

УДК 621.793.79

**Исследование процесса сульфирования протонообменных мембран
из радиационно-привитых пленок ПВДФ**Д.Ю. Олейников

Научный руководитель: В.В. Сохорева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: dyo3@tpu.ru**Study of the sulfonation process of proton exchange membranes
from radiation-grafted PVDF films**D.Yu. Oleynikov

Scientific Supervisor: V.V. Sokhoreva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: dyo3@tpu.ru

Abstract. Polymer electrolyte membranes (PEM) with a conductivity around 100 mS/cm were obtained, showing satisfactory water uptake. The relationship between proton conductivity and water uptake of PEM was studied over sulfonation time. Membrane electrode assemblies assembled from these PEM exhibited a current density of 1.15 A/cm² and a power density of 0.45 W/cm².

Key words: fuel cell, membranes, sulfonation

Введение

Топливный элемент (ТЭ) представляет собой устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без сжигания топлива, благодаря чему, получение энергии данным способом получается экологически чистым.

Рост потребления энергии и как следствие использования природных ресурсов, ведет к загрязнению среды. Данная проблема для своего решения требует разработки устойчивых и возобновляемых источников энергии. Одним из таких источников могут быть топливные элементы с протонообменной электролитной мембраной (ПЭМ) [1]. Ожидается что топливные элементы позволят уменьшить выбросы парниковых газов от автомобилей, переведя их на водород [2]. Однако, одна из ключевых проблем широкого применения ТЭ с мембраной на основе «Нафiona» и его аналогов заключается в том, что при температурах выше 80 °С происходит обезвоживание мембраны, что приводит к снижению протонной проводимости. Высокая коммерческая стоимость перечисленных выше мембранных материалов ограничивает их применение.

Целью данной работы является исследование закономерностей сульфирования мембран для придания им протонпроводящих свойств.

Экспериментальная часть

Для синтеза ПОМ облученные и привитые пленки из ПВДФ, толщиной 50 мкм, сульфировали в концентрированной H₂SO₄. Сульфирование H₂SO₄ проводилось в растворе с дихлорэтаном (C₂H₄Cl₂) в соотношении 80 % и 20 % соответственно при температуре 75 °С.

Для основных параметров оценки мембран были выполнены измерения степени сульфирования, протонной проводимости и влагопоглощения. Степень сульфирования определялась гравиметрически, по разности масс до и после сульфирования. Оценка влагопоглощения была выполнена аналогичным образом, мембрана взвешивалась до и после увлажнения.

Измерение протонной проводимости проводилось в двухэлектродные ячейки в потенциометрическом режиме, влажность мембраны составляла 80 %. Для этого был использован потенциостат-гальваностат Р-45Х (Electrochemical Instruments, Россия).

Для исследования эффективности работы ПЭМ были собраны мембрано-электродные блоки (МЭБ). В качестве катализаторов использовался порошок Pt/C (40 масс. % Pt). Загрузка катализаторов на двух электродах составила 300 мкг/см². Сборка МЭБ осуществлялась методом горячего прессования. Прессование происходило при температуре 120 °С, в течении 90 с. Температура МЭБ при измерение поляризационных кривых составляла 60 °С, влажность газов 80 %.

Результаты

На рисунке 1 представлена экспериментальная зависимость степени сульфирования от времени реакции.

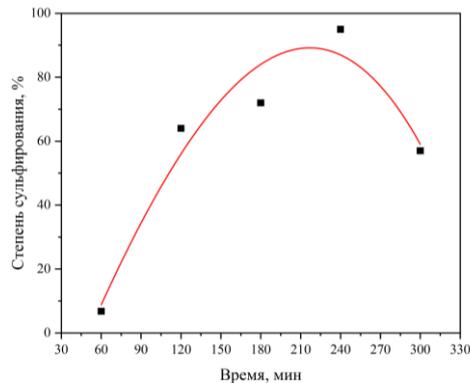


Рис. 1. Зависимость степени сульфирования от времени

Из графиков следует что максимум степени наблюдается при 240 минутах и соответствует 90 %. Далее спад кривой можно объяснить тем, что все сульфорирующие группы присоединились и для дальнейшего протекания процесса недостаточно агентов прививки.

На рисунке 2а приведена зависимость проводимости ПЭМ в зависимости от времени сульфирования. Максимум протонной проводимости наблюдается при 180 минутах, после чего происходит спад. Вероятно, это связано с избыточным влагопоглощением у ПЭМ, которое увеличивается экспоненциально в зависимости от времени сульфирования (рисунок 2б).

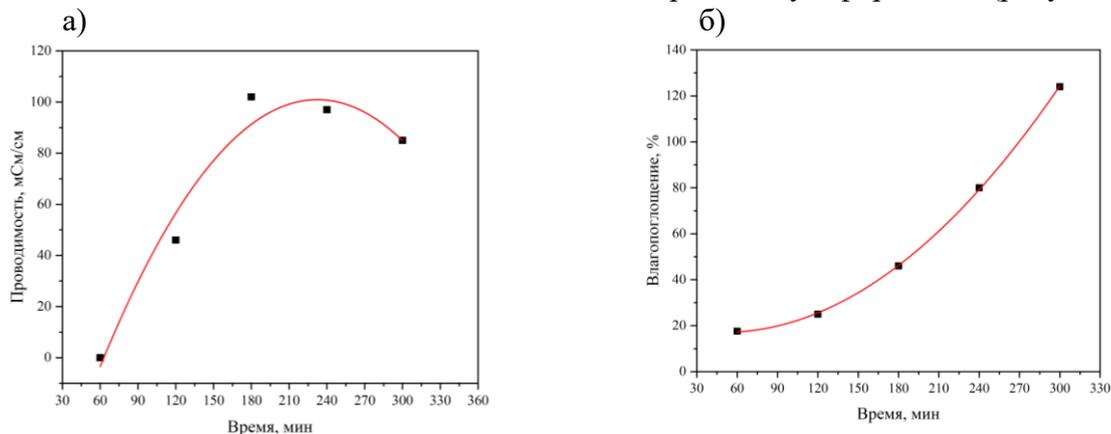


Рис. 2. Основные параметры ПОМ: а) зависимость протонной проводимости от времени сульфирования; б) зависимость влагопоглощение ПОМ от времени сульфирования

Исходя из полученных данных протонной проводимости и влагопоглощения были выбраны наиболее оптимальных ПЭМ для сборки МЭБ. На рисунках 3 показаны поляризационные кривые для ПЭМ сульфированной 180 минут. Для вывода на рабочий режим было проведено циклирование в диапазоне потенциалов 0,9–0,3–0,9 В (рисунок 3а).

После вывода на рабочий режим была снята зависимость поляризационных кривых от противодействия на электродах (рисунок 3б).

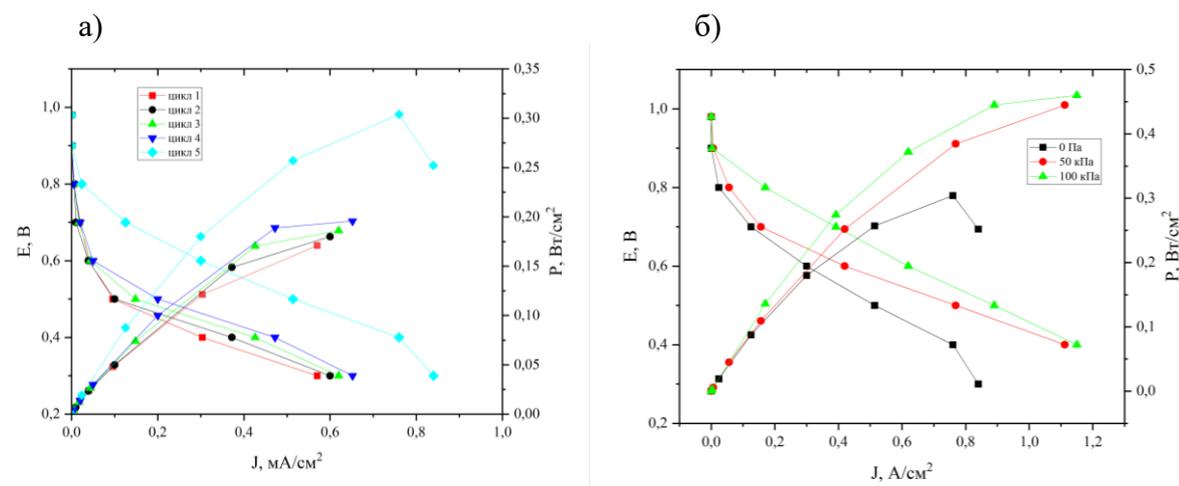


Рис. 3. Работа МЭБ: а – поляризационные кривые, полученные при первом запуске ТЭ; б – поляризационные кривые в зависимости от противодействия на электродах

После первого рабочего цикла происходило постепенное увеличение плотности тока. Плотность тока при 1 цикле составляла $0,3 \text{ A/cm}^2$ при $0,4 \text{ В}$. На 5 цикле МЭБ предположительно вышел на рабочий режим. Плотность тока после выхода на рабочий режим при $0,4 \text{ В}$ составила $0,8 \text{ A/cm}^2$, при максимальной мощности $0,32 \text{ Вт/см}^2$. С увеличением давления до 100 кПа происходило увеличение плотности тока до $1,15 \text{ A/cm}^2$ при $0,4 \text{ В}$, максимальная мощность составила $0,45 \text{ Вт/см}^2$

Заключение

В ходе выполнения данной работы были синтезированы ПЭМ из коммерчески доступного полимерного материала ПВДФ. Были получены ПЭМ с проводимостью порядка 102 мСм/см при удовлетворительном влагопоглощении. Установлена зависимость протонной проводимости и влагопоглощения ПЭМ от времени сульфирования. Из синтезированной ПЭМ были собраны МЭБ способные генерировать плотность тока $1,15 \text{ A/cm}^2$ и мощность $0,45 \text{ Вт/см}^2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Приоритет-2030-НИИ/ЭБ-051-375-2023.

Список литературы

1. Maiti T.K., Singh J., Dixit P., Majhi J., Bhushan S., Bandyopadhyay A., Chattopadhyay S. Advances in Perfluorosulfonic Acid-Based Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: A Review // Chemical Engineering Journal Advances. – 2022. – Vol. 12. – P. 100372.
2. Staffell I., Scamman D., Abad A.V., Balcombe P.E., Dodds P., Ekins P., Shah N.R., Ward K. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System // Energy & Environmental Science. – 2019. – № 12. – P. 463–491.