

06

Кроссовер в метанольном топливном элементе с модифицированной графеном мембраной

© А.Ф. Вяткин,¹ Е.В. Герасимова,² О.В. Кононенко¹

¹Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

²Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: vyatkin@iptm.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2020 г.

В окончательной редакции 15 декабря 2020 г.

Принято к публикации 16 декабря 2020 г.

Продемонстрирована возможность модифицирования протонообменной мембраны Nafion прямого спиртового топливного элемента монослойным графеном методом горячего прессования. Показано, что такая модификация позволяет уменьшить проницаемость мембраны по метанолу при сохранении высокой протонной проводимости мембраны, однако при длительной эксплуатации мембраны без дополнительной защиты барьерного слоя, сформированного таким способом, происходит его отслоение. При использовании мембраны типа Nafion/графен/Nafion сформированный графеновый слой является достаточно защищенным, чтобы снизить кроссовер метанола и увеличить мощность единичного метанольного топливного элемента в 2 раза.

Ключевые слова: графен, кроссовер, мембрана, проницаемость, топливный элемент.

DOI: 10.21883/JTF.2021.06.50866.284-20

Введение

В низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной (т.е. водородно-воздушные, с прямым преобразованием спирта) в настоящее время используют мембраны Nafion в качестве протонпроводящего компонента. Протонная проводимость таких мембран весьма высока, что обеспечивает быстрый транспорт ионов от анода к катоду в ходе работы топливного элемента. Высокая протонная проводимость уменьшает омическое падение напряжения на электролите, а повышенная активность катодного катализатора в водородно-воздушных топливных элементах или катодного и анодного катализаторов метанольных топливных элементов позволяет уменьшить активационные потери, что приводит к увеличению эффективности топливного элемента [1]. Недостатком спиртовых топливных элементов является большой кроссовер топлива через мембрану от анода к катоду, в результате чего происходит падение мощности [2]. Так, напряжение разомкнутой цепи метанольного топливного элемента за счет кроссовера топлива (0.5–0.7 V) значительно ниже, чем теоретическое (1.2 V). Причиной является одновременное протекание двух реакций на катоде, связанных с окислением метанола и восстановлением кислорода, что заметно понижает потенциал катода. В ходе работы топливного элемента явление кроссовера отрицательно сказывается и на характеристиках анода, поскольку происходит потеря топлива и концентрация его в каталитическом слое достигает значений, характерных для диффузионно-контролируемого режима. Кроссовер топлива через мем-

брану также способствует затоплению каталитического слоя водой.

Чтобы уменьшить проницаемость мембраны по топливу и снизить влияние кроссовера на производительность топливного элемента прибегают к различным способам модификации полимерного электролита, например, неорганическими материалами [3,4]. Одним из таких способов является создание барьерных слоев на поверхности мембраны. При создании барьерных слоев важно сохранить высокую протонную проводимость иономера. В работах [5–7] в качестве барьерного слоя предлагается использовать пленки монослойного графена. Отмечается [5], что в определенном температурном интервале пленка монослойного графена является хорошим проводником протонов, но препятствует проникновению частиц большего размера. В работе [6] пленка монослойного графена помещалась на анодную сторону протонообменной мембраны метанольного топливного элемента, выполняя роль барьера для топлива, что приводило к значительному росту плотности мощности. В недавней работе [7] было продемонстрировано, что подобные свойства показывает также топливный элемент, в котором монослой графена помещен между двумя слоями Nafion. Высокая селективность такой мембраны и высокая протонная проводимость достигались, главным образом, за счет кумулятивного эффекта „просеивающей“ природы монослойного графена и существующих структурных дефектов разного масштаба. При этом было установлено, что проницаемость по метанолу при 80°C уменьшается на 68.6%, в то время как проницаемость протонов падает только на 7% по

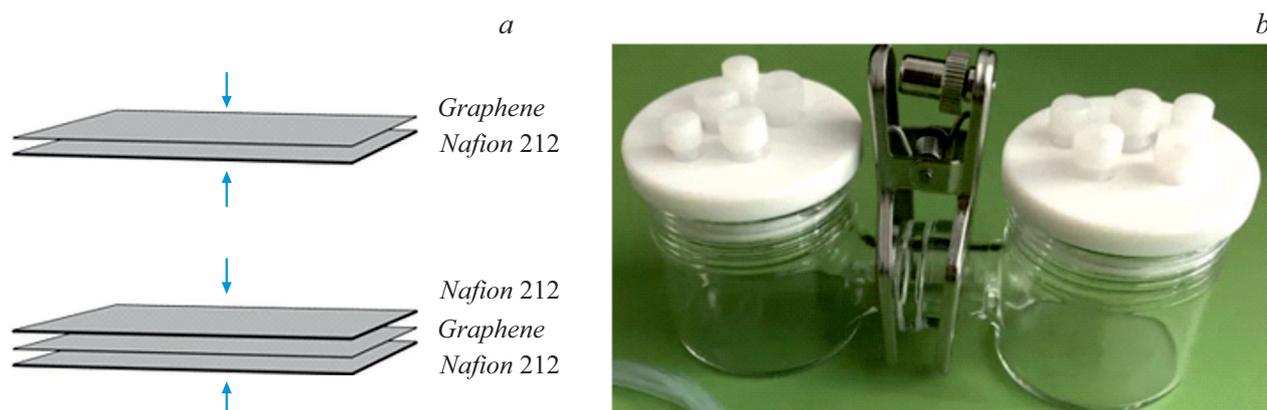


Рис. 1. Схема модификации мембран, используемых в работе (а). Ячейка для исследования проницаемости мембран (б).

сравнению с мембраной из чистого Nafion. Наличие кроссовера топлива в модифицированных мембранах объясняется существованием собственных дефектов и трещин в структуре гибридной мембраны, являющихся следствием процессов переноса графена с ростовой медной подложки на подложку Nafion. Возникает вопрос о том, можно ли упростить процедуру перенесения пленок графена с подложки на мембрану, используя привычную для создания мембранно-электродных блоков топливных элементов (ТЭ) технологию горячего прессования при сохранении полезного эффекта уменьшения кроссовера топлива.

Целью настоящей работы было изучение электрохимических свойств мембраны Nafion, модифицированной слоем графена методом горячего прессования, и определение вольт-амперных характеристик мембранно-электродного блока (МЭБ) метанольного топливного элемента с такой мембраной.

1. Методика эксперимента

1.1. Получение модифицированной мембраны

В работе [8] рассматривается метод контролируемого синтеза графена на поверхности медной фольги с использованием холодной имплантации атомов углерода. Основные принципы данного метода представлены подробно в работе [9]. Показано, что при определенных условиях обработки имплантированных углеродом образцов медной фольги: температуры отжига, времени отжига и скорости охлаждения на поверхности образцов медной фольги — формируются монослойные пленки графена. Поэтому данный способ был использован для получения пленок графена в настоящей работе.

Для изготовления модифицированной графеном мембраны пленка монослойного графена, выращенная на меди по методике [9], помещалась на поверхность мембраны Nafion 212 (50 μm толщиной) и подвергалась горячему прессованию при 130°C в течение 5 min с „переводом“ слоя графена на мембрану. Аттестация

пленки графена проводилась, как указано в работе [9], по спектрам комбинационного рассеяния, при этом при перенесении пленки дефектность увеличивается. Пористость и сплошность пленки, переведенной на мембрану, не изучались в настоящей работе. Для использования в топливном элементе проводили горячее прессование второго слоя Nafion на сторону, модифицированную графеном, при тех же условиях, что и первое прессование. В результате была сформирована структура мембраны, представляющая собой сэндвич, в котором пленка монослойного графена размещалась между двух слоев Nafion 212. Для сравнения использовали немодифицированную мембрану Nafion 212, а также двоякую мембрану Nafion 212 без барьерного слоя графена, полученную методом горячего прессования при тех же условиях, что и модифицированная. Таким образом, в настоящей работе использовали 2 типа модифицированных графеном мембран: Nafion/графен и Nafion/графен/Nafion, схематично показанных на рис. 1, а.

1.2. Исследование мембран в топливном элементе

Изготовление МЭБ топливного элемента проводилось с использованием газодиффузионных слоев Freudenberg H23C8 для катода и Freudenberg H23C4 для анода. Катализаторы: катод — Pt/C (50% Pt, ООО „ИнЭнерджи“), 1 mgPt/cm², анод — Pt50Ru25/C (25% Ru, 50% Pt, Johnson Matthey), 0.5 mgPt/cm². Сборка МЭБ — горячее прессование при 130°C, 80 atm., 3 min.

Исследование протонной проводимости мембран в МЭБ проводилось в электрохимической ячейке с активной областью — 1 cm² (Electrochem. Inc., рис. 2) методом импедансной спектроскопии на потенциостат-гальваностате P-40X+FRA-24M, при температуре 25°C в атмосфере водород–воздух и при напряжении разомкнутой цепи, после предварительной процедуры разгона МЭБ в режиме саморазогрева при комнатной температуре при 0.4 V и 100% увлажнении входящих газов, поддерживаемом на станции для тестирования ТЭ.

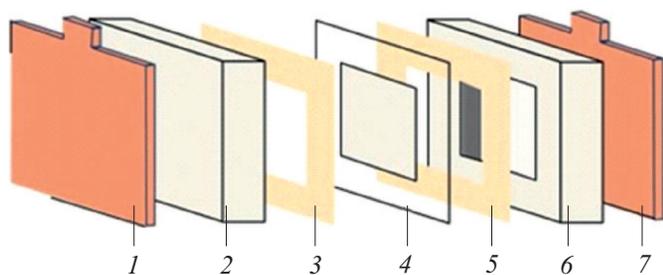


Рис. 2. Схема сборки ячейки для измерения мембранно-электродных блоков в режиме работы топливного элемента: 1, 7 — концевые пластины; 2, 6 — газоподводящие углерод-полимерные пластины; 3, 5 — прокладки; 4 — мембранно-электродный блок.

Сопротивление электролита оценивалось из спектров электрохимического импеданса, полученных на изготовленных мембранно-электродных блоках.

Изучение работы полученных мембранно-электродных блоков в метанольном топливном элементе производилось в той же электрохимической ячейке при 60°C , с использованием реагентов метанол (1 М водный раствор) — воздух. Скорость подачи воздуха — 0.4 L/min , раствора метанола — 5 mL/min . Использовали воздух 100% RH, влажность поддерживали с помощью станции для тестирования ТЭ Greenlight Innovation.

Влажность задавалась путем установки температуры увлажнителя станции и температуры шлангов (на 10°C выше, чем температура ячейки и увлажнителя). На анодной стороне циркулировал раствор метанола, прокачиваемый с помощью циркуляционного мембранного насоса.

Вольт-амперные характеристики сформированных МЭБ определяли методом циклической вольт-амперметрии на потенциостате-гальваностате P-40X+FRA-24M (Electrochemical Instruments) со скоростью 5 mV/s . Эффективность барьерного слоя оценивали по току кроссовера при напряжении начала окисления метанола 0.2 V с заменой потока воздуха на аргон.

1.3. Определение проницаемости мембран по метанолу

Для оценки проницаемости по метанолу измерялся ток кроссовера в мембранно-электродном блоке топливного элемента. С этой целью в тестовой электрохимической ячейке с активной областью 1 cm^2 (Electrochem, Inc.) на анодную сторону подавался 1 М водный раствор метанола (скорость 5 mL/min), а на катодную сторону МЭБ подавался аргон (200 mL/min) и измерялся стационарный ток при напряжении 0.2 V (P-40X+FRA-24M, „Electrochemical Instruments“).

Помимо электрохимических измерений проницаемость мембран по метанолу оценивали и спектроскопическим методом ИК-нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). С этой целью использовалась стеклянная ячейка с двумя пространствами (рис. 1, а),

разделенными однослойной мембраной Nafion 212 и однослойной мембраной Nafion 212 с нанесенным слоем графена. Однослойную мембрану использовали из-за особенностей конструкции ячейки, поскольку жидкость находилась с двух сторон и из-за отсутствия поджима по всей площади мембраны становилось возможным расслоение набухающих мембран. В МЭБ такой поджим обеспечивается газодиффузионными слоями и измерительной ячейкой. Площадь контакта растворов с мембраной — 2.01 cm^2 . В одно отделение помещался 2 М раствор метанола, в другое — тридистиллированная вода. Для определения проницаемости проводился периодический отбор проб ($\sim 10\text{ }\mu\text{L}$) из отделения, заполненного водой, которые анализировали методом ИК-НПВО спектроскопии, оценивая содержание метанола по интенсивности пика поглощения метанола на ИК-спектрах (VERTEX 70v FT-IR, Bruker). Фотография измерительной ячейки представлена на рис. 1, б.

2. Результаты и их обсуждение

Полученные в настоящей работе по описанной выше методике пленки графена были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Из рис. 3 видно, что спектр КР содержит характерные для графена пики: *D*, *G* и *2D*. А соотношение интенсивностей пиков *2D* и *G*, I_{2D}/I_G , ~ 3 , что указывает на однослойный характер сформированной пленки графена.

Для определения проницаемости мембран по метанолу проводили ряд экспериментов. Первоначально изучали проницаемость по метанолу однослойных мембран Nafion 212 — модифицированной и не модифицированной графеном методом ИК-спектроскопии. С этой целью использовали специальную ячейку и условия, описанные в разд. 1. Типичный пик метанола на получаемых ИК-спектрах можно видеть на рис. 4.

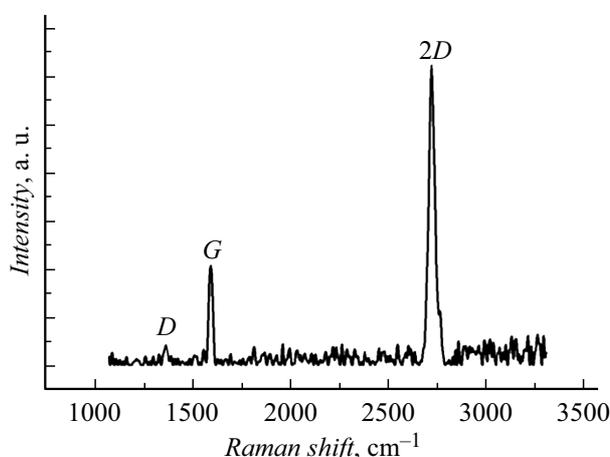


Рис. 3. Типичный спектр комбинационного рассеяния, полученный с имплантированного образца, отожженного при температуре 1273 K в течение 30 min и медленно охлажденного (30 K/min) до комнатной температуры.

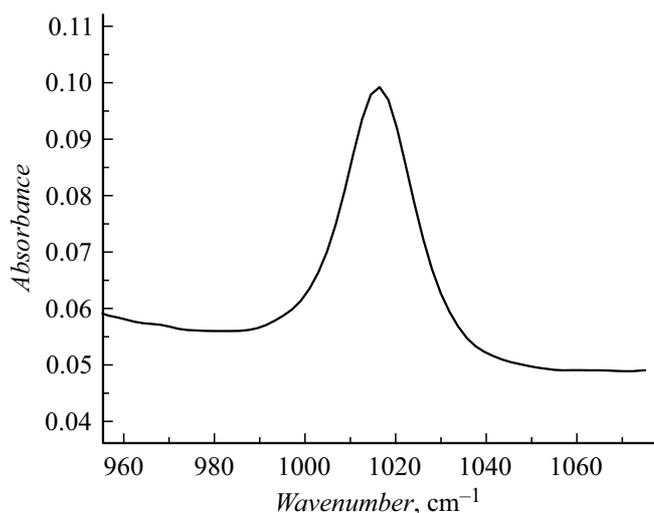


Рис. 4. Фрагмент ИК-НПВО спектра раствора с пиком метанола.

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности пика поглощения метанола в ИК-НПВО спектре от времени эксперимента для мембраны Nafion 212 без слоя графена (*a*) и со слоем графена (*b*). Из анализа наклона полученных зависимостей видно, что в течение первого часа эксперимента проницаемость композитной мембраны с графеном в полтора раза ниже, чем немодифицированной графеном мембраны Nafion 212. Однако в течение последующего часа экспериментов проницаемость модифицированной мембраны увеличилась, что, по-видимому, связано с отслоением графена от поверхности исследуемой однослойной мембраны. На основе уравнения Фика, используя данные плотности квазистационарного потока метанола (наклон кривых рис. 5), толщину мембраны в качестве толщины диффузионного

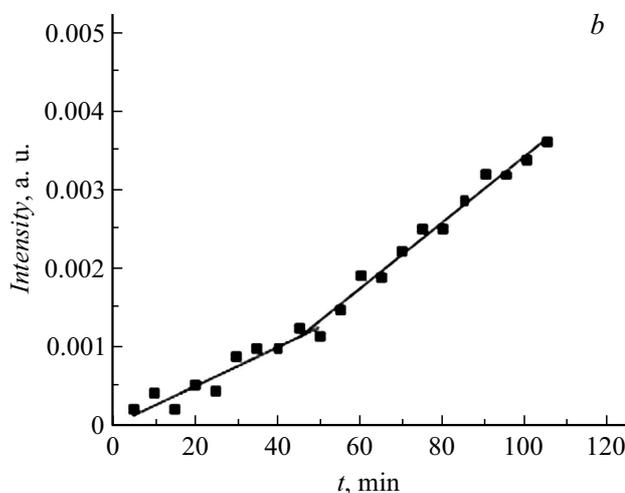
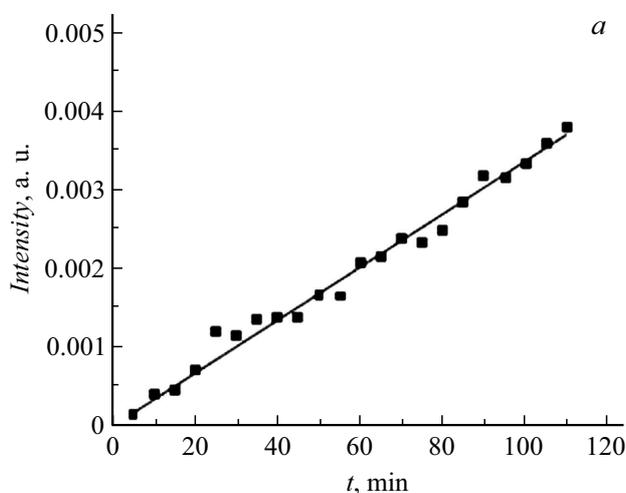


Рис. 5. Зависимость интенсивности пика метанола от времени эксперимента: *a* — мембрана Nafion 212; *b* — мембрана Nafion 212, модифицированная графеном.

слоя и разность концентраций метанола с обеих сторон мембраны, оценивали величину эффективного коэффициента диффузии метанола в мембране, модифицированной графеном, в сравнении с немодифицированной. Эффективный коэффициент диффузии метанола через модифицированную графеном мембрану в течение первого часа измерений составил $9.4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, тогда как для исходной немодифицированной мембраны Nafion 212 — $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Согласно литературным данным, эффективный коэффициент диффузии метанола в мембране Nafion составляет от $1.7 \cdot 10^{-6}$ до $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ [10]. В результате повреждения графенового слоя в конце измерений эффективные коэффициенты диффузии обеих мембран совпадают.

При оценке протонной проводимости исследуемых мембран использовали спектроскопию импеданса. На рис. 6 представлены годографы импеданса мембранно-электродных блоков со сдвоенной мембраной Nafion 212 без слоя графена, и со сдвоенной мембраной Nafion 212 со слоем графена (система Nafion/графен/Nafion) в атмосфере водород–воздух. Видно, что значение отсечки на оси абсцисс, отвечающей сопротивлению электролита, для композитной мембраны с графеном, немного меньше (0.23Ω) в сравнении с мембраной без графеновой пленки (0.25Ω), но находится в пределах погрешности измерений. Следовательно, введение графена в мембрану не увеличивает сопротивление электролита, что говорит о возможности использования такой композитной мембраны в топливных элементах.

Проницаемость по метанолу на сдвоенных мембранах в МЭБ определялась по току кроссовера метанола. Для этого на одну сторону МЭБ подавался раствор метанола, а на другую аргон, и измерялся стационарный ток при заданном напряжении. Как видно из рис. 7, ток кроссовера при напряжении 200 мВ в МЭБ со сдвоенной композитной мембраной с графеном уменьшается на

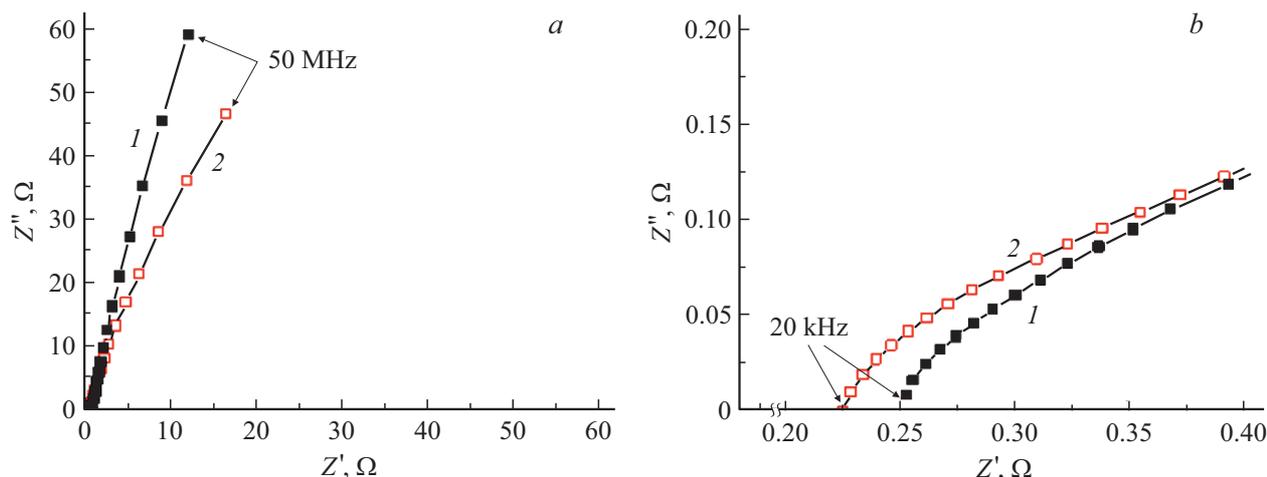


Рис. 6. Спектры импеданса исследуемых мембран: водород–воздух, 100% RH, 25°C. *a* — полный спектр, *b* — увеличение начального участка. 1 — немодифицированная графеном двоянная мембрана Nafion 212, 2 — модифицированная графеном двоянная мембрана (Nafion/графен/Nafion).

20% в сравнении со двоянной мембраной Nafion 212 без графена. Таким образом, можно сделать вывод о том, что модифицирование мембраны графеном действительно способствует уменьшению проницаемости мембраны по метанолу и препятствует переносу топлива на катод топливного элемента.

На рис. 8 представлены вольт-амперные и мощностные характеристики, полученные в работе модельного прямого метанольного топливного элемента с исследуемыми МЭБ. Из рисунка видно, что мощность ТЭ с МЭБ на основе композитной мембраны с графеном

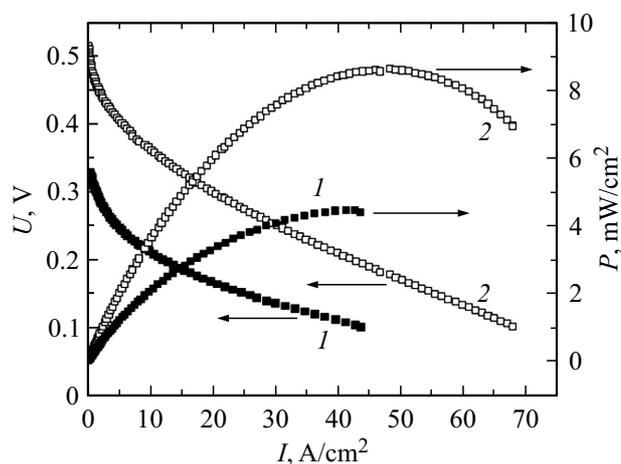


Рис. 8. Вольт-амперные и мощностные кривые метанольного ТЭ. Условия эксперимента: 60°C, 1 М раствор метанола, воздух 100% RH. Мембраны в МЭБ: 1 — немодифицированная графеном двоянная мембрана Nafion 212, 2 — модифицированная графеном мембрана Nafion/графен/Nafion.

выше, чем для немодифицированной двоянной мембраны Nafion 212. Уменьшение кроссовера метанола через мембрану приводит к меньшему падению напряжения на катоде за счет протекания побочных процессов, что видно по напряжению разомкнутой цепи мембранно-электродного блока с использованием модифицированной мембраны.

Заключение

Таким образом, в работе была проверена возможность использования метода горячего прессования для перевода барьерного слоя графена на ионообменную мембрану Nafion 12 для уменьшения кроссовера метанола.

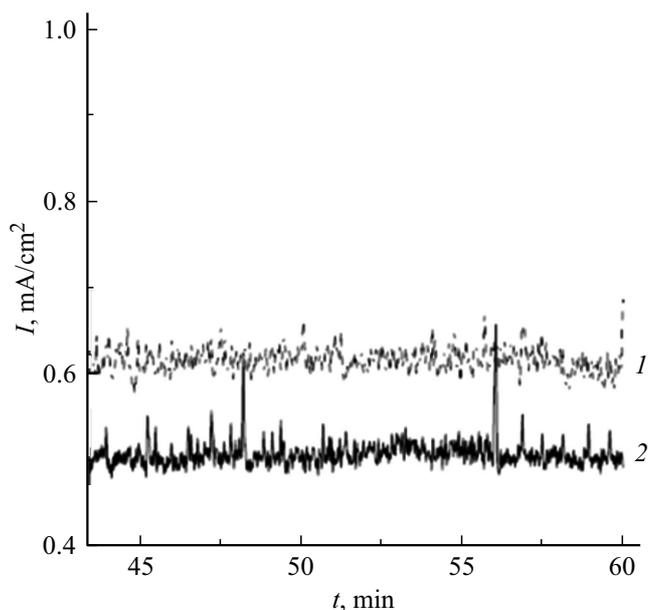


Рис. 7. Ток кроссовера МЭБ, измеренный в условиях: 60°C, 1 М раствор метанола–аргон. 1 — немодифицированная графеном двоянная мембрана Nafion 212, 2 — модифицированная графеном мембрана Nafion/графен/Nafion.

В результате проведенных тестовых экспериментов с мембранно-электродными блоками прямого метанольного топливного элемента было получено экспериментальное подтверждение уменьшения кроссовера метанола через мембрану, модифицированную слоем графена указанным способом. При этом проводимость композитной мембраны сохранилась на уровне мембраны, не модифицированной графеном. Проверка работы тестовых МЭБ в топливном элементе метанол–воздух показала, что уменьшение проницаемости по метанолу положительно сказывается на вольт-амперных характеристиках МЭБ с модифицированной графеном мембраной, увеличивая на 200 mV напряжение разомкнутой цепи и максимальную мощность в 2 раза, даже при использовании катализаторов с уменьшенной загрузкой платины и кислорода воздуха на катоде.

Финансирование

Работа Герасимовой Е.В. по определению проницаемости модифицированных мембран выполнена по теме Государственного задания (№ гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5). Работа Вяткина А.Ф. и Кононенко О.В. выполнена по теме Государственного задания № 0070-2019-0003.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Daping He, Haolin Tang, Zongkui Kou, Mu Pan, Xueliang Sun, JiuJun Zhang, Shichun Mu. *Adv. Mater.*, **29**, 1601741 (2017).
- [2] Zhangxun Xia, Xiaoming Zhang, Hai Sun, Suli Wang, Gongquan Sun. *Nano Energ.*, **65**, 104048 (2019).
- [3] E.V. Gerasimova, E.Yu. Safronova, A.A. Volodin, A.E. Ukshe, Yu.A. Dobrovolsky, A.B. Yaroslavtsev. *Catalysis Today*, **193** (1), 81 (2012). DOI: 10.1016/j.cattod.2012.06.018
- [4] Xuejing Sun, Congrong Yang, Zhangxun Xia, Fulai Qi, Hai Sun, Gongquan Sun. *Inte. J. Hydrogen Energ.*, **45** (15), 8994 (2020).
- [5] S. Hu, M. Lozada-Hidalgo, F.C. Wang, A. Mishchenko, F. Schedin, R.R. Nair, E.W. Hill, D.W. Boukhvalov, M.I. Katsnelson, R.A.W. Dryfe, I.V. Grigorieva, H.A. Wu, A.K. Geim. *Nature*, **516**, 227 (2014).
- [6] S.M. Holmes, Prabhuraj Balakrishnan, V.S.Kalangi, Xiang Zhang, M. Losada-Hidalgo, P.M. Ajayan, R.R. Nair. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1601216 (2017).
- [7] X.H. Yan, R. Wu, J. Xu, Z. Luo, T. Zhao. *J. Power Sources*, **311**, 188 (2016).
- [8] А.Ф. Вяткин. Письма в ЖТФ, **45** (4), 49 (2019). [A.F. Vyatkin. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (2), 170 (2019).]
- [9] Yu.A. Agafonov, V.I. Zinenko, O.V. Kononenko, V.V. Saraikin. *Tech. Phys. Lett.*, **43**, 567 (2017).
- [10] Y.S. Kim, M.A. Hickner, L.M. Dong, B.S. Pivovar, J.E. McGrath. *J. Membrane Sci.*, **243**, 317 (2004).