеющих структуру цилиндрических каналов нанометрового размера. Модель предсказывает повышение протонной проводимости при уменьшении диаметра канала и увеличении концентрации сульфогрупп.

Показано, что повышение протонной проводимости в Нафийон на пять порядков по сравнению с обычной объемной водой обусловлено значительным ростом концентрации ионных дефектов при сохранении величины подвижности протонов. Рост концентрации связан как с ограниченным состоянием воды, так и с наличием сульфогрупп на боковых цепях.

Глава 5. Эффект $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на коэффициент самодиффузии молекул воды в протонообменных мембранах Нафион

В предыдущей главе было показано, что высокая протонная проводимость в перфторированных сульфополимерах может быть объяснена колоссальным ростом концентрации ионных дефектов при сохранении типичной для объемных образцов воды величины подвижности носителей заряда. Это означает, что диффузионная подвижность протонов D_σ и самодиффузия молекул воды D_{NMR} имеют общие элементы. Для того, чтобы выяснить какие это элементы нами были проведены исследования влияния $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения. Изотопический эффект (ИЭ) является полезным инструментом изучения ионного транспорта в кристаллах, в том числе и протонных проводниках [189,190]. В рамках классической физики демонстрируется, что изотопическое замещение (H/D) для кристаллических протонных проводников приводит к уменьшению транспортных характеристик в $\sqrt{m_D/m_H} \approx 1.41$ раза, что связано с изменением частоты подхода иона к барьеру ν_0 [189,191,192] :

$$\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (29)$$

где, k – силовая константа, m – масса мигрирующего иона.

Считается, что при изотопическом замещении H/D потенциальный профиль, создаваемый остовом, не меняется и изотопический эффект связан только с массой подвижного иона, что и приводит к уменьшению транспортных характеристик в $\sqrt{m_D/m_H} = \sqrt{2}$ примерно 1.41 раза, наблюдаемому экспериментально.

В литературе отсутствуют данные по исследованию влияния изотопического замещения на коэффициент диффузии в протонообменных мембранах. С целью определения величины ИЭ и выяснения особенностей диффузии в этих полимерах, нами были проведены исследования $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещения на коэффициент

самодиффузии воды в Нафион, используя метод ЯМР диффузометрии в статическом градиенте магнитного поля.

Как впервые было указано в [88], при исследованиях ^1H диффузии методом ЯМР необходимо принимать во внимание, что данный метод измеряет движения всех протонов, находящихся в различных формах: H_3O^+ , OH^- , H_2O и т.д. В работе была сделана оценка, согласно которой при высоком влагосодержании протон в 28 раз чаще находится на молекуле воды, чем во всех остальных формах, поэтому измеряемый таким образом коэффициент диффузии при соответствует преимущественно коэффициенту самодиффузии H_2O .

С другой стороны, экспериментальные данные свидетельствуют, что локальная структура вокруг любой молекулы воды имеет тенденцию быть тетраэдрической [193,194], как в объемном льде, т.е. к диффузии можно применить классические модели транспорта, развитые для кристаллов. Поэтому считая, что измеряемый методом ЯМР коэффициент диффузии соответствует миграции всей молекулы воды, можно было ожидать незначительного эффекта примерно в $\sqrt{m_{\text{D}_2\text{O}}/m_{\text{H}_2\text{O}}} \approx 1.05$ раза. Однако экспериментальные исследования полностью опровергли это предположение.

На рисунке 49 показаны температурные зависимости коэффициентов диффузии, 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. Измерения проводились в температурных диапазонах от 332 до 200 К для ^1H и от 332 до 245 К для ^2H . Меньший температурный диапазон ^2H ЯМР исследований связан с различными временами спин-решеточной релаксации и чувствительностью ^1H и ^2H ядер.

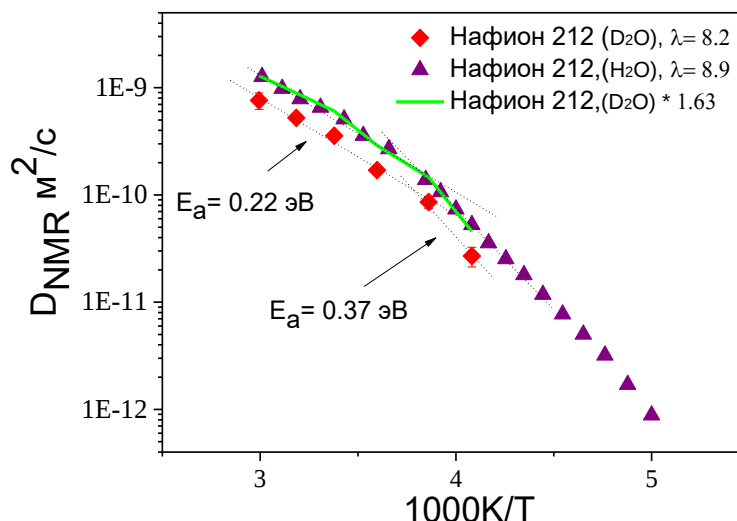


Рисунок 49 — Температурные зависимости коэффициентов самодиффузии, полученные методом ^1H и ^2H ЯМР диффузометрии для Нафион 212, насыщенных H_2O и D_2O ($\lambda_{\text{H}_2\text{O}} \approx 8.9$, $\lambda_{\text{D}_2\text{O}} \approx 8.2$). Сплошной зеленой линией показан коэффициент диффузии дейтронов, умноженный на 1.63. Прямая пунктирная линия в соответствии с законом Аррениуса, см. Таблицу 4

Из рисунка 49 видно, что образец мембраны, насыщенный H_2O , демонстрирует более высокие значения коэффициента диффузии 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 $\sim 255\text{ K}$ энергии активации составили $E_a \approx 0.22\text{ эВ}$, а при температурах ниже $\sim 255\text{ K}$ $E_a \approx 0.37\text{ эВ}$, см. Таблицу 4.

Поскольку низкотемпературный режим четко наблюдается для ^1H , но не для ^2H , как упоминалось выше, мы ограничили анализ изотопического эффекта температурным диапазоном $260 < T < 332\text{ K}$. В этой области температур энергия активации для дейтерия совпадает с данными диффузии протонов (Таблица 4), однако значения систематически оказываются в 1.63 раза меньше из-за различий в значениях предэкспоненциального фактора (Таблица 4).

Согласно теории свободных блужданий, коэффициент самодиффузии молекул воды может быть записан в виде [195,196]:

$$D = \eta l^2 \nu = \nu_0 \frac{\eta l^2}{\tau_{res}} \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (30)$$

где η – геометрический фактор, для 3-х мерной изотропной диффузии равный 1/6, ν – частота прыжка ионов, l – длина прыжка, τ_{res} – оседлое время жизни иона в потенциальной яме, S_a – энтропия активации и E_a – энергия активации процесса диффузии (k_B и T константа Больцмана и температура, соответственно). В уравнении (30), введен предэкспоненциальный фактор, равный $D_0 = \frac{\eta l^2}{\tau_{res}} \exp\left(\frac{S_a}{k_B}\right)$.

Следовательно, для H_2O и D_2O отношение их коэффициентов самодиффузии составит:

$$\frac{D^H}{D^D} = \frac{D_0^H}{D_0^D} \times \frac{\exp\left(-\frac{E_a^H}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_a^D}{kT}\right)} \quad (31)$$

Учитывая, что энергии активации коэффициентов диффузии совпадают (в пределах экспериментальной ошибки), то изотопический эффект в данных материалах полностью определяется отношением предэкспоненциальных факторов (см. Таблицу 4):

$$\frac{D^H}{D^D} = \frac{D_0^H}{D_0^D} = 1.63 \pm 0.05 \quad (32)$$

где индекс Н относится к параметрам самодиффузии H_2O воды, а D- дейтерированной воды D_2O .

Однако для более точного определения величины ИЭ необходимо учесть, что значения λ немного различались для образцов с H_2O ($\lambda \approx 8.9$) и D_2O ($\lambda \approx 8.2$). Для

корректировки на различия в величинах влагосодержания была использована следующая процедура. Многочисленные литературные данные свидетельствуют, что коэффициент диффузии D_{NMR} в мембранах как функция λ меняется на несколько порядков при варьировании влагосодержания в мембране [5,88,121]. С другой стороны, диффузия газов в пористых полимерах описывается функцией вида [197–199]:

$$D = F \exp(- G/v_f) \quad (33)$$

где F и G -параметры, зависящие от размера и формы диффундирующей молекулы, v_f – свободный объем для системы полимер-газ.

В ряде работ были сделаны попытки использовать это выражение для протонообменных мембран, например в [5]. Однако тут можно сделать и другую аналогию. Параметр λ характеризует фрагментарность сетки водородных связей по которой осуществляется диффузия и аналогичен свободному объему для диффузии газов в пористых средах. Следовательно, при фиксированной температуре можно предположить, что

$$D_{NMR}(\lambda) = D(T) \exp(- \lambda_0/\lambda) \quad (34)$$

λ_0 – параметр подгонки, физический смысл которого рассмотрим ниже, а $D(T)$ – фактически равен коэффициенту диффузии воды при данной температуре при $\lambda \gg \lambda_0$.

Для проверки этого выражения нами были взяты экспериментальные данные работы [121] по самодиффузии воды в Нафион 117 при температуре 30 и 48°C (рисунок 50).

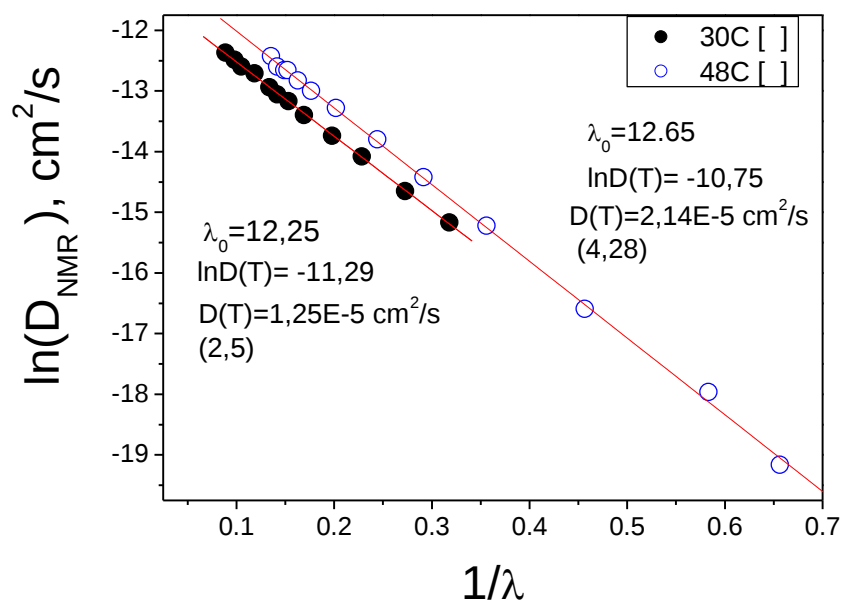


Рисунок 50 — Экспериментальные данные по зависимости коэффициента самодиффузии D_{NMR} от влагосодержания λ в Нафион 117, полученные в работе [121] и их подгонка в соответствии с выражением (34)

Как видно из рисунка 50, зависимости $\ln(D_{\text{NMR}})$ от $1/\lambda$ для обеих температур имеют линейный характер в соответствии с выражением (34). Величина параметра λ_0 совпала для обеих температур и составила $\lambda_0 \approx 12$. Эта величина достаточно хорошо коррелирует с числом молекул H_2O , размещенных по диаметру канала в Нафион, который согласно многим исследованиям составляет $\sim 3\text{-}4\text{ нм}$ и при диаметре молекулы 0.28 нм , число молекул плотно уложенных на такой длине равно 11-14. При этом очевидно, что обязательно возникнут перколяционные пути диффузии молекул воды в центральной части канала. Поэтому параметр λ_0 можно рассматривать, как граничное значение перколяции по сетке водородных связей при заданной геометрии транспортного канала.

Параметр $D(T)$ в выражении (34) отвечает значению коэффициента самодиффузии воды в Нафион при фиксированной температуре и $\lambda \gg \lambda_0$. т.е. это предельное значение коэффициента самодиффузии воды, когда канал полностью

заполнен водой. Поэтому, по своему физическому смыслу, этот параметр должен совпадать со значением коэффициента самодиффузии обычной объемной воды при той же температуре. Однако здесь нужно учесть, что процесс самодиффузии H_2O в Нафион хоть и является изотропным и трехмерным [5], однако движение молекул происходит по запутанным, извилистым траекториям, уменьшающим величину коэффициента самодиффузии. Это уменьшение характеризуют фактором извилистости β_{tor} (tortuosity), который для Нафион был определен экспериментально и для $\lambda > 6$ этот параметр составляет $\beta_{\text{tor}} \approx 0.5$ [81]. Таким образом, значения коэффициентов самодиффузии воды, полученные подгонкой экспериментальных данных $D_{\text{NMR}}(\lambda)$ в соответствии с выражением (34) и учетом фактора извилистости дали: $D(T) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 303 \text{ К}$ (30°C) и $D(T) = 4.2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 321 \text{ К}$ (48°C), тогда как для объемной воды эти значения составляют: $2.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 303 \text{ К}$ (30°C) и $3.7 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T = 321 \text{ К}$ (48°C) [17]. Видно, что имеется хорошее соответствие между указанными величинами, т.е. выражение (34) содержит физически корректные параметры.

Предложенная аналитическая зависимость $D_{\text{NMR}}(\lambda)$ позволяет легко скорректировать различия в предэкспоненциальном факторе для самодиффузии воды в Нафион. Из рисунка 50 видно, что для $\lambda = 8.9$ и $\lambda = 8.2$ при $T = 30^\circ\text{C}$ это различие составляет $D_{\lambda=8,2}/D_{\lambda=8,9} = 0.86$, что приводит к значению ИЭ равному $D^{\text{H}}/D^{\text{D}} \approx 1.63 \times 0.89 = 1.40$, которое является «классической» величиной при H/D изотопическом эффекте для различных транспортных характеристик в водородосодержащих материалах [189,191].

Таблица 4 — Значения энергий активации E_a и предэкспоненциального множителя D_0 для коэффициентов диффузии протонов и дейтронов

изотоп	температурный диапазон, К	предэкспоненциальный фактор (D_0), $\text{м}^2/\text{с}$	энергия активации (E_a), эВ
^1H	260-332	$(2.99 \pm 0.08) \times 10^{-6}$	0.22 ± 0.01
^2D	260-332	$(1.83 \pm 0.06) \times 10^{-6}$	0.22 ± 0.01
^1H	200-260	$(2.11 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	0.37 ± 0.01

Таким образом, скорректированное значение ИЭ полностью согласуется с величиной, ожидаемой для механизма Гротгуса при миграции протонов, а не молекул воды, как ожидалось в случае трансляционной миграции H_2O . В чем же может быть причина?

При исходном анализе не было учтено, что молекула воды, находящаяся в потенциальной яме, наряду с трансляционным движением совершает еще и вращательное движение (ротацию). Так как масса кислорода значительно превосходит массу протонов (дейтронов) в молекуле воды, то изменение частоты вращений при $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ будет обратно пропорционально отношению моментов инерций H_2O и D_2O молекул, т.е.:

$$\nu^{\text{H}_2\text{O}} / \nu^{\text{D}_2\text{O}} = \sqrt{I_{\text{D}_2\text{O}} / I_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (35)$$

В ряде работ было показано, что основной вклад в самодиффузию в объемной воде связан с вращением молекул воды [200–202]. Поэтому, на основании экспериментальных данных по $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещению и данных по исследованию самодиффузии воды можно предположить, что основной вклад в диффузию связан со временем оседлой жизни τ_{res} молекул в потенциальной яме, которое складывается из времен ротации τ_{rot} и времен трансляции τ_{tr} . Подробно микромеханизм самодиффузии ограниченной H_2O , с учетом данного замечания, изложен в Главе 6.

Выводы к главе 5

Определено, что в мембране Нафион во всем исследованном температурном диапазоне коэффициент самодиффузии H_2O в 1.40 ± 0.05 раза выше коэффициента самодиффузии D_2O .

Найдено, что зависимость коэффициента самодиффузии воды в протонообменных мембранах в зависимости от величины влагосодержания может

быть описана формулой вида $D_{\text{NMR}}(\lambda) = D(T) \exp(-\lambda_0/\lambda)$. Проанализирован физический смысл параметров $D(T)$ и λ_0 в этом выражении.

На основании анализа экспериментальных данных показано, что величина, полученная при $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ замещении обусловлена различием в предэкспоненциальных множителях коэффициентов самодиффузии H_2O и D_2O , тогда как энергии активации процессов самодиффузии протонированной и дейтерированной воды совпадают в пределах экспериментальной ошибки.

Предположено, что основной вклад в самодиффузию молекул воды в данных полимерах связан с их вращательным движением.

Глава 6. ЯМР релаксометрия с быстрым циклированием магнитного поля мембраны Нафюн, насыщенной D₂O

В данной главе приведены экспериментальные данные по ЯМР релаксометрии мембраны Нафюн 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 в рассматриваемых полимерах.

В воде отношение коэффициентов самодиффузии при замещении H₂O на D₂O (далее D^H и D^D) составляет 1.22 при комнатной температуре. В Главе 5 было показано, что в Нафюн при $\lambda \approx 8.2$ отношение коэффициентов самодиффузии демонстрирует «классическое» для H⁺ миграции значение, равное 1.4 (корню из двух). Для протонного (H⁺) транспорта такое значение ИЭ обычно объясняется изменением частоты подхода протона к барьеру, считая при этом, что изменение энергии основного состояния мало влияет на величину энергии активации протонного транспорта [189,191,192]. Однако, в данном случае этот ИЭ относится к самодиффузии молекул воды (что является общепринятым фактом в литературе [88]), для которой изменение трансляционного движения в яме составляет всего ~ 1.05 (квадратный корень отношения масс D₂O и H₂O).

Величина ИЭ, равная корню из двух (или близкая к этой величине) для миграции молекул воды впервые была предсказана в работе [200], где была отмечена возможность сильного ротационного влияния молекулы воды на ее транспортные свойства. В этом случае характерные времена D₂O и H₂O молекулярных ротаций будут относиться как корень из моментов инерции:

$$\tau_{rot}^D = \tau_{rot}^H \sqrt{\frac{I^D}{I^H}} \quad (36)$$

где τ_{rot}^D , τ_{rot}^H и I^D , I^H ротационные времена и моменты инерции D₂O и H₂O молекул, соответственно. В силу большой массы кислорода и практически одинаковых О-Н и О-D расстояний, значения отношения моментов инерции D₂O и H₂O молекул с большой точностью можно принять равными корню из двух

(отметим, что отношение моментов инерции D_2O и H_2O молекул несколько различается для трех главных осей, но это различие находится в пределе 1.36-1.41).

Таким образом, можно было предположить, что в Нафион основной вклад в диффузионные процессы связан с ротационным движением. В этой связи для выяснения микромеханизма самодиффузии в Нафион представляло интерес проведение исследований, направленных на прямое экспериментальное определение времен ротаций молекул воды в Нафион.

Одним из наиболее подходящих методов для исследования времен τ_{rot} и τ_{tr} (время трансляции молекулы) является ЯМР релаксометрия с быстрым циклированием поля, позволяющая изучать локальную молекулярную динамику в широком диапазоне частот. Следует отметить, что ЦП ЯМР релаксометрия D_2O чувствительна только к ротационным движениям, поскольку основным взаимодействием, ответственным за релаксацию в D_2O , является внутримолекулярное квадрупольное взаимодействие D-O, характеризующее только взаимодействие с самим атомом кислорода [209]. Таким образом, исследование образцов Нафион, насыщенных тяжелой водой, методом ЦП ЯМР позволяет непосредственно определять времена корреляции полностью совпадающие с вращательным движением молекул воды $\tau_c = \tau_{rot}$ [210,211].

Динамические процессы в Нафион гораздо быстрее, чем динамическое окно времени чувствительности метода ЦП ЯМР. В такой ситуации перспективным инструментом для анализа является принцип температурно-частотной суперпозиции, успешно применяемый для полимеров [212]. Мы использовали его в данном исследовании в предположении, что динамические процессы в Нафион термически активированы.

На рисунке 51 показаны экспериментальные спектральные зависимости $T_1^{-1}(\omega)$ в диапазоне температур от 190 до 300 K для Нафион 212, содержащего D_2O с $\lambda \approx 8.2$. Из рисунка 51 видно, что кривые $T_1^{-1}(\omega)$ практически линейны при температурах от 190 до 260 K и становятся нелинейными при понижении температуры. Максимум кривых $T_1^{-1}(\omega)$ наблюдается при минимальной температуре измерения (190 K), что отражает динамику достигаемых времен

корреляции, близких к соответствующей частоте ЯМР. Заметим, что одним из наиболее важных ограничений метода ЦП ЯМР является отношение сигнал/шум, которое увеличивается при низких температурах из-за очень короткого времени релаксации, как видно из рисунка 51.

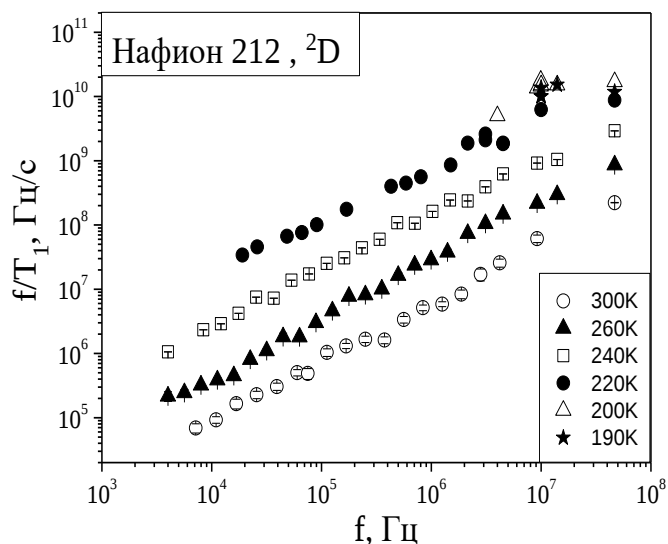


Рисунок 51 — Экспериментальные спектральные зависимости времен спин-решеточной релаксации T_1 в Нафийон 212, насыщенном тяжелой водой

Экстраполяция в соответствии с принципом температурно-частотной суперпозиции заключается в том, что значения скорости релаксации, полученные во время эксперимента при различных температурах, умноженные на частоту при которой они были измерены, образуют величину аналогичную восприимчивости в электропроводности. Подбирая величину горизонтального сдвига вдоль оси логарифма частоты $\lg(f)$ строится единая обобщенная кривая (master curve), имеющая максимум частоты в определенной точке, которая представлена на рисунке 52.

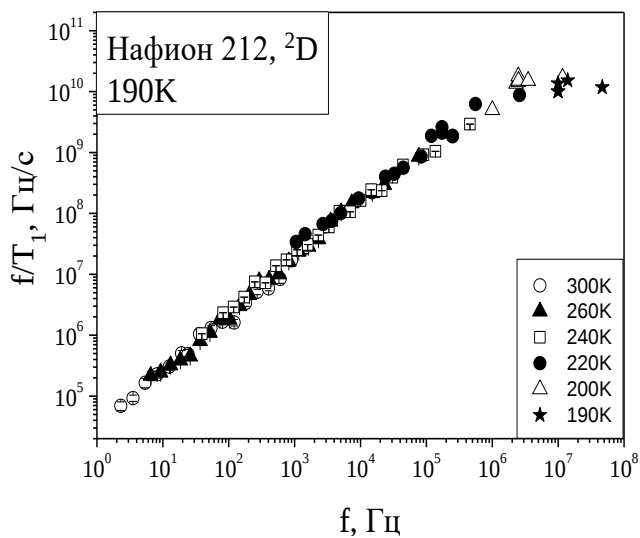


Рисунок 52 — Обобщенная кривая (master curve), сдвинутая к температуре 190K

Процедура сдвига повторяется несколько раз с изменением фиксированной температуры. После сдвига к различным выбранным температурам строятся аналогичные обобщенные кривые (master curves) для всех температур, рисунок 53.

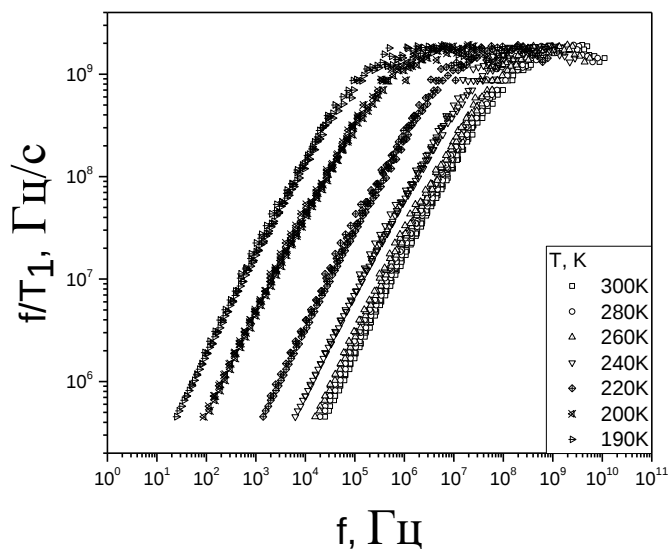


Рисунок 53 — Набор обобщенных кривых (master curves) в широком температурном интервале

Каждая master curve на рисунке 53 имеет свой максимум при определенной частоте, рисунок (55 (а)). Обратная величина этого максимума есть время корреляции τ_c . Время корреляции в дейтерированной подсистеме $\tau_c = 1/f_{\max}$ рисунок 54 (б)). характеризует вращательное движение молекулы D_2O , т.е. $\tau_c = \tau_{rot}^D$.

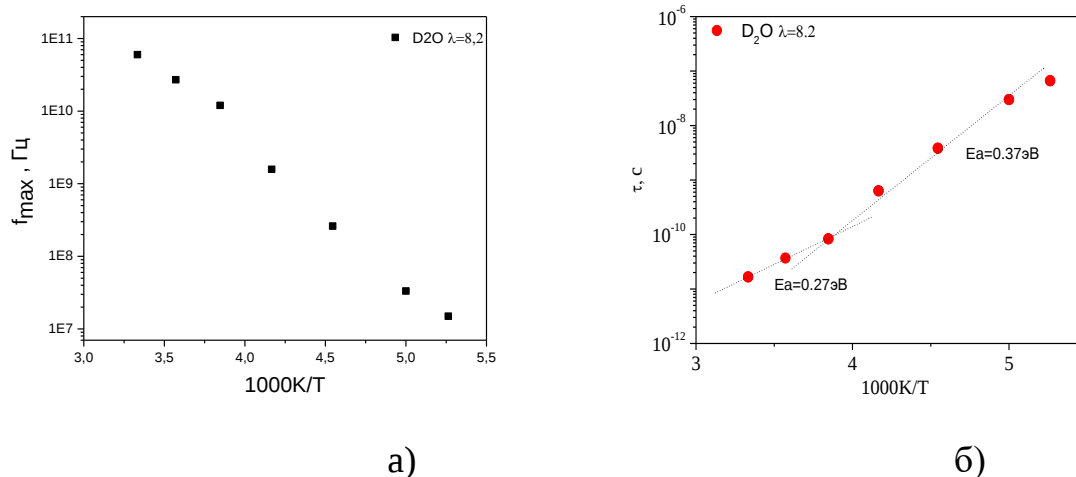


Рисунок 54 — Температурная зависимость максимальных частот $f_{\max}$ (а) и времен корреляции τ_c (б) для дейтерированного Нафион 212 в аррениусовских координатах

Анализ энергий активации времен корреляции показал, что в интервале температур 190-230 К эта величина составила $E_a(\tau_c) \approx 0.37$ эВ, а в 230-300 К энергия активации $E_a(\tau_c) \approx 0.27$ эВ, что близко к энергиям активации самодиффузии в Нафион 212 $E_a(D_{NMR}) \approx 0.37$ эВ и $E_a(D_{NMR}) \approx 0.22$ эВ для тех же температурных интервалов, соответственно.

Для выяснения вопроса, в какой степени самодиффузия молекул воды определяется ротацией было проведено сравнение 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. Учитывая, что самодиффузия

молекул воды в Нафион происходит по извилистой траектории, то значения τ_{dif}^D определялись как:

$$\tau_{dif}^D = \beta \frac{l^2}{6D^D} \quad (37)$$

где l – длина перескока D_2O молекулы равная 0.28 А [185], β – фактор извилистости равный 0.5 [81] и D^D – коэффициент самодиффузии D_2O молекул (рис.49).

Зависимости времен τ_{dif}^D и τ_{rot}^D в совпадающем температурном интервале показаны на рисунке 55.

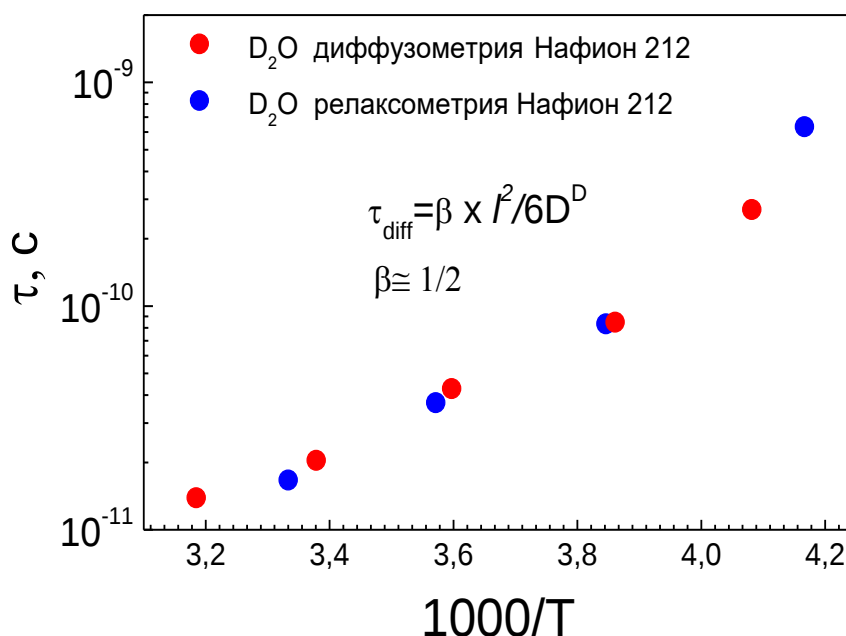


Рисунок 55 — Температурные зависимости ротационного τ_{rot} и диффузионного τ_{dif} времен для Нафион 212 с тяжелой водой (D_2O) при $\lambda \approx 8.2$

Из рисунка 55 видно, что в области температурного пересечения данные для ротационных времен, полученные из ЦП ЯМР релаксометрии и для времен диффузии D_2O , рассчитанные из результатов ЯМР диффузометрии совпадают в пределах экспериментальной ошибки. Исходя из вышеизложенного можно сделать

вывод, что процесс самодиффузии воды в Нафион лимитируется ротационными временами молекул воды.

Совпадение времен диффузии с временами вращения означает, что:

1. Время пребывания молекулы в потенциальной яме в основном определяется временем ее вращения ($\tau_{res}^D \approx \tau_{rot}^D$), т.е. практически отсутствует трансляционное движение всей молекулы. Из литературы известно, что ограниченная вода по своей атомной структуре ближе к гексагональному льду, чем к обычной воде [193,194]. Поэтому можно предположить, что вода в Нафион имеет более упорядоченную кислородную подрешетку по сравнению с объемной водой, но гораздо более разупорядоченную протонную подрешетку, которая обеспечивает высокую протонную проводимость по сравнению с гексагональным льдом.

2. Полученные данные подтверждают предположение о прыжковом механизме самодиффузии. Молекула вращается «в течение долгого времени» (≈ 20 пс при $T = 300$ К) в потенциальной яме, а затем совершает быстрый прыжок ($\tau_{jump} \sim 0.5$ пс, если предположить, что молекула обладает тепловой энергией порядка kT в процессе прыжка).

3. Наблюдаемая «классическая» величина эффекта замещения H_2O/D_2O на коэффициент самодиффузии находит свое естественное объяснение, как результат увеличения момента инерции молекулы воды, приводящий к уменьшению времени вращения, а, следовательно, и времени диффузии в ~ 1.4 раза.

Ротационный механизм диффузии в воде исследовался как экспериментально [201,207], так и теоретически [202]. Как было указано выше, в воде величина изотопического эффекта на коэффициент самодиффузии молекул H_2O составляет $D^H/D^D \approx 1.22$ (при комнатной температуре) и такое отклонение ИЭ от «классического» 1.41 объясняют трансляционно-ротационной связью [201], что фактически соответствует близости времени трансляции и времени вращения молекулы. Механизм ротационного движения в процессе диффузии включает в себя развороты молекул на большие ($\sim 60^\circ$) углы с образованием промежуточного состояния, имеющего бифуркационную водородную связь (дефект с пятью Н связями) с последующим одновременным разрушением старой и образованием

новой водородной связи [202]. Однако, такой механизм обеспечивает смещение протонов, а не всей молекулы воды. Поэтому ответ на вопрос, каков структурный микромеханизм самодиффузии молекул воды, эти модели не дают.

Как отмечалось выше, вода в протонообменных мембранах находится в ограниченном состоянии и согласно исследованиям ограниченная вода заметно более упорядочена по кислороду, чем объемная вода, то есть более близка ко льду [193,194]. Это позволяет использовать для описания ограниченной воды теорию Жаккара, разработанную для льда, описанную в Главе 1. В рамках этой модели, ионные дефекты являются ответственными за перенос заряда и низкочастотную протонную проводимость, тогда как дефекты связей за самодиффузию молекул воды [185]. Причем D-дефект (ориентационный дефект, когда на 1 водородной связи находится 2 протона) можно ассоциировать с межузельным дефектом, когда молекула воды находится в полости (межузельная позиция), образованной гексагональными кольцами молекул воды [213]. Поэтому процесс самодиффузии H_2O молекул воды можно описать, используя феноменологические подходы, развитые для кристаллических тел, где точечные дефекты (межузельные ионы и вакансии) являются ответственными за различные транспортные характеристики.

В работе [15] указывалось, что энергия образования D-дефекта в воде (переход H_2O в межузельную позицию) составляет примерно 0.21 эВ, что близко к энергии активации для процесса самодиффузии. Это позволяет предположить, что в объемной и ограниченной воде процесс самодиффузии при температурах выше 240К обусловлен в основном миграцией D-дефекта, фактически представляющего собой межузельное положение молекулы воды. В Нафион (здесь мы рассматриваем состояния с большим влагосодержанием $\lambda > 6$) кислородная система более упорядочена из-за ограниченного состояния воды, что и приводит к несколько большей энергии активации самодиффузии (0.23эВ) по сравнению с объемной водой (0.17эВ). С другой стороны, в Нафион концентрация ионных дефектов на 5 порядков выше, чем в обычной воде и, следовательно, протонная подсистема более разупорядочена. Поэтому соотношение между характерными временами трансляции и ротации в ограниченной воде в этих полимерах будет выше, чем для

обычной воды, при этом приводя к более высокому значению изотопического эффекта.

Можно предположить следующий механизм единичного перескока D-дефекта (межузельной молекулы воды):

- вращение H_2O в дефектной позиции и подстройка окружающих молекул для создания оптимальной конфигурации;

- время вращения, в основном, определяет оседлое время жизни молекулы;

- в оседлом состоянии имеется малое трансляционное смещение всей молекулы;

- быстрый перескок молекулы в соседнюю позицию, когда время перескока составляет $\sim 0.5\text{пс}$ (в предположении, что молекула обладает тепловой энергией порядка kT в процессе прыжка) существенно меньше времени оседлой $\sim 20\text{пс}$ (времени вращения) жизни молекулы.

Выводы к главе 6

Методом ЯМР релаксометрии с быстрым циклированием магнитного поля проведены исследования мембраны Нафион 212, насыщенной дейтерированной водой, которые позволили экспериментально определить характерные времена вращения τ_{rot} молекулы D_2O в температурном диапазоне 190-300K.

Определено, что времена вращения D_2O молекулы, рассчитанные из измерений ЯМР спектров при быстром циклировании магнитного поля в пределах экспериментальной ошибки совпадают с временами диффузии D_2O молекулы, рассчитанными из измерений 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. Сделан вывод о том, что наблюдаемое в Главе 5 уменьшение коэффициента самодиффузии в Нафион при $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 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.

Глава 7. Практическое применение протонообменных мембран в водородно-воздушных топливных элементах

Важнейшим направлением развития современной энергетики является переход на экологически чистые источники энергии. В этом отношении электрохимические генераторы (ЭХГ) на основе водородно-воздушных топливных элементов являются одним из основных трендов последнего десятилетия, т.к. в процессе получения электроэнергии единственными продуктами реакции являются генерация в окружающую среду тепла и вода.

Наибольший коммерческий успех среди различных типов таких ЭХГ в настоящее время принадлежит топливным элементам на основе перфторированных сульфополимеров типа Нафион. Принцип действия топливных элементов на основе протонообменных мембран подробно изложен в Главе 1. Газоплотная протонообменная мембрана является важнейшей составляющей топливного элемента. С одной стороны, она разделяет газовые объемы (потoki) топлива и окислителя, а с другой, селективирует транспорт только протонов (электронная проводимость на несколько порядков ниже протонной).

При современных технологиях создания водородно-воздушных топливных элементов на основе полимерных мембран имеет место ряд факторов, не позволяющих достигать наилучшей производительности и стабильной работы вновь созданных ВВТЭ. К таким факторам относятся:

- наличие органических включений и оксидов платины, остающихся на электродах в процессе их изготовления;
- нарушение гидратированного слоя полимерной мембраны и протонпроводящего иономерного кластера электродов, потерявших воду в процессе изготовления МЭБ (например, при использовании методики горячего прессования);
- низкая каталитическая активность электродов из-за нарушений в трехфазных границах, появляющаяся в результате нанесения каталитических чернил на поверхность газодиффузионного слоя.

Для вывода топливного элемента на рабочие характеристики необходимо предварительно проводить процедуры его активации [214–219]. Такие процедуры применяются как к единичным топливным элементам, так называемым мембранно-электродным блокам (МЭБ), так и к батареям, представляющим собой сборку последовательно соединенных МЭБ. В настоящее время наиболее распространенным типом активации ВВТЭ является потенциостатический режим, когда процесс активации отдельных МЭБ происходит при постоянном напряжении нагрузки $U_n=0.5-0.6$ В топливного элемента [214,215,217]. При этом наблюдается длительный монотонный рост тока с выходом на постоянное значение и это время выхода принимается за время активации (в англоязычной литературе – «break-in»), необходимой для получения рабочих характеристик производительности созданного ВВТЭ. Наряду с таким достаточно простым методом активации предлагаются и более сложные пути достижения требуемой производительности МЭБ, включающие в себя поэтапное варьирование по току нагрузки [217,220], потенциалу нагрузки [214,215], составу газов [217,219] и температуре [217]. При этом используется как отдельное воздействие на МЭБ по каждому из перечисленных параметров, так и комплексное, а суммарная продолжительность таких процедур, как правило, составляет несколько часов. В качестве примера на рисунке 57 показана потенциостатическая активация ВВТЭ при потенциале нагрузки $U_L=0.5$ В. Видно, что ток нагрузки медленно растет со временем и даже через ~5 часов все еще не достигает своих стационарных значений (в отдельных случаях активация может составлять ~24-48 ч). Такая активация является весьма затратной процедурой, т.к. требует постоянного расхода электричества и водорода в течение всего времени активации. Поэтому актуальным является поиск других режимов активации, позволяющих сократить время такой процедуры без

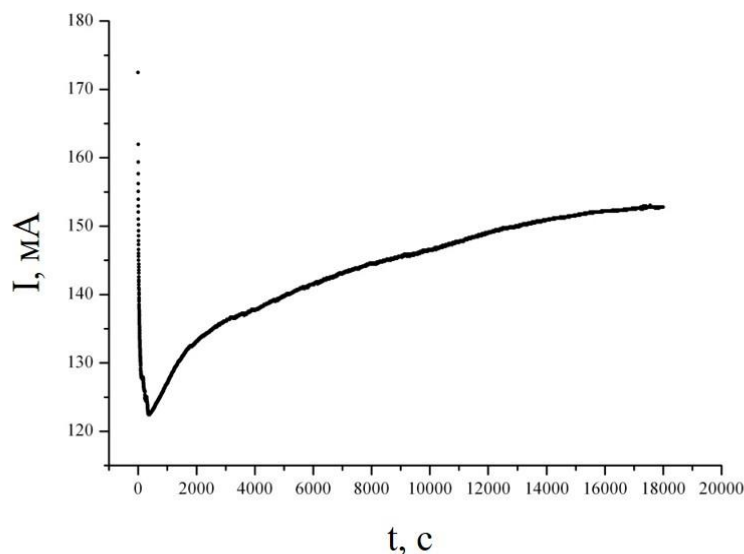


Рисунок 57 — Пример потенциостатической активации МЭБ под нагрузкой $U_L=0.5$ В. Видно, что выход на стационарные характеристики начинается после примерно 5 часов активации

ухудшения рабочих характеристик (производительность, ресурс) ВВТЭ. В частности, в ряде исследований отмечалось, что небольшие по продолжительности воздействия токами короткого замыкания на отработавший длительное время МЭБ могут вернуть его производительность к исходным значениям [217,218].

Для выяснения возможности активации импульсами тока большой плотности вблизи короткого замыкания и определения его оптимальных параметров были проведены исследования следующих импульсных режимов активации при варьировании периода нагрузки под током в потенциостатическом режиме $U_L=0.1$ В и периода простоя (релаксации) при потенциале разомкнутой цепи, U_{ocv} :

1. $\tau_1=20$ с; $\tau_2= 5, 20, 40, 60$ и 80 с (меняется время нагрузки τ_2 , время релаксации τ_1 постоянное);
2. $\tau_1=40$ с и $\tau_2= 5, 20, 40, 60$ и 80 с (также меняется только время нагрузки, а время релаксации постоянное и в два раза больше предыдущего случая).

Согласно литературным данным наиболее активно процесс активации ВВТЭ протекает в первые 3-5 часов, поэтому полным временем импульсного воздействия для обоих режимов (1) и (2) было выбрано наименьшее из этих времен 3 часа. В процессе активации МЭБ измерялись вольт-амперные характеристики образцов до и после их испытаний.

На рисунке 58 приведены I-U (вольт-амперные) и I-P (мощностные) характеристики исходных образцов. Видно, что для всех исследованных образцов зависимости I-U и I-P практически совпадают, что соответствует хорошей воспроизводимости используемого процесса получения МЭБ. На вольт-амперных кривых образцов до их активации можно выделить нелинейный участок при токах менее 30 мА, когда наблюдаемое перенапряжение связано с низкой скоростью электрохимических реакций на электродах (активационные потери) и омический участок, близкий к линейному при токах более 50 мА. Все образцы до активации демонстрируют невысокие значения мощности с максимальной величиной вблизи $P=95\pm 5$ мВт/см².

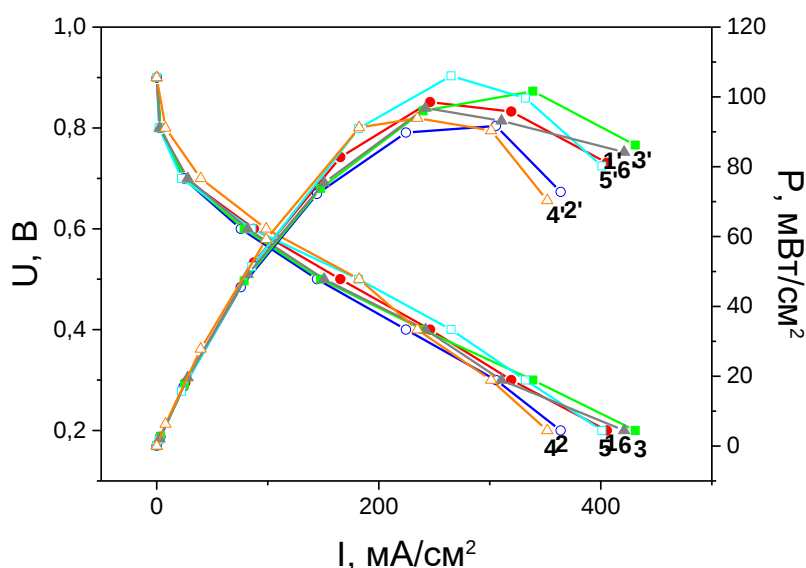


Рисунок 58 — Вольт-амперные (1-6) и мощностные характеристики (1'-6') исходных МЭБ до активации

После импульсной активации (рисунок 59) с фиксированным значением времени релаксации ($\tau_1=20$ с) и различными временами нагрузки (τ_2) величина

снимаемой с МЭБ максимальной мощности значительно возрастает и на I-U зависимостях при токах выше ~500 мА возникает еще один нелинейный участок, отвечающий диффузионным ограничениям.

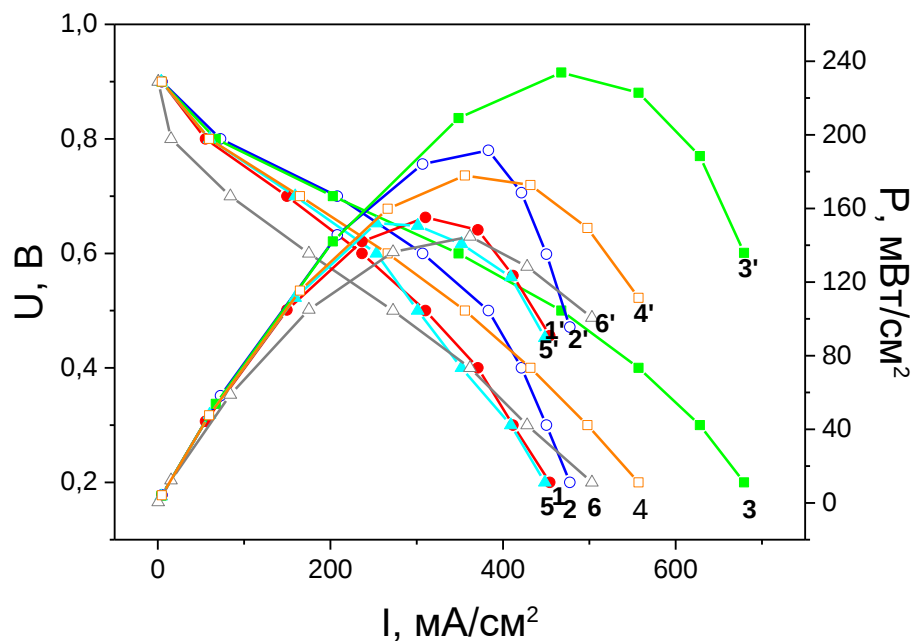


Рисунок 59— Поляризационные кривые (1-6) и мощностные характеристики (1'-6') МЭБ при различных временах нагрузки τ_2 в условиях постоянной величины времени релаксации $\tau_1=20$ с (номера образцов соответствуют рис.1): 1,1' - $\tau_2=5$ с; 2, 2' - $\tau_2=20$ с, 3, 3' - $\tau_2=40$ с ; 4, 4' - $\tau_2=60$ с ; 5, 5' - $\tau_2=80$ с; 6, 6' - стационарный режим 3 часа, нагрузка 500 мВ

Для определения оптимальных параметров активации была построена зависимость максимального значения снимаемой мощности P от времени нагрузки τ_2 , показанная на рисунке 60.

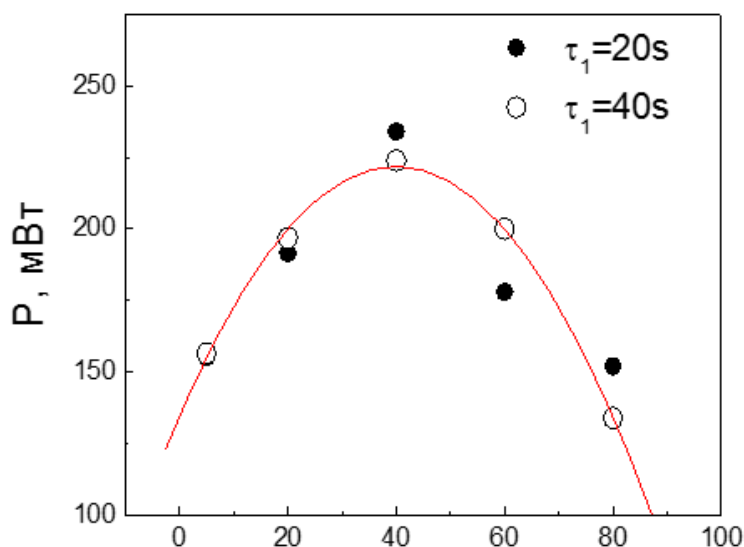


Рисунок 60 — Значения максимума снимаемой мощности P образцов после импульсного воздействия, в зависимости от периода нагрузки τ_2 при периодах релаксации $\tau_1=20$ с и $\tau_1=40$ с

Видно, что максимальное значение мощности отвечает времени нагрузки 40 с (образец №3). По сравнению с исходным значением мощность этого образца после активации увеличилась в два с половиной раза и составила $P=234$ мВт/см². Для сравнения была проведена стандартная активация в потенциостатическом режиме при $U_n=0.5$ В также в течение 3 часов (кривые 6-исходный образец и 6'-образец после активации, показанные на рисунках 58 и 59). Видно, что значения снимаемой мощности в этом случае существенно ниже, чем для образца №3 с оптимальными параметрами импульсной активации. Причем в случае стационарного потенциостатического режима значения снимаемой мощности приближались к характеристикам образца №3 только после ≥ 10 -ти часового воздействия, т.е. импульсный режим активации позволяет сократить время такой обработки более чем в 3 раза. Однако оставался вопрос: оказывает ли влияние данный режим на ресурсное время работы топливного элемента?

Проведение полного ресурсного испытания является трудоемким процессом, требующим больших временных затрат ($>100\ 000$ ч), поэтому разрабатываются протоколы ускоренной деградации и проводятся

сравнительные испытания топливных элементов по утвержденному протоколу. Нами был разработан ускоренный протокол за основу которого взяты документы DOE [221].

Один цикл воздействия состоял из:

1. нахождение МЭБ в состоянии разомкнутой цепи в течение 10 мин с увлажненными газами.
2. МЭБ в потенциостатическом режиме 600 мВ в течение 15 минут с сухими газами.
3. МЭБ в потенциостатическом режиме 400 мВ в течение 5 минут с сухими газами.

Состояние МЭБ после каждого цикла контролировалось измерениями вольт-амперных характеристик и импедансных спектров.

Общее время деградации составило 133 ч или 72 полных цикла.

По итогам проведенных исследований установлено, что деградация мощностных характеристик МЭБ, активированного импульсным режимом составила ~14%, а уменьшение в процессе деградации максимальной мощности МЭБ после стационарного режима активации составило ~15%. Таким образом, проведенные исследования указывают на то, что импульсная активация не влияет на ресурсное время работы и является более эффективной для практического использования в производстве водородно-воздушных топливных элементов, чем используемые в настоящее время стационарные режимы активации.

Создание оптимальных МЭБ позволяет сделать малогабаритные стеки (батареи) с высокой производительностью. Опытный образец такого стека мощностью 30 Вт был создан по технологии производства МЭБ, описанной в Главе 2. Процедура активации стека была аналогична той, что описывалось для МЭБ в данной главе. Процедура используется при создании стеков малой мощности (до 100 Вт), производство которых в настоящее время является серийным в ООО «ИнЭнерджи», сами стеки используются при создании образовательных стендов по водородной энергетике [222]. Для данного образовательного стенда был

разработан стек номинальной мощностью 30 Вт, состоящий из 15 МЭБ. Все МЭБ были изготовлены идентичным образом (см. Главу 2).

На рисунке 61 приведены вольт-амперные $U(I)$ и мощностные $W(I)$ характеристики стека, измеренные на воздухе. В качестве топлива использовался водород, 99.99% чистоты. При работе стека в реальных условиях возможны ситуации, снижающие скорость подачи газа в топливный элемент. Для выяснения граничных условий стабильной работы стека в ситуациях такого рода были проведены исследования при различных потоках водорода в диапазоне 0.4-2.0 л/мин.

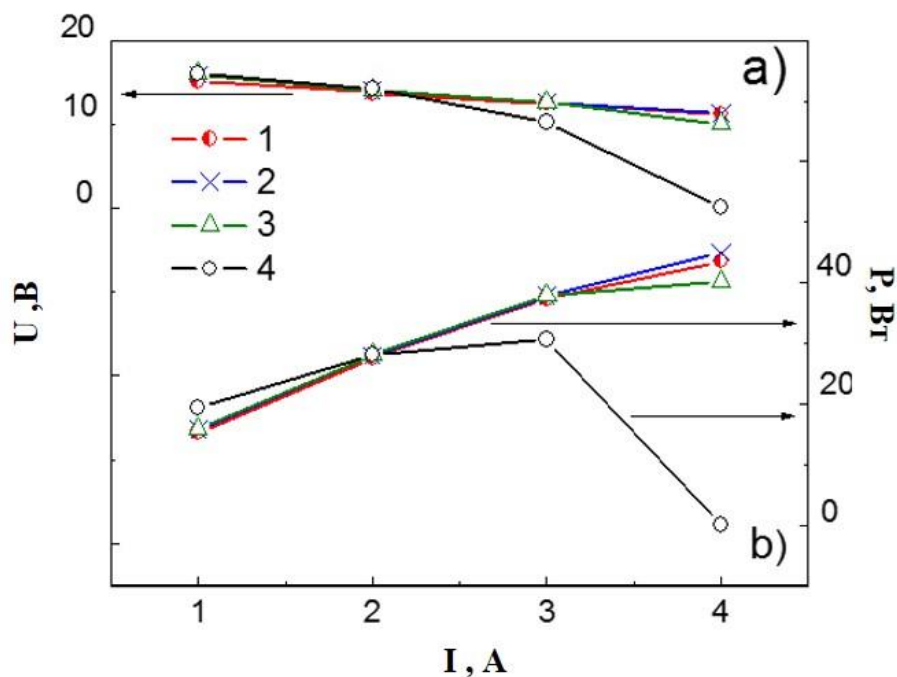


Рисунок 61 — Вольт-амперные и мощностные характеристики стека, используемого в образовательном стенде, при различных потоках расхода водорода, где 1- 1.5 л/мин; 2- 1.0 л/мин; 3- 0.7 л/мин; 4- 0.5 л/мин

Видно, что имеется сильная зависимость снимаемой мощности от потока водорода. Причем при потоках водорода свыше 0.7 л/мин вольт-амперные и мощностные характеристики практически совпадают, а при меньших ~0.5 л/мин происходит сильное падение снимаемой мощности в области токов свыше 3 А.

Более детальные исследования зависимости снимаемой мощности от потока при токовой нагрузке 3 А показывают, что резкое снижение мощности происходит при потоках менее 0,65 л/мин (рисунок 62). Экспериментально определенная граница потока позволяет корректно настроить плату управления, а через нее регулятор расхода газа на оптимальное потребление водорода из металлгидридного источника.

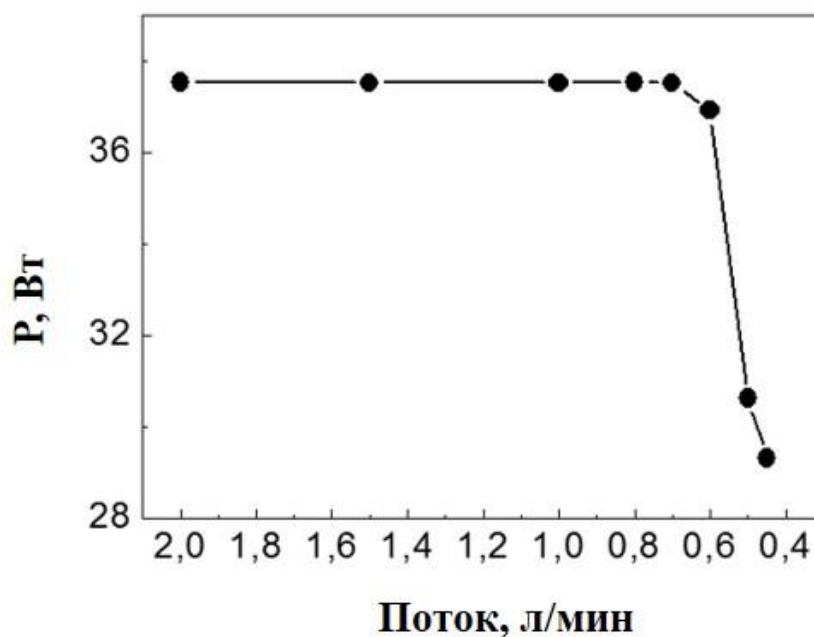


Рисунок 62 — Зависимость снимаемой мощности стека от потока водорода при постоянной токовой нагрузке 3 А

Наряду с мощностными характеристиками, важными параметрами, влияющими на ресурсное время работы стека, являются локальные перегревы и температурные градиенты в стеке, работающем под нагрузкой. На рисунке 63 показаны термограммы (распределение температуры стека со стороны выхода воздуха) при различных токовых нагрузках до 4 А. Температура окружающей среды составляла 25⁰С.

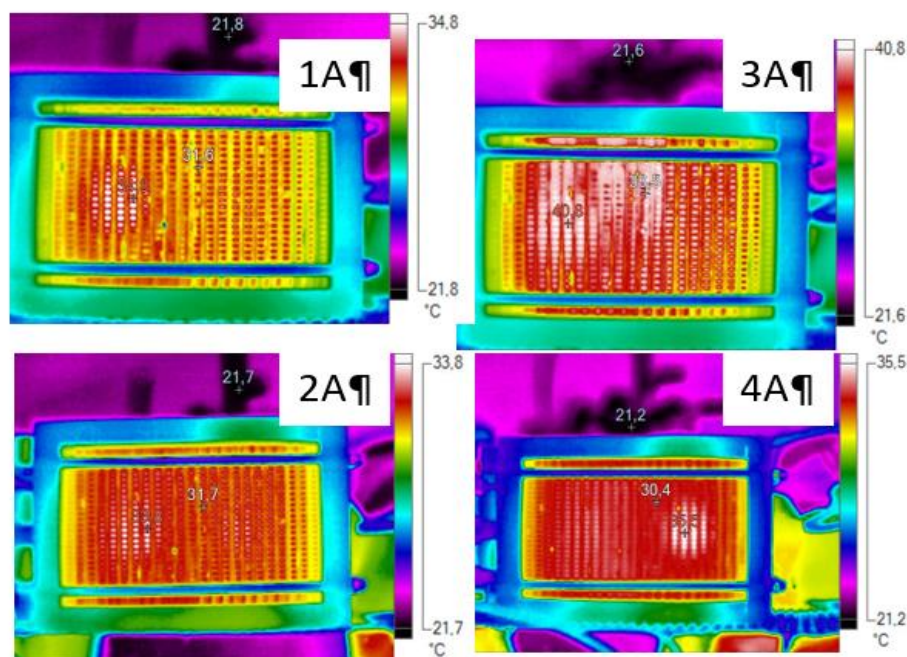


Рисунок 63 — Двумерная термограмма стека со стороны воздушного выхода при потоке водорода 0,7 л/мин и токовых нагрузках $I = 1, 2, 3$ и 4 А

Изображения регистрировались тепловизором Fluke Ti300 IR Fusion Technology после 5 минут работы стека под соответствующей нагрузкой. Видно, что даже при токовой нагрузке 4 А термограмма имеет практически однородный характер при средней температуре $\sim 40^{\circ}\text{C}$ и отклонениях $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Выводы к Главе 7

Проведены исследования по влиянию импульсной активации на электрохимические характеристики топливных элементов на основе протонпроводящей мембраны Нафион. Найдено, что имеется оптимальное соотношение временных параметров импульсной нагрузки, при которых активация идет намного эффективнее, чем в случае потенциостатического или гальваностатического режимов.

Разработан протокол по проведению ускоренной деградации МЭБ. Показано, что импульсная активация не влияет на ресурсное время работы МЭБ и является более эффективной для практического использования в производстве водородно-

воздушных топливных элементов, чем используемые в настоящее время стационарные режимы активации.

Создан стек ТЭ номинальной мощностью 30 Вт, который в настоящее время используется в образовательном стенде по водородной энергетике. Определены оптимальные режимы работы и граничные условия по потоку водорода при которых батарея выходит на рабочие характеристики своей производительности. Показано, что под 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.

Заключение

1. Впервые в широком температурном интервале проведены систематические исследования коэффициентов самодиффузии воды (D_{NMR}) в различных протонообменных мембранах. Найдено, что для всех мембран 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 H/D 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. Впервые 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 батареи (стека) ТЭ на 30 Вт, которая в настоящее время внедрена в серийное производство образовательных стендов по водородной энергетике.

Список литературы

1. Day R. Advancing commercialization of hydrogen and fuel cells technologies through international cooperation of Regulations, Codes and Standards // Hydrogen and Fuel Cells: Fundamentals, Technologies and Applications / ed. Stolten D. Wiley-vch, 2010. P. 908.
2. Mehta V., Cooper J.S. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing // J. Power Sources, 2003. Vol. 114, № 1. C. 32–53.
3. Vielstich W., Gasteiger H.A. Volumes 5 and 6: “Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability” // Handbook of Fuel Cells: fundamentals technology and applications / ed. Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. Wiley, 2009. P. 1090.
4. Kreuer K.D. et al. Nafion membranes: Molecular diffusion, proton conductivity and proton conduction mechanism // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Publ by Materials Research Society, 1993. Vol. 293. P. 273–282.
5. Kusoglu A., Weber A.Z. New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers // Chem. Rev. American Chemical Society, 2017. Vol. 117, № 3. P. 987–1104.
6. Gierke, D. T. The Cluster-Network Model of Ion Clustering in Perfluorosulfonated Membranes // Perfluorinated Ionomer Membranes. American Chemical Society, 1982. P. 283–307.
7. Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // Materials for Sustainable Energy. Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010. P. 238–246.
8. Kreuer K.D. et al. Short-side-chain proton conducting perfluorosulfonic acid ionomers: Why they perform better in PEM fuel cells // J. Power Sources, 2008. Vol. 178, № 2. pp. 499–509.
9. Chaplin M.F. Structuring and Behaviour of Water in Nanochannels and Confined

- Spaces // Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. P. 241–255.
10. Thompson W.H. Perspective: Dynamics of confined liquids // J. Chem. Phys. 2018. Vol. 149, № 17. P. 170901.
 11. Cervený S. et al. Confined Water as Model of Supercooled Water // Chem. Rev. 2016. Vol. 116, № 13. P. 7608–7625.
 12. Liu K.-H. et al. Density and anomalous thermal expansion of deeply cooled water confined in mesoporous silica investigated by synchrotron X-ray diffraction // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2013. Vol. 139, № 6. pp. 064502.
 13. Venzel B.I. et al. Determination of the melting point of ice in porous glass in relation to the size of the pores // J. Eng. Phys. 1985. Vol. 48, № 3. P. 346–350.
 14. Chaplin M.F. Structuring and behaviour of water in nanochannels and confined spaces // Adsorption and Phase Behaviour in Nanochannels and Nanotubes. Springer Netherlands, 2010. P. 241–255.
 15. De Poorter J. An improved interstitial-ice model for pure liquid water // SciPost Phys. 2020. P. 1–15.
 16. 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. American Chemical Society, 2018. Vol. 122, № 19. P. 10600–10606.
 17. Colomer M.T., Rubio F., Jurado J.R. Transport properties of fast proton conducting mesoporous silica xerogels // J. Power Sources. Elsevier, 2007. Vol. 167, № 1. P. 53–57.
 18. Fumagalli L. et al. Anomalously low dielectric constant of confined water // Science (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2018. Vol. 360, № 6395. P. 1339–1342.
 19. Reiter G.F. et al. Evidence for an anomalous quantum state of protons in

- nanoconfined water // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2012. Vol. 85, № 4. pp. 045403.
20. Kolesnikov A.I. et al. Quantum Tunneling of Water in Beryl: A New State of the Water Molecule // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2016. Vol. 116, № 16. pp. 167802.
 21. Zhukova E.S. et al. Vibrational states of a water molecule in a nano-cavity of beryl crystal lattice // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2014. Vol. 140, № 22. pp. 224317.
 22. Yao H. et al. Molecular Recognition of Hydrophilic Molecules in Water by Combining the Hydrophobic Effect with Hydrogen Bonding // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 41. P. 13466–13477.
 23. Product Information General Information on NafionTM Membrane for Electrolysis [Electronic resource]. URL: https://www.chemours.com/Nafion/en_US/assets/downloads/nafion-membrane-electrolysis-product-information.pdf (accessed: 04.06.2019).
 24. Joel Vargas et al. Gas Transport and Ionic Transport in Membranes Based on Polynorbornenes with Functionalized Imide Side Groups. American Chemical Society, 2007.
 25. Jiang J.-S., Greenberg D.B., Fried J.R. Pervaporation of methanol from a triglyme solution using a Nafion membrane: 1. Transport studies // J. Memb. Sci. Elsevier, 1997. Vol. 132, № 2. pp. 255–262.
 26. Yeager H.L., Gronowski A.A. Membrane applications // Ionomers. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. P. 333–364.
 27. Harland R., Prud'homme R. Polyelectrolyte gels: Properties, preparation, and applications. 1992.
 28. Fan Z., Harrison D.J. Permeability of glucose and other neutral species through

- recast perfluorosulfonated ionomer films // Anal. Chem. 1992. Vol. 64, № 11. P. 1304–1311.
29. Battelle Memorial Institute. Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications [Electronic resource]. Columbus, 2016. URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/07/f33/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_pp_chp_fc_systems.pdf (accessed: 12.04.2020).
 30. Page K.A., Rowe B.W. An Overview of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cell Applications // ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2012.
 31. Ko T. et al. Cross-Linked Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Membranes Formed by *in Situ* Casting and Click Reaction for Applications in Fuel Cells // Macromolecules. 2015. Vol. 48, № 4. P. 1104–1114.
 32. Springer T.E., Zawodzinski T.A., Gottesfeld S. Technical Information Bulletins 465-223, 465-225, 465-246. 6. P. Wagner // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, № 8. pp. 20
 33. Bizon N. Current Ripple Active Filtering Techniques for Inverter System Supplied by a Fuel Cell Stack One Teacher and One Student Working with ProjectX View project Reactive Power Control in AC Power Systems, Fundamentals and Current Issues (ISBN 978-3-319-51118-4. 2009.
 34. Inspire, Fit-4-Amanda H. and I.-F. Programme [Electronic resource]. 2019. URL: <http://www.inspire-fuelcell.eu/index.php/inspire-workshop/programme> (accessed: 04.06.2019).
 35. 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.
 36. H. Hunger et al. Fuel Cell: патент № 3,143,440, CIIIA. 1964.

37. Walkowiak-Kulikowska J., Wolska J., Koroniak H. Polymers application in proton exchange membranes for fuel cells (PEMFCs) // *Phys. Sci. Rev. De Gruyter*, 2017. Vol. 2, № 8.
38. Souzy R., Ameduri B. Functional fluoropolymers for fuel cell membranes // *Prog. Polym. Sci.* 2005. Vol. 30, № 6. C. 644–687.
39. Kirsh Y.E. et al. Perfluorinated carbon-chain copolymers with functional groups and cation exchange membranes based on them: synthesis, structure and properties // *Russ. Chem. Rev.* 1990. Vol. 59, № 6. P. 560–574.
40. Ukihashi H., Yamabe M., Miyake H. Polymeric fluorocarbon acids and their applications // *Prog. Polym. Sci.* 1986. Vol. 12, № 4. P. 229–270.
41. Rieke P.C., Vanderborgh N.E. Temperature dependence of water content and proton conductivity in polyperfluorosulfonic acid membranes // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 1987. Vol. 32, № 2–3. P. 313–328.
42. Boyle N.G., McBrierty V.J., Douglass D.C. The behavior of water in Nafion membranes // *Macromolecules*. 1983. Vol. 16, № 1. P. 75–80.
43. Charles R. Martin Robert B. Moore I. Method for the preparation of ionomer films: патент № 4,731,263. CИИА. 1986.
44. Martin C.R., Rhoades T.A., Ferguson J.A. Dissolution of perfluorinated ion-containing polymers // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54, № 9. P. 1639–1641.
45. Lopez-Haro M. et al. Three-dimensional analysis of Nafion layers in fuel cell electrodes // *Nat. Commun. Nature Publishing Group*, 2014. Vol. 5, № 1. P. 5229.
46. Luo X. et al. Water, proton, and oxygen transport in high IEC, short side chain PFSA ionomer membranes: consequences of a frustrated network // *Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry*, 2011. Vol. 13, № 40. P. 18055.
47. Mani A., Holdcroft S. Highly temperature dependent mass-transport parameters for ORR in Nafion® 211 // *J. Electroanal. Chem. Elsevier Sequoia*, 2015. Vol.

651, № 2. P. 211–215.

48. Institut Charles Gerhardt of Montpellier. [Electronic resource]. URL: <http://www.spinam.eu/> (accessed: 04.06.2019).
49. Kreuer K.D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells // J. Memb. Sci. Elsevier, 2001. Vol. 185, № 1. P. 29–39.
50. Julio A. AbuslemeJean et al.. Fluoropolymer film: патент № 10.227.462. EC. 2013.
51. Luo X. Proton transport in the short side chain perfluorosulfonic ionomer membranes. Simon Fraser University. Thesis. 2011.
52. Peron J. et al. Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs // J. Memb. Sci. 2010. Vol. 356, № 1–2. P. 44–51.
53. Ghielmi A. et al. Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer // J. Power Sources. 2005. Vol. 145, № 2. P. 108–115.
54. Merlo L. et al. Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON® Ion for an Evolving Fuel Cell Technology // Sep. Sci. Technol. 2007. Vol. 42, № 13. P. 2891–2908.
55. Yeo R.S., Cheng C.-H. Swelling studies of perfluorinated ionomer membranes // J. Appl. Polym. Sci. 1986. Vol. 32, № 7. P. 5733–5741.
56. Gebel G., Aldebert P., Pineri M. Swelling study of perfluorosulphonated ionomer membranes // Polymer (Guildf). Elsevier, 1993. Vol. 34, № 2. P. 333–339.
57. Zawodzinski T.A. et al. Water Uptake by and Transport Through Nafion® 117 Membranes // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1993. Vol. 140, № 4. P. 1041.
58. McLean R.S., Doyle M., Sauer B.B. High-Resolution Imaging of Ionic Domains

- and Crystal Morphology in Ionomers Using AFM Techniques // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, № 17. P. 6541–6550.
59. Hinatsu J.T., Mizuhata M., Takenaka H. Water Uptake of Perfluorosulfonic Acid Membranes from Liquid Water and Water Vapor // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 1994. Vol. 141, № 6. P. 1493.
60. Roche E.J. et al. Small-angle scattering studies of nafion membranes // *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1981. Vol. 19, № 1. P. 1–11.
61. Gebel G., Diat O. Neutron and X-ray Scattering: Suitable Tools for Studying Ionomer Membranes // *Fuel Cells*. John Wiley & Sons, Ltd, 2005. Vol. 5, № 2. P. 261–276.
62. Van der Heijden P.C., Rubatat L., Diat O. Orientation of Drawn Nafion at Molecular and Mesoscopic Scales // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 14. P. 5327–5336.
63. Mauritz K.A., Moore R.B. State of Understanding of Nafion // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, № 10. P. 4535–4586.
64. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Small-angle x-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. 2. Models for ionic scattering maximum // *Macromolecules*. 1982. Vol. 15, № 1. P. 136–144.
65. Gebel G., Moore R.B. Small-Angle Scattering Study of Short Pendant Chain Perfluorosulfonated Ionomer Membranes // *Macromolecules*. 2000. Vol. 33, № 13. P. 4850–4855.
66. Rollet A.-L. et al. A SANS determination of the influence of external conditions on the nanostructure of nafion membrane // *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2001. Vol. 39, № 5. P. 548–558.
67. Haubold H.-G. et al. Nano structure of NAFION: a SAXS study // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2001. Vol. 46, № 10–11. P. 1559–1563.

68. Rubatat L., Gebel G., Diat O. Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 20. P. 7772–7783.
69. Young S.K., Trevino S.F., Tan N.C.B. Small-Angle Neutron Scattering Investigation of Structural Changes in Nafion Membranes Induced by Swelling with Various Solvents // *Part B Polym Phys*. 2002. Vol. 40. P. 387–400.
70. Rollet A.-L., Diat O., Gebel G. A New Insight into Nafion Structure // *J. Phys. Chem. B*. 2002. Vol. 106, № 12. P. 3033–3036.
71. van der Heijden P.C., Rubatat L., Diat O. Orientation of Drawn Nafion at Molecular and Mesoscopic Scales // *Macromolecules*. 2004. Vol. 37, № 14. P. 5327–5336.
72. Moore R.B., Martin C.R. Morphology and chemical properties of the Dow perfluorosulfonate ionomers // *Macromolecules*. 1989. Vol. 22, № 9. P. 3594–3599.
73. Hata K. et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. // *Science*. American Association for the Advancement of Science, 2004. Vol. 306, № 5700. P. 1362–1364.
74. Brovchenko I., Oleinikova A. *Interfacial and confined water*. Amsterdam: Elsevier, 2008. 305 p.
75. Rasaiah J.C., Garde S., Hummer G. Water in Nonpolar Confinement: From Nanotubes to Proteins and Beyond // *Annu. Rev. Phys. Chem. Annual Reviews*, 2008. Vol. 59, № 1. P. 713–740.
76. Rivin D. et al. Solubility and transport behavior of water and alcohols in NafionTM // *Polymer (Guildf)*. 2001. Vol. 42, № 2. P. 623–635.
77. Takamatsu T., Hashiyama M., Eisenberg A. Sorption phenomena in nafion membranes // *J. Appl. Polym. Sci*. John Wiley & Sons, Ltd, 1979. Vol. 24, № 11.

P. 2199–2220.

78. Morris D.R., Sun X. Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H // J. Appl. Polym. Sci. 1993. Vol. 50, № 8. P. 1445–1452.
79. Krtíl P., Trojánek A., Samec Z. Kinetics of Water Sorption in Nafion Thin Films – Quartz Crystal Microbalance Study // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, № 33. P. 7979–7983.
80. Burnett D.J., Garcia A.R., Thielmann F. Measuring moisture sorption and diffusion kinetics on proton exchange membranes using a gravimetric vapor sorption apparatus // J. Power Sources. 2006. Vol. 160, № 1. P. 426–430.
81. Zhao Q., Majsztrik P., Benziger J. Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2011. Vol. 115, № 12. P. 2717–2727.
82. Benziger J. et al. Mechanical and Transport Properties of Nafion: Effects of Temperature and Water Activity. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011. P. 85–113.
83. Satterfield M.B., Benziger J.B. Non-Fickian Water Vapor Sorption Dynamics by Nafion Membranes // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112, № 12. P. 3693–3704.
84. Yeo S.C., Eisenberg A. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers // J. Appl. Polym. Sci. 1977. Vol. 21, № 4. P. 875–898.
85. Crank J. The mathematics of diffusion. Clarendon Press, 1975. 414 p.
86. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1990. Vol. 137, № 3. P. 886.
87. Slade R.C.T., Barker J., Strange J.H. Protonic conduction and ^1H self-diffusion in nafion film studied by ac conductivity and pulsed field gradient NMR techniques // Solid State Ionics. Elsevier, 1989. Vol. 35, № 1–2. P. 11–15.

88. Zawodzinski T.A. et al. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 1991. Vol. 95, № 15. P. 6040–6044.
89. Stejskal E.O., Tanner J.E. Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42, № 1. P. 288–292.
90. Sillerud L.O. et al. Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes // J. Phys. Chem. 1991. Vol. 95, № 15. P. 6040–6044.
91. Callaghan P.T. Principles of nuclear magnetic resonance microscopy. Clarendon Press, 1993. 492 p.
92. Saito M. et al. Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 2005. . Vol. 109, № 8. P. 3112–3119.
93. Saito M. et al. Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 41. P. 16064–16070.
94. Guillermo A. et al. NMR and Pulsed Field Gradient NMR Approach of Water Sorption Properties in Nafion at Low Temperature // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, № 19. P. 6710–6717.
95. Holz M., Heil S.R., Sacco A. Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ^1H NMR PFG measurements // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2000. Vol. 2, № 20. P. 4740–4742.
96. Tsushima S., Teranishi K., Hirai S. Water diffusion measurement in fuel-cell SPE membrane by NMR // Energy. 2005. Vol. 30, № 2–4. P. 235–245.

97. Hensley J.E. et al. The effects of thermal annealing on commercial Nafion® membranes // J. Memb. Sci. 2007. Vol. 298, № 1–2. P. 190–201.
98. Kidena K. et al. PFG-NMR approach to determining the water transport mechanism in polymer electrolyte membranes conditioned at different temperatures // Eur. Polym. J. 2010. Vol. 46, № 3. P. 450–455.
99. Ye G., Hayden C.A., Goward G.R. Proton Dynamics of Nafion and Nafion/SiO₂ Composites by Solid State NMR and Pulse Field Gradient NMR // Macromolecules. 2007. Vol. 40, № 5. P. 1529–1537.
100. Edmondson C., Fontanella J.. Free volume and percolation in S-SEBS and fluorocarbon proton conducting membranes // Solid State Ionics. Elsevier, 2002. Vol. 152–153. P. 355–361.
101. Gong X. et al. Self-diffusion of water, ethanol and decafluoropentane in perfluorosulfonate ionomer by pulse field gradient NMR // Polymer (Guildf). Elsevier, 2001. Vol. 42, № 15. P. 6485–6492.
102. Ohkubo T., Kidena K., Ohira A. Determination of a Micron-Scale Restricted Structure in a Perfluorinated Membrane from Time-Dependent Self-Diffusion Measurements // Macromolecules. 2008. Vol. 41, № 22. P. 8688–8693.
103. Roy A. et al. Influence of chemical composition and sequence length on the transport properties of proton exchange membranes // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. John Wiley & Sons, Ltd, 2006. Vol. 44, № 16. P. 2226–2239.
104. Mauritz K.A. Dielectric Relaxation Studies of Ion Motions in Electrolyte-Containing Perfluorosulfonate Ionomers. 4. Long-Range Ion Transport // Macromolecules. American Chemical Society, 1989. Vol. 22, № 12. P. 4483–4488.
105. Cahan B.D. AC Impedance Investigations of Proton Conduction in Nafion™ // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1993. Vol. 140, № 12. P. L185.

106. Deng Z.D., Mauritz K.A. Dielectric Relaxation Studies of Acid-Containing Short-Side-Chain Perfluorosulfonate Ionomer Membranes // *Macromolecules*. American Chemical Society, 1992. Vol. 25, № 9. P. 2369–2380.
107. Fontanella J.J. et al. Electrical impedance studies of acid form NAFION® membranes // *Solid State Ionics*. Elsevier, 1993. Vol. 66, № 1–2. P. 1–4.
108. Gardner C.L., Anantaraman A. V. Studies on ion-exchange membranes. II. Measurement of the anisotropic conductance of Nafion® // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 1998. Vol. 449, № 1–2. P. 209–214.
109. Shi S., Weber A.Z., Kusoglu A. Structure/property relationship of Nafion XL composite membranes // *J. Memb. Sci.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 516. P. 123–134.
110. Moukheiber E. et al. Investigation of ionomer structure through its dependence on ion exchange capacity (IEC) // *J. Memb. Sci.* Elsevier, 2012. Vol. 389. P. 294–304.
111. Singhal N., Datta A. Reversible tuning of chemical structure of Nafion cast film by heat and acid treatment // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2015. Vol. 119, № 6. P. 2395–2403.
112. Onishi L.M., Prausnitz J.M., Newman J. Water-nafion equilibria. Absence of schroeder's paradox // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 2007. Vol. 111, № 34. P. 10166–10173.
113. Gostick J.T., Weber A.Z. Resistor-Network Modeling of Ionic Conduction in Polymer Electrolytes // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 179. P. 137–145.
114. Eikerling M., Kornyshev A.A., Stimming U. Electrophysical properties of polymer electrolyte membranes: A random network model // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society, 1997. Vol. 101, № 50. P. 10807–10820.
115. Cappadonia M., Erning J.W., Stimming U. Proton conduction of Nafion® 117

- membrane between 140 K and room temperature // J. Electroanal. Chem., 1994. Vol. 376, № 1–2. P. 189–193.
116. Chen R.S. Studies of Water in Nafion Membranes // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1993. Vol. 140, № 4. P. 889.
117. Matos B.R. et al. Nafion membranes annealed at high temperature and controlled humidity: Structure, conductivity, and fuel cell performance // Electrochim. Acta. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 196. P. 110–117.
118. Fontanella J.J. et al. High-pressure electrical conductivity and NMR studies in variable equivalent weight NAFION membranes // Macromolecules. American Chemical Society, 1996. Vol. 29, № 14. P. 4944–4951.
119. Merlo L. et al. Membrane electrode assemblies based on HYFLON® ion for an evolving fuel cell technology // Separation Science and Technology. Taylor & Francis Group, 2007. Vol. 42, № 13. P. 2891–2908.
120. Maalouf M. et al. Proton Exchange Membranes for High Temperature Fuel Cells: Equivalent Weight and End Group Effects on Conductivity // Electrochem. Soc. 2009. Vol. 25, № 1. P. 1473–1481.
121. Ochi S. et al. Investigation of proton diffusion in Nafion®117 membrane by electrical conductivity and NMR // Solid State Ionics. Elsevier, 2009. Vol. 180, № 6–8. P. 580–584.
122. Paddison S.J., Paul R., Zawodzinski T.A. Proton friction and diffusion coefficients in hydrated polymer electrolyte membranes: Computations with a non-equilibrium statistical mechanical model // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115, № 16. P. 7753–7761.
123. Lu Z. et al. State of Water in Perfluorosulfonic Ionomer (Nafion 117) Proton Exchange Membranes // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 155, № 2. P. B163–B171.

124. Polizos G. et al. State of Water in Nafion 117 Proton Exchange Membranes Studied by Dielectric Relaxation Spectroscopy // MRS Proc. Cambridge University Press, 2006. Vol. 972. P. 0972-AA08-07.
125. Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L. Perfluorosulfonated membrane (Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 1999. Vol. 1, № 19. P. 4619–4628.
126. Robert M. et al. Towards a NMR-Based Method for Characterizing the Degradation of Nafion XL Membranes for PEMFC // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 2018. Vol. 165, № 6. P. F3209–F3216.
127. Siu A., Schmeisser J., Holdcroft S. Effect of Water on the Low Temperature Conductivity of Polymer Electrolytes // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 12. P. 6072–6080.
128. Paddison S.J. Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid–Based Polymer Electrolyte Membranes // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. Vol. 33, № 1. P. 289–319.
129. Roudgar A., Narasimachary S.P., Eikerling M. Hydrated Arrays of Acidic Surface Groups as Model Systems for Interfacial Structure and Mechanisms in PEMs // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110, № 41. P. 20469–20477.
130. Spohr E., Commer P., Kornyshev A.A. Enhancing Proton Mobility in Polymer Electrolyte Membranes: Lessons from Molecular Dynamics Simulations // J. Phys. Chem. 2002. Vol. 106. P. 10560–10569.
131. Mafé S., Manzanares J.A., Ramirez P. Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2003. Vol. 5, № 2. P. 376–383.
132. Ennari J. et al. Modelling a polyelectrolyte system in water to estimate the ion-conductivity // Polymer (Guildf). 1999. Vol. 40. P. 5035–5041.

133. A. A. Kornyshev et al. Kinetics of Proton Transport in Water // J. Phys. Chem. American Chemical Society, 2003. Vol. 107, № 15. P. 3351–3366.
134. Eikerling M. et al. Mechanisms of Proton Conductance in Polymer Electrolyte Membranes // J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105, № 17. P. 3646–3662.
135. Kreuer K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications // Chem. Mater. 1996. Vol. 8, № 3. P. 610–641.
136. Jaccard C. Thermodynamics of irreversible processes applied to ice // Phys. der Kondens. Mater. 1964. Vol. 3, № 2. P. 99–118.
137. Hubmann M. Polarization processes in the ice lattice // Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter Quanta. 1979. Vol. 32, № 2. P. 127–139.
138. Klyuev A. V., Ryzhkin I.A., Ryzhkin M.I. Generalized dielectric permittivity of ice // JETP Lett. 2015. Vol. 100, № 9. P. 604–608.
139. Ryzhkin M.I. et al. Liquid state of a hydrogen bond network in ice // JETP Lett. Pleiades Publishing, 2016. Vol. 104, № 4. P. 248–252.
140. Ryzhkin I.A. et al. Model of a Surface Liquid-Like Layer of Ice // JETP Lett. 2017. Vol. 106, № 11. P. 760–764.
141. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Physics of ice. Oxford University Press, 1999. 373 p.
142. Narten A.H., Levy H.A. Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55, № 5. P. 2263–2269.
143. Li Y., Li J., Wang F. Liquid-liquid transition in supercooled water suggested by microsecond simulations. // Proc Natl Acad Sci U S A. National Academy of Sciences, 2013. Vol. 110, № 30. P. 12209–12212.
144. Malenkov G. Liquid water and ices: understanding the structure and physical properties // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, № 28. P. 283101.

145. Agmon N. The Grotthuss mechanism // Chem. Phys. Lett. North-Holland, 1995. Vol. 244, № 5–6. P. 456–462.
146. Davis C.M., Litovitz T.A. Two-State Theory of the Structure of Water // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42, № 7. P. 2563–2576.
147. Иванчев Сергей Степанович (RU) et al. Способ получения сополимера тетрафторэтилена с 2- фторсульфонилперфторэтилвиниловым эфиром - прекурсора протонопроводящих мембран - методом эмульсионной сополимеризации: pat. 2 545 182(USA. 2013.
148. Рычков Андрей Александрович (RU) et al. Устройство для экспресс-оценки газопроницаемости протонпроводящей мембраны топливного элемента. 2018.
149. Keeler J. Understanding NMR spectroscopy. John Wiley and Sons, 2010. 511 p.
150. Kimmich R. Field cycling in NMR relaxation spectroscopy: Applications in biological, chemical and polymer physics. Ulm, West Germany, 2007.
151. Noack F. NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Pergamon, 1986. Vol. 18, № 3. P. 171–276.
152. Koenig S.H., Brown R.D. Field-cycling relaxometry of protein solutions and tissue: Implications for MRI // Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. Pergamon, 1990. Vol. 22, № 6. P. 487–567.
153. Abragam A. The principles of nuclear magnetism. Clarendon Press, 1983. 599 p.
154. Kimmich R. NMR : Tomography, Diffusometry, Relaxometry. Springer Berlin Heidelberg, 1997. 526 p.
155. Blanz M., Rayner T.J., Smith J.A.S. A fast field-cycling NMR/NQR spectrometer // Meas. Sci. Technol. 1993. Vol. 4, № 1. P. 48–59.
156. Terekhov M. V., Dvinskikh S. V., Privalov A.F. A field-cycling NMR study of

- nematic 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl confined in porous glasses // *Appl. Magn. Reson.* Springer-Verlag, 1998. Vol. 15, № 3–4. P. 363–381.
157. Lips O. et al. Magnet Design with High B₀ Homogeneity for Fast-Field-Cycling NMR Applications // *J. Magn. Reson.* 2001. Vol. 149, № 1. P. 22–28.
158. Bielecki A. et al. Zero-field NMR and NQR spectrometer // *Rev. Sci. Instrum.* 1986. Vol. 57, № 3. P. 393–403.
159. Brown T.L., Cheng C.P. Oxygen-17 nuclear quadrupole double resonance spectroscopy // *Faraday Symp. Chem. Soc. The Royal Society of Chemistry*, 1978. Vol. 13, № 0. P. 75.
160. Lee Y., Michaels D.C., Butler L.G. 11B imaging with field-cycling NMR as a line narrowing technique // *Chem. Phys. Lett.* 1993. Vol. 206, № 5–6. P. 464–466.
161. Lee Y., Butler L.G. Field-Cycling 14N NQR Imaging with Spatial and Frequency Resolution // *J. Magn. Reson. Ser. A.* Academic Press, 1995. Vol. 112, № 1. P. 92–95.
162. Kiryutin A.S. et al. A fast field-cycling device for high-resolution NMR: Design and application to spin relaxation and hyperpolarization experiments // *J. Magn. Reson.* Academic Press, 2016. Vol. 263. P. 79–91.
163. Anoardo E., Galli G., Ferrante G. Fast-field-cycling NMR: Applications and instrumentation // *Appl. Magn. Reson.* Springer-Verlag, 2001. Vol. 20, № 3. P. 365–404.
164. Privalov A.F., Lips O., Fujara F. Dynamic processes in the superionic conductor LaF₃ at high temperatures as studied by spin-lattice relaxation dispersion // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. Vol. 14, № 17. P. 322.
165. Bloembergen N., Purcell E.M., Pound R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // *Phys. Rev.* American Physical Society, 1948. Vol. 73, № 7. P. 679–712.

166. Glockle W.G., Nonnenmacher T.F. Fractional relaxation and the time-temperature superposition principle // *Rheol. Acta*. 1994. Vol. 33, № 4. P. 337–343.
167. Ferry J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley, 1980. 641 p.
168. Flämig M., Hofmann M., Rössler E.A. Field-cycling NMR relaxometry: the benefit of constructing master curves // *Mol. Phys.* Taylor and Francis Ltd., 2019. Vol. 117, № 7–8. P. 877–887.
169. Böttcher C.J.F. et al. *Theory of electric polarization*, Volume 2. 1978. 561 p.
170. Kreuer K.-D. et al. Nafion® Membranes: Molecular Diffusion, Proton Conductivity and Proton Conduction Mechanism // *MRS Proc.* 1992. Vol. 293. P. 273.
171. Petrenko V.F., Whitworth R.W. Electric currents associated with dislocation motion in ice // *J. Phys. Chem.* 1983. Vol. 87, № 21. P. 4022–4024
172. Artemov V.G., Ryzhkin I.A., Sinitsyn V. V. Similarity of the dielectric relaxation processes and transport characteristics in water and ice // *JETP Lett.* Pleiades Publishing, 2015. Vol. 102, № 1. P. 41–45.
173. Kanno H., Angell C.A. Water: Anomalous compressibilities to 1.9 kbar and correlation with supercooling limits // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, № 9. P. 4008–4016.
174. Speedy R.J., Angell C.A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45°C // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 65, № 3. P. 851–858.
175. Franks F. *Water A Comprehensive Treatise*. Boston: Springer US, 1975. 839 p.
176. Wang Y. et al. Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization // *Electrochim. Acta*. Pergamon, 2010. Vol. 55, № 8. P. 2636–2644.

177. Jaccard C. Thermodynamics of irreversible processes applied to ice // *Phys. der Kondens. Mater.* Springer, 1964. Vol. 3, № 2. P. 99–118.
178. Thompson E.L. et al. Investigation of Low-Temperature Proton Transport in Nafion Using Direct Current Conductivity and Differential Scanning Calorimetry // *J. Electrochem. Soc.* The Electrochemical Society, 2006. Vol. 153, № 12. P. A2351–A2362.
179. Artemov V.G., Ryzhkin I.A., Sinitsyn V. V. Similarity of the dielectric relaxation processes and transport characteristics in water and ice // *JETP Lett.* Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 102, № 1. P. 41–45.
180. Dellago C., Naor M.M., Hummer G. Proton Transport through Water-Filled Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 2003. Vol. 90, № 10. P. 105902.
181. Pelmeshnikov A.G., Morosi G., Gamba A. Adsorption of water on silica hydroxyls: DFT calculations (*) // *Nuovo Cim. D.* 1997. Vol. 19, № 11. P. 1749–1758.
182. Gaigeot M.-P., Sprik M., Sulpizi M. Oxide/water interfaces: how the surface chemistry modifies interfacial water properties // *J. Phys. Condens. Matter.* 2012. Vol. 24, № 12. P. 106-124.
183. М. И. Рыжкин и др. Жидкое состояние системы водородных связей льда // *Письма в ЖЭТФ.* 2016. т. 104, вып. 4. с. 248–253.
184. М.И. Рыжкин и др. Теория квазижидкого поверхностного слоя льда // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. т.106, вып. 11, с. 724 – 728.
185. Petrenko V.F., Whitworth R.W. *Physics of ice.* Oxford University Press, 1999. 373 p.
186. Petrenko V.F., Ryzhkin I.A. Non-Joule Heating of Ice in an Electric Field // *J. Phys. Chem. A.* 2011. Vol. 115, № 23. P. 6202–6207.

187. Paddison S.J. Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid–Based Polymer Electrolyte Membranes // *Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews* 4139 El Camino Way, P.O. Box 10139, Palo Alto, CA 94303-0139, USA , 2003. Vol. 33, № 1. P. 289–319.
188. Ryzhkin I.A. et al. High proton conductivity state of water in nanoporous materials // *EPL (Europhysics Lett. IOP Publishing*, 2019. Vol. 126, № 3. P. 36003.
189. Murin A.N., Murin I. V, Portnyagin V.I. The Isotope Effect for Diffusion in Solids // *Russ. Chem. Rev.* 1980. Vol. 49, № 10. P. 968–981.
190. Kreuer K.D., Fuchs A., Maier J. H D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides // *Solid State Ionics. Elsevier*, 1995. Vol. 77, № C. P. 157–162.
191. Sinitsyn V. V et al. Proton-conductivity anisotropy in CsHSO₄ and CsDSO₄ crystals and its response to hydrostatic pressure // *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* Vol. 100. 693–706 p.
192. Bonanos N., Huijser A., Poulsen F.W. H/D isotope effects in high temperature proton conductors // *Solid State Ionics. Elsevier*, 2015. Vol. 275. P. 9–13.
193. Corsetti F., Matthews P., Artacho E. Structural and configurational properties of nanoconfined monolayer ice from first principles // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*, 2016. Vol. 6, № 1. P. 1–12.
194. Strazdaite S. et al. Enhanced ordering of water at hydrophobic surfaces // *J. Chem. Phys. American Institute of Physics Inc.*, 2014. Vol. 140, № 5. P. 054711.
195. A.D. Le Claire In: Eyring H H.D.J.W. *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*. New York: Elsevier, 1975. Vol. 10. 1–588 p.
196. Sinitsyn V. V. et al. Transport properties of CsHSO₄ investigated by impedance spectroscopy and nuclear magnetic resonance // *Ionics (Kiel). Springer*, 2008. Vol.

- 14, № 3. P. 223–226.
197. Cohen M.H., Turnbull D. Molecular transport in liquids and glasses // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1959. Vol. 31, № 5. P. 1164–1169.
 198. Turnbull D., Cohen M.H. Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 1961. Vol. 34, № 1. P. 120–125.
 199. Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R. Gas transport in polymers based on bisphenol-A // J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. John Wiley & Sons, Ltd, 1988. Vol. 26, № 4. P. 709–727.
 200. N Agmon. Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility // J. Chim. Phys. EDP Sciences, 1996. Vol. 93. P. 1714–1736.
 201. Hardy E.H. et al. Isotope effect on the translational and rotational motion in liquid water and ammonia // J. Chem. Phys. American Inst of Physics, 2001. Vol. 114, № 7. P. 3174–3181.
 202. Laage D., Hynes J.T. A molecular jump mechanism of water reorientation // Science (80-.). American Association for the Advancement of Science, 2006. Vol. 311, № 5762. P. 832–835.
 203. Datta R. Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II. Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity Osmotic Pressure of Concentrated and Crowded Protein Solutions View project. 2005.
 204. Mukundan R. Tritium Conductivity and Isotope Effect in Proton-Conducting Perovskites // J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society, 1999. Vol. 146, № 6. P. 2184.
 205. Nowick A.S., Du Y. High-temperature protonic conductors with perovskite-related structures // Solid State Ionics. Elsevier, 1995. Vol. 77, № C. P. 137–146.
 206. Haile S.M., West D.L., Campbell J. The role of microstructure and processing on

- the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate // J. Mater. Res. Materials Research Society, 1998. Vol. 13, № 6. P. 1576–1595.
207. Holz M. et al. Experimental study of dynamic isotope effects in molecular liquids: Detection of translation-rotation coupling // J. Chem. Phys. American Institute of Physics Inc., 1996. Vol. 104, № 2. P. 669–679.
 208. Ryzhkin M.I. et al. Proton Conductivity of Water in Mesoporous Materials // JETP Lett. Pleiades Publishing, 2018. Vol. 108, № 9. P. 596–600.
 209. Lee D.K. et al. Characterization of water in proton-conducting membranes by deuterium NMR T 1 relaxation // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2011. Vol. 115, № 5. P. 776–783.
 210. Lips O. et al. Magnet design with high B0 homogeneity for fast-field-cycling NMR applications // J. Magn. Reson. Academic Press, 2001. Vol. 149, № 1. P. 22–28.
 211. Kirschgen T.M. et al. A deuteron NMR study of the tetrahydrofuran clathrate hydrate Part II:† Coupling of rotational and translational dynamics of water // Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry, 2003. Vol. 5, № 23. P. 5247–5252.
 212. Hofmann M. et al. Segmental Mean Square Displacement: Field-Cycling ¹H Relaxometry vs Neutron Scattering // Macromolecules. American Chemical Society, 2016. Vol. 49, № 20. P. 7945–7951.
 213. Podeszwa R., Buch V. Structure and dynamics of orientational defects in ice // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 1999. Vol. 83, № 22. P. 4570–4573.
 214. Weng F.-B. et al. Design, fabrication and performance analysis of a 200W PEM fuel cell short stack // J. Power Sources. 2007. Vol. 171, № 1. P. 179–185.
 215. Tae Won Lim et al. System and method for activating fuel cell: Патент 8,455,121 B2 USA. 2013.

216. Mahesh Murthy et al. Method and device to improve operation of a fuel. CELL: Патент 0166051 A1 USA. 2006.
217. Yuan X.-Z. et al. Accelerated conditioning for a proton exchange membrane fuel cell // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 340–344.
218. Tingelöf T., Ihonen J.K. A rapid break-in procedure for PBI fuel cells // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, № 15. P. 6452–6456.
219. Yang C. et al. A three-step activation method for proton exchange membrane fuel cells // J. Power Sources. 2012. Vol. 197. P. 180–185.
220. Urbach B. et al. Composite Structures of Polyaniline and Mesoporous Silicon: Electrochemistry, Optical and Transport Properties // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, № 44. P. 16586–16592.
221. Jao T.-C. et al. Diagnosis of PTFE-Nafion MEA degradation modes by an accelerated degradation technique // Int. J. Energy Res. John Wiley & Sons, Ltd, 2011. Vol. 35, № 14. P. 1274–1283.
222. Barabanov E.E. et al. Stand “Hydrogen Energy” // Altern. Energy Ecol. 2018. Vol. 03, № 1–3. P. 57–69.