

УДК 544.6.076.342;66.087.2;621.352.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЪЕМНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН ПРИ РАБОТЕ В ВОДОРОДНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© 2023 г. Д. С. Кудашова^а *, И. В. Фалина^а, Н. А. Кононенко^а, К. С. Демиденко^а

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: pirina71@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.09.2022 г.

После доработки 06.10.2022 г.

Принята к публикации 07.10.2022 г.

Исследована эффективность использования объемно модифицированных платиной перфторированных мембран в водородном топливном элементе, а также изменение их физико-химических и транспортных характеристик на разных этапах эксплуатации мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Изучены толщина, распределение пор по радиусам методом контактной эталонной порометрии, концентрационные зависимости удельной электропроводности и вольтамперная характеристика. Рассмотрено влияние присутствия меди в составе электрокатализатора на характеристики полимерной мембраны. Обнаружено повышение эффективности работы водородного ТЭ как с коммерческим, так и с биметаллическим катализаторами в процессе ресурсных испытаний МЭБ с объемно модифицированными мембранами. Этот результат обусловлен формированием самоувлажняющей структуры на наночастицах платины, расположенных в объеме мембраны.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, модифицирование, наночастицы платины, водородный топливный элемент, удельная электропроводность, распределение пор по радиусам, вольтамперная характеристика

DOI: 10.31857/S2218117223010042, **EDN:** HIGUEB

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы особенно перспективными и быстроразвивающимися устройствами электрохимического преобразования энергии становятся топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной [1, 2] из-за возможности создания на их основе компактных мобильных химических источников электрической энергии. В качестве полимерного электролита в таких устройствах используются фторированные ионообменные мембраны благодаря их высокой устойчивости в окислительных средах. Коммерчески доступными мембранами такого типа являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны Нафийон (США), Flemion (Япония), Dow (США), российский аналог мембрана МФ-4СК [3, 4]. Очевидно, что эффективная работа ТЭ зависит от стабильности работы каждого его компонента в течение длительного времени. Поэтому повышение стабильности и долговечности его ключевых компонентов — протонообменной мембраны и катализатора, имеют решающее значение, обуславливающие срок службы ТЭ. Коммерциализуе-

мость этих экологически чистых устройств также осложняется необходимостью разработки более дешевых каталитических материалов, характеристики которых не уступают традиционно используемым.

Как отмечается в ряде работ, основными причинами снижения характеристик водородных топливных элементов являются изменение свойств катализатора [5, 6], преимущественно на катоде [7], разрушение полимерного электролита [8–10] и появление примесей [11–15], снижающих транспортные характеристики мембраны. В качестве источника посторонних катионов могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится с целью повышения их удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости катализаторов [14–16]. Происходящее растворение легирующего компонента с поверхности катализатора при работе ТЭ приводит как к отравлению перфторированной мембраны, так и к потере части платины за счет разрушения наночастиц катализатора. Более того, примеси переходных металлов в мембранно-

электродном блоке (МЭБ) также катализируют реакцию разложения перекиси водорода с образованием перекисных радикалов, которые атакуют перфторуглеродную цепь мембраны, что, как отмечается авторами [8, 15], приводит к снижению механической прочности и уменьшению протонной проводимости мембран.

Несмотря на то, что протоннообменные мембраны обладают высокой проводимостью, механической и термической стабильностью, их главный недостаток – снижение протонной проводимости в условиях пониженной влажности, что драматически снижает характеристики топливного элемента [1, 4]. Свыше 90°C протонная проводимость перфторированных мембран в условиях ограниченной влажности катастрофически снижается, что делает невозможным их использование при повышенных температурах [3]. Подсыхание мембран в процессе эксплуатации в ТЭ приводит к снижению электропроводности и деградации межфазной поверхности мембрана-катализатор.

Перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран, повышения их протонной проводимости в условиях пониженной влажности является их модифицирование компонентами различной природы [17–19]. В качестве модификаторов полимерных мембран для применения в топливных элементах в литературе описано использование оксидов поливалентных элементов, среди которых можно выделить гидратированный оксид кремния [20], оксид титана [4, 21] и другие, неорганических протонообменников, например, кислый фосфат циркония [22–24] или гетерополи-кислоты [25–29], которые не только существенно увеличивают влагосодержание мембран Нафийон, но и являются дополнительными источниками переносчиков тока. Перспективным типом гибридных систем являются ионообменные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины [29, 30], применение которой обусловлено ее каталитической активностью в реакции восстановления кислорода и окисления водорода. В зарубежной и отечественной литературе большое распространение получила так называемая концепция “самоувлажняющейся мембраны” Watanabe [29, 31–34]. Как отмечается авторами, введение платины в матрицу мембраны приводит к уменьшению сквозного переноса водорода и кислорода (кроссовера) через нее, что

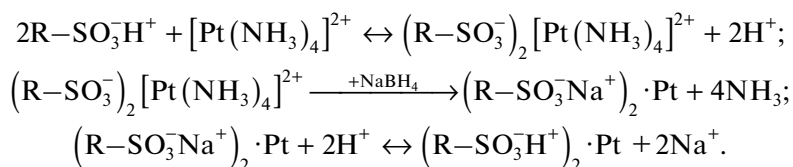
благоприятно влияет на кинетику восстановления кислорода на катоде и приводит к улучшению мощностных характеристик ТЭ [29]. Уменьшение кроссовера также приводит к подавлению реакции образования пероксида водорода, что, в свою очередь, должно приводить к уменьшению деградации полимерного электролита при работе в составе МЭБ топливного элемента. Несмотря на то, что данный подход связан с большим расходом благородного металла, модифицирование протонообменных мембран платиной позволяет существенно повысить эффективность работы ТЭ.

Целью данного исследования являлась оценка эффективности использования перфторированных мембран, объемно модифицированных платиной, в водородном топливном элементе, а также изучение их деградационной устойчивости на разных этапах эксплуатации МЭБ водородного топливного элемента. В задачу работы входила также оценка влияния присутствия меди в составе электрокатализатора на физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики полимерной мембраны в МЭБ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлась перфторированная мембрана МФ-4СК (ОАО “Пластполимер”, г. Санкт-Петербург) толщиной 250 мкм, которая выступала в качестве полимерного электролита МЭБ. Объемное модифицирование перфторированной мембраны платиной проводили с целью создания самоувлажняющейся структуры за счет реакции между водородом и кислородом на поверхности платиновых частиц, расположенных в объеме мембраны. Модифицирование мембраны МФ-4СК наночастицами платины осуществлялось путем химического осаждения по методике, описанной в работе [29]. На первом этапе проводили насыщение мембраны МФ-4СК катионами тетрааминоплатины $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в течение 24 ч при комнатной температуре. По истечении суток проводили восстановление платины избытком боргидрида натрия NaBH_4 на фоне щелочи для подавления его гидролиза. Критерием успешного модифицирования считали получение визуально однородного композита (МФ-4СК/Pt). Общая схема модифицирования описывается реакциями [29]:



Изучение транспортных и структурных характеристик исходной и объемно модифицированных мембран проводили на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ: непосредственно после его прессования (образцы, обозначенные буквой П), а также после ресурсных испытаний в потенциодинамическом режиме (образцы, обозначенные буквой Р). В первом случае МЭБ разбирали сразу после прессования, во втором — после ресурсных испытаний МЭБ. Перед формированием МЭБ мембраны кипятили в дистиллированной воде в течение 3 ч, переводили в протонную форму 1 М раствором серной кислоты, а затем отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

Изготовление и ресурсные испытания МЭБ

Для приготовления каталитических чернил использовали коммерческий катализатор Е-ТЕК-С1-40 (40% Pt на саже Vulcan XC-72) и биметаллический катализатор PtCu₂/C типа “сплав”. Поскольку в задачу работы входило изучение влияния присутствия меди в составе электрокатализатора на физико-химические свойства полимерной мембраны, был выбран катализатор с высоким содержанием меди. Каталитическая смесь с использованием коммерческого катализатора состояла из навески катализатора с учетом загрузки электродов 0.4 мгPt/см², 10% водной дисперсии Нафион (содержание Нафион составляло 12.5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 8 : 1. Рецепт приготовления каталитических чернил с коммерческим катализатором оказалась непригодной при изготовлении чернил с биметаллическим катализатором PtCu₂/C. В результате было скорректировано количество добавляемого изопропанола и дистиллированной воды. Расчет количества катализатора PtCu₂/C проводили с учетом содержания металлов в катализаторе (по массе ω (Pt) = 25%, ω (Cu) = 16%) и необходимой загрузки электродов платиной 0.4 мгPt/см². Характеристики данного катализатора описаны в работе [35]. Приготовление каталитической смеси на основе биметаллического катализатора осуществлялось тем же способом, за исключением соотношения между дистиллированной водой и изопропанолом, которое составляло 2 : 1. Общий объем растворителей составлял 0.6 мл. Полученные смеси диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 мин. Приготовленные каталитические чернила наносили на поверхность углеродной бумаги “Toray EC-TP1-090T” толщиной 280 мкм, размещенной на предварительно обезжиренной и нагретой до 60°C плитке. Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическим слоем, и воз-

душно-сухой мембраны при температуре 117–120°C. Прессование осуществлялось в течение 3 мин при давлении 80 атм. Площадь каждого электрода в МЭБ составляла 5 см².

Ресурсные испытания МЭБ с исходной и объемно модифицированными мембранами проводили при 25°C без дополнительного увлажнения газов в режиме циклирования потенциалов треугольными импульсами в интервале напряжений 0.6–1.2 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в течение 10000 циклов. Вольтамперные характеристики МЭБ измеряли в потенциостатическом режиме до и после ресурсных испытаний в диапазоне потенциалов 0–950 мВ: с шагом 25 мВ в интервале потенциалов 800–950 мВ, с шагом 50 мВ в интервале 0–800 мВ. Время выдерживания на каждой ступени составляло 120 с. Измерение спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц до начала тестирования и каждые 2000 циклов. На основании спектров импеданса определяли омическое сопротивление МЭБ. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 и 180 л/ч, соответственно. Электрохимические характеристики МЭБ изучали с помощью потенциостат-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. После ресурсных испытаний мембрану помещали в дистиллированную воду и тщательно удаляли катализатор с ее поверхности.

Исследование свойств мембран

Измерение концентрационных зависимостей удельной электропроводности проводили ртутно-контактным методом [36] для мембран, приведенных в равновесие с раствором серной кислоты различных концентраций. Сопротивление мембран определяли по активной части импеданса в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц с использованием потенциостат-гальваностата Р-45Х с модулем частотного анализатора “FRA-24М” (Electrochemical Instruments, Черноголовка, Россия). Погрешность определения сопротивления образцов не превышала 5%. Толщины мембран в набухом состоянии (*l*, мм) измерялись цифровым микрометром Inforce 06-11-44 с точностью 0.003 мм.

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводили в гальваностатическом режиме в проточной четырехкамерной ячейке с двумя поляризующими платиновыми и двумя измерительными хлорид-серебряными электродами в растворе серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л. Подробно методика измерения вольтамперных характеристик описана в работе [37].

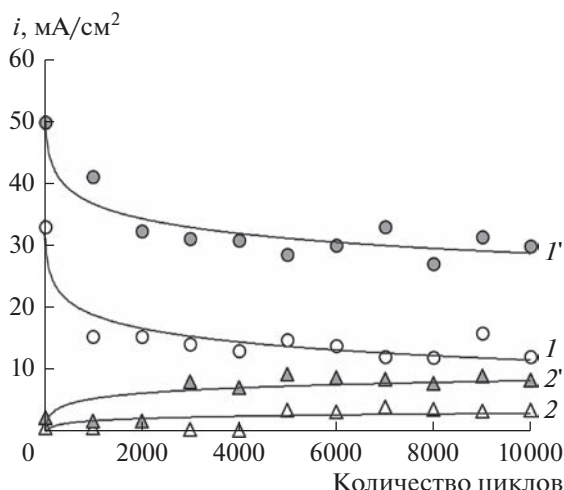


Рис. 1. Изменение плотности тока в процессе ресурсных испытаний МЭБ с: 1 – исходной, 1' – объемно модифицированной мембраной и коммерческим катализатором; 2 – исходной, 2' – объемно модифицированной мембраной и биметаллическим катализатором.

Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах использован метод контактной-эталонной порометрии (МКЭП), рекомендованный IUPAC, как метод изучения структуры пористых тел [38]. Перед исследованием образцы мембран тщательно отмывались дистиллированной водой. Из полученных порометрических кривых в интегральном и дифференциальном виде, а также с привлечением данных по обменной емкости мембран, определяли ряд характеристик их пористой структуры такие как: общая пористость, равная максимальному влагосодержанию (V_0 , см³/г), и удельная площадь внутренней поверхности (S , м²/г). Формулы для расчета величины S , а также методика эксперимента подробно описаны в работах [1, 10].

Для подтверждения объемного модифицирования мембран платиной выполнено исследование срезов воздушно сухих композитов МФ-4СК/Pt с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ресурсные испытания МЭБ с мембранами МФ-4СК и МФ-4СК/Pt и различными катализаторами

Для оценки влияния объемного модифицирования мембран платиной на характеристики ТЭ с коммерческим катализатором выполнены ресурсные испытания МЭБ с исходной и объемно модифицированной платиной мембранами в качестве полимерного электролита, в режиме, эквивалентном длительным ресурсным испытани-

ям [1, 7]. На рис. 1 представлена плотность тока генерации при наложенной разности потенциалов 0.6 В в процессе ресурсных испытаний. Как видно из рисунка, в процессе работы МЭБ с объемно-модифицированной мембраной значения плотности тока примерно в 2 раза выше по сравнению с исходной мембраной. При этом, необходимо отметить, что в случае как исходной, так и объемно модифицированной мембраны плотность тока уже после 2000–3000 циклов сохраняет постоянные значения, что в условиях жестких ресурсных испытаний демонстрирует стабильность работы МЭБ с коммерческим катализатором.

Выполнена оценка влияния биметаллического катализатора на характеристики МЭБ с исходной и модифицированной мембранами. Низкие плотности тока генерации при использовании биметаллического катализатора (рис. 1) обусловлены экранированием поверхности катализатора атомами меди. В процессе циклирования происходит удаление с поверхности слабо связанной меди, в результате чего увеличивается доля поверхности, занятой платиной, и, как следствие, активности катализатора. В то же время локализация образовавшихся катионов меди в каталитическом слое не позволяет достичь высоких значений плотностей тока, сопоставимых с платиновым катализатором. Полученные результаты согласуются с результатами, опубликованными в работе [35].

На рис. 2 представлены вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ после ресурсных испытаний с исходной и объемно модифицированной мембранами. Как видно из рис. 2а, 2б, удельная мощность МЭБ с модифицированной мембраной примерно в 2–3 раза выше, чем для МЭБ с исходной МФ-4СК, независимо от используемого катализатора. Это подтверждает формирование так называемой самоувлажняющейся мембраны в результате образования дополнительной воды на частицах платины, расположенных в объеме мембраны. При этом мощностные характеристики МЭБ с биметаллическим катализатором на порядок ниже, чем на коммерческом из-за отравления перфторсульфокислоты в составе каталитического слоя катионами меди, что ограничивает транспорт протонов к каталитическим центрам [35]. Наблюдаемый эффект увеличения удельной мощности МЭБ является более существенным по сравнению с поверхностным модифицированием мембран платиной, где прирост удельной мощности составлял 20% [42], а также введением в объем мембраны платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности нанотрубок галлуазита [43].

Таким образом, на основании ресурсных испытаний МЭБ с исходной и модифицированной мембранами и катализаторами различного состава показано, что наиболее эффективно использо-

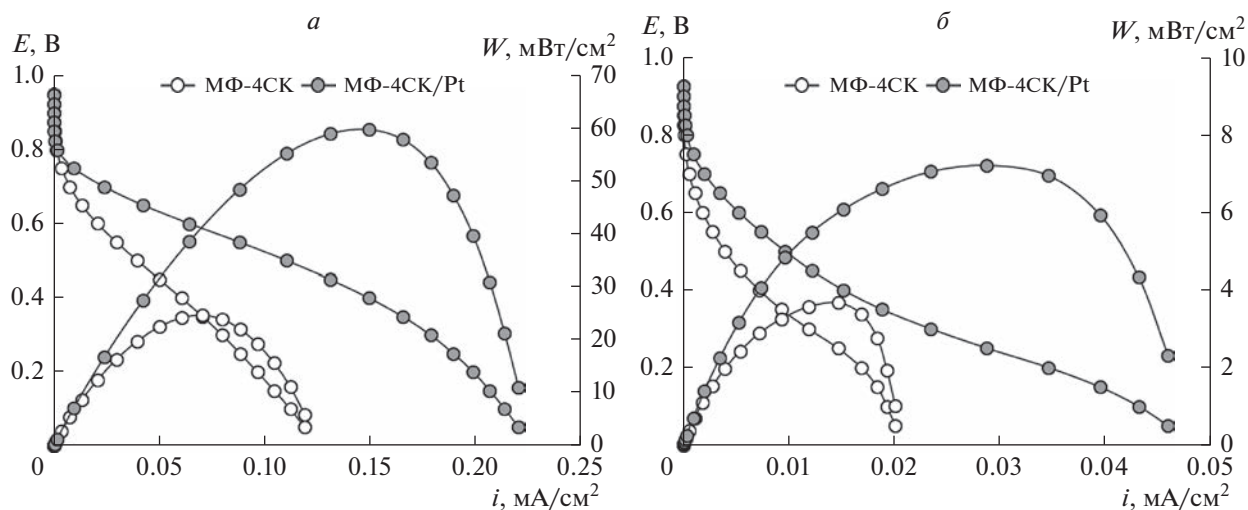


Рис. 2. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с коммерческим (а) и биметаллическим (б) катализаторами.

вать в МЭБ модифицированную платиной мембрану МФ-4СК в сочетании с коммерческим катализатором.

Физико-химические и структурные характеристики мембран

В табл. 1 представлены физико-химические и структурные характеристики всех исследованных мембран. Толщина образцов определялась для каждого образца индивидуально до (l_0) и после (l_1) прессования или ресурсных испытаний с различными катализаторами. Отличие в начальных толщинах образцов обусловлено разной толщиной исходной мембраны МФ-4СК, которая согласно данным производителя составляет 220 ± 20 мкм. Для образца 2 приведены значения толщины до и после модифицирования.

Как можно видеть, модифицирование платиной не оказывает влияния на толщину мембраны, что указывает на малое количество наночастиц платины в ее объеме. Это подтверждается результатами изучения оптических изображений поверхности (рис. 3а) и среза (рис. 3б) мембраны МФ-4СК/Pt, полученных методом СЭМ. Как видно из снимков, образование платины при модифицировании происходит преимущественно в объеме мембраны МФ-4СК, однако отдельные частицы присутствуют и на поверхности. В целом, наблюдаются отдельные наночастицы Pt, а не их агломераты, что исключает появление электронной проводимости у образца.

Анализируя толщину образцов (табл. 1) после различных этапов использования в ТЭ, можно отметить, что прессование приводит к уменьшению толщины примерно на 6–10% независимо от модифицирования и используемого катализатора.

Таблица 1. Толщина и структурные характеристики перфторированных мембран после различных этапов использования в МЭБ водородного ТЭ

Номер образца	Мембрана	Катализатор	l_0 , мм	l_1 , мм	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г
1	МФ-4СК [37]	—	0.235 ± 0.003	—	0.36	236
2	МФ-4СК/Pt	—	0.205 ± 0.005	0.206 ± 0.005	0.33	182
3	МФ-4СК/Pt-П	Е-ТЕК-С1-40	0.225 ± 0.006	0.202 ± 0.006	0.19	172
4	МФ-4СК/Pt-Р	Е-ТЕК-С1-40	0.209 ± 0.004	0.206 ± 0.003	0.19	169
5	МФ-4СК-П	PtCu ₂ /C	0.256 ± 0.003	0.232 ± 0.003	0.19	177
6	МФ-4СК-Р	PtCu ₂ /C	0.257 ± 0.003	0.230 ± 0.003	0.18	183
7	МФ-4СК/Pt-П	PtCu ₂ /C	0.222 ± 0.003	0.208 ± 0.003	0.19	178
8	МФ-4СК/Pt-Р	PtCu ₂ /C	0.278 ± 0.003	0.272 ± 0.003	0.20	187

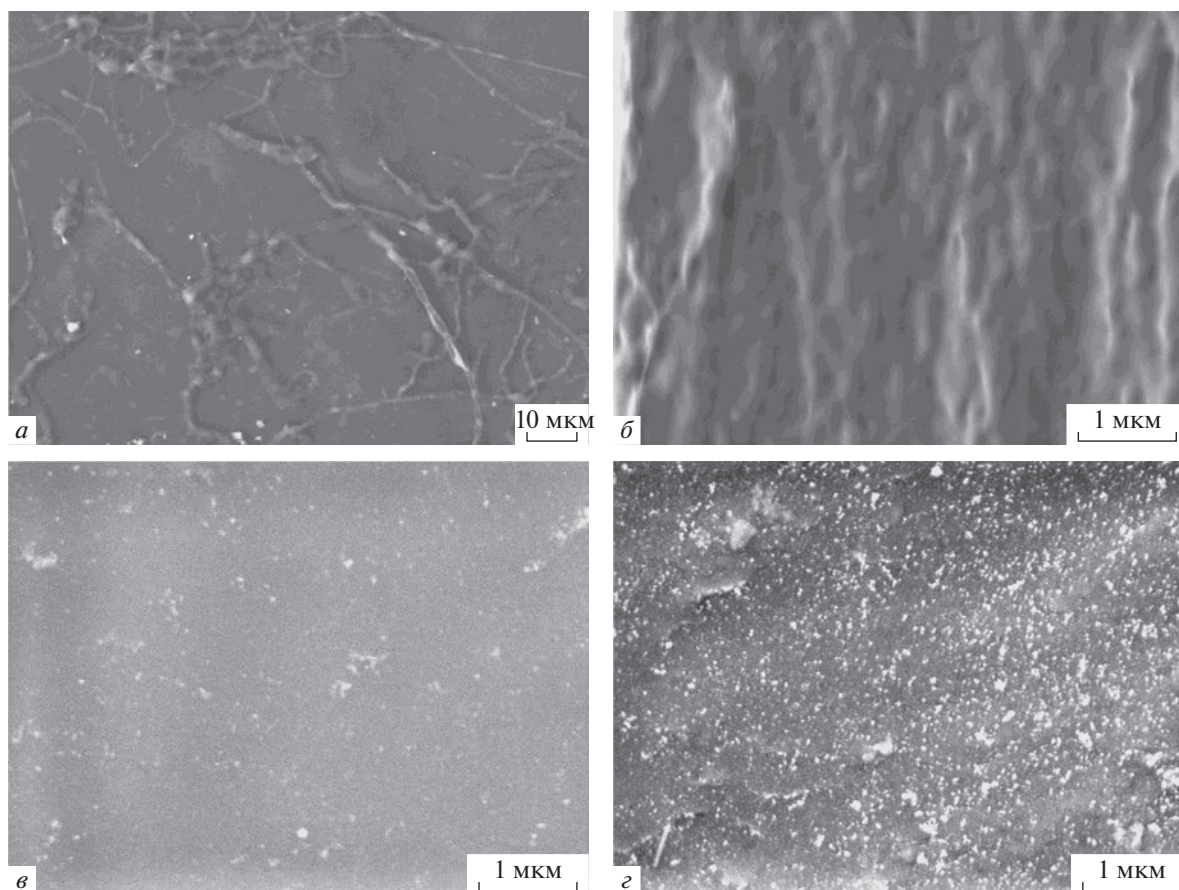


Рис. 3. Оптические изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходной (а, б) и гибридной (в, г) мембраны.

ра. Только для модифицированных образцов наблюдается восстановление толщины до исходных значений после ресурсных испытаний, в то время как толщина исходной мембраны в этих условиях остается пониженной. Это подтверждает эффект самоувлажнения мембраны в результате взаимодействия водорода и кислорода на наночастицах платины в объеме мембраны с образованием воды.

На рис. 4 приведены кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученные МКЭП для мембран МФ-4СК/Pt, после прессования исходной и модифицированной мембран в МЭБ с коммерческим и биметаллическим катализаторами, а также после ресурсных испытаний в ТЭ с различными катализаторами. Это позволяет проследить изменения в структуре перфорированной мембраны после различных этапов эксплуатации в ТЭ, а также оценить влияние модифицирования мембраны наночастицами платины и природы катализатора. Рассчитанные значения удельной внутренней поверхности (S) вместе с максимальным влагосодержанием (V_0) представлены в табл. 1.

Порометрическая кривая для мембраны МФ-4СК представлена в работе [37], а ее струк-

турные характеристики для сравнения указаны в табл. 1. Как видно из приведенных данных, в результате модифицирования максимальное влагосодержание уменьшается на 8%, в то время как удельная площадь внутренней поверхности изменяется на 23%. Это свидетельствует об образовании наночастиц платины вблизи фиксированных групп в нанопорах мембраны, за счет чего происходит снижение их объема, что и приводит к уменьшению величины S .

Как видно из рис. 4, уже после стадии прессования как в исходной, так и в модифицированной мембране происходит снижение максимального влагосодержания мембран от 0.33 до 0.18–0.19 см³/г за счет уменьшения объема пор с радиусом более 15 нм. Причиной этого может быть, как применение давления 80 атм, так и нагревание при температуре 117–120°C. Известно, что даже высушивание на воздухе, которому предварительно подвергаются мембраны перед прессованием, может привести к уменьшению влагосодержания при последующем их набухании. Еще более существенное снижение влагосодержания наблюдали авторы [44] после нагревания мембраны МФ-4СК при 100°C в процессе ее модифици-

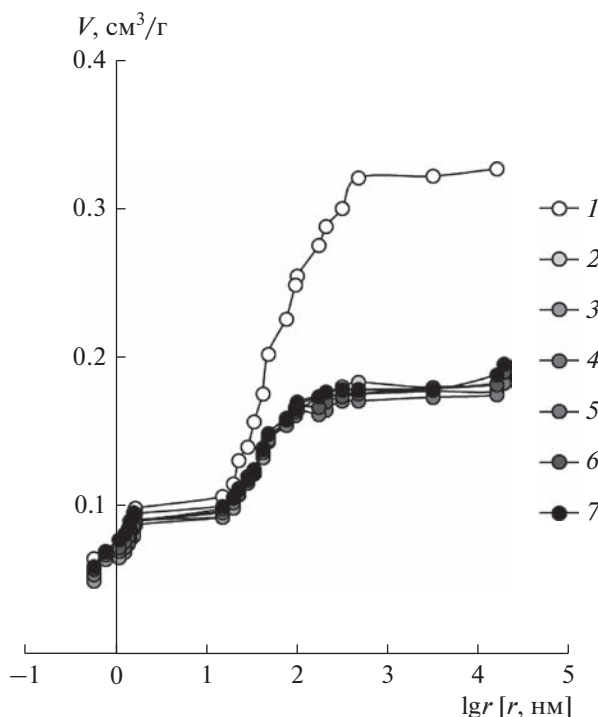


Рис. 4. Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах после различных этапов эксплуатации в ТЭ с коммерческим (2, 3) и биметаллическим (4–7) катализаторами: 1 – МФ-4СК/Pt, 2 – МФ-4СК/Pt-П, 3 – МФ-4СК/Pt-Р, 4 – МФ-4СК-П, 5 – МФ-4СК-Р, 6 – МФ-4СК/Pt-П, 7 – МФ-4СК/Pt-Р.

рования оксидом кремния. Эффект снижения влагосодержания мембраны на 40% после прессования практически не зависит от введения модифицирующей добавки и используемого в МЭБ катализатора.

Помимо общей пористости после прессования мембран закономерно снижается удельная площадь внутренней поверхности. Однако уменьшение S происходит в меньшей степени, чем V_0 . Это связано с тем, что наиболее существенный вклад в величину S вносят так называемые микропоры [45] с радиусом менее 1 нм, объем которых после эксплуатации мембран в ТЭ изменяется незначительно.

Дальнейшая эксплуатация мембран в ТЭ практически не влияет на распределение воды в их структуре. Порометрические кривые набухших мембран после ресурсных испытаний в ТЭ практически одинаковые для исходной и модифицированной мембраны и структурные характеристики (табл. 1) не зависят от используемого в МЭБ катализатора.

Таким образом, наиболее существенное влияние на структуру перфторированных мембран ока-

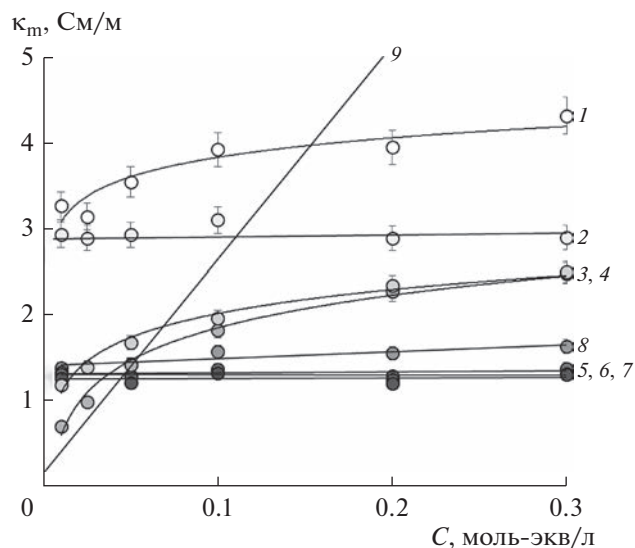


Рис. 5. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1, 9 – раствор H_2SO_4 .

зывает прессование, после чего набухание в воде уже не приводит к восстановлению их структуры.

Транспортные характеристики мембран

На рис. 5 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности исходной и объемно модифицированных мембран после разных этапов работы водородного ТЭ с коммерческим катализатором. Как видно из рисунка, объемное модифицирование мембран платиной приводит к снижению проводимости во всем диапазоне концентраций, что связано с локализацией платины в порах мембраны и уменьшением доли внутреннего равновесного раствора. Это подтверждается отсутствием зависимости проводимости мембраны от концентрации равновесного раствора серной кислоты (кривая 2). Несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК/Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ модифицированные мембраны демонстрируют повышение эффективности его работы. Наблюдаемое противоречие объясняется тем, что в ТЭ мембраны работают в условиях ограниченной влажности, и более существенную роль играет образование воды на наночастицах платины. Это поддерживает собственное влагосодержание мембраны при отсутствии внешнего увлажнения системы. Как видно из представленных зависимостей, стадия прессования оказывает значительное влияние на удельную электропроводность. Основной причиной снижения удельной электропроводности при этом является уменьшение удельного

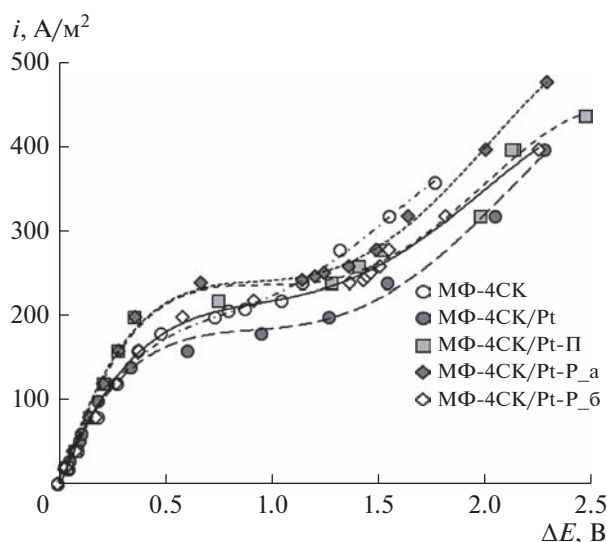


Рис. 6. Вольтамперные кривые мембран в 0.05 моль-экв/л растворе H_2SO_4 ; а и б – к потоку противоионов обращена сторона, контактировавшая с анодом или катодом в МЭБ, соответственно.

влагосодержания по данным МКЭП, однако определенную роль играет также уменьшение обменной емкости на 8–10% в процессе ресурсных испытаний МЭБ в выбранных условиях, которое наблюдалось ранее в работе [37]. В то же время при использовании биметаллического катализатора (кривые 5–8) электропроводность мембран слабо зависит от концентрации серной кислоты и модифицирования платиной и не превышает 1.3 См/м. Наиболее вероятной причиной наблюденияемого эффекта является частичное отравление мембран малоподвижными катионами меди, к которым катионообменные мембраны обладают повышенной селективностью.

Результаты исследования вольтамперных характеристик представлены на рис. 6. В табл. 2 указаны ключевые параметры ВАХ, определенные методом касательных с помощью MS Excel, такие как: плотность предельного диффузионного тока (i_{lim} , А/м²), потенциалы перехода системы в предельное (ΔE_{lim} , В) и сверхпредельное ($\Delta E_{overlim}$, В)

Таблица 2. Параметры ВАХ исследуемых мембран в 0.05 моль-экв/л растворе H_2SO_4

Образец	i_{lim} , А/м²	ΔE_{lim} , В	$\Delta E_{overlim}$, В	Δ , В
МФ-4СК	179	0.42	1.02	0.60
МФ-4СК/Pt	135	0.25	1.70	1.45
МФ-4СК/Pt-П	199	0.35	1.58	1.23
МФ-4СК/Pt-P_a	230	0.41	1.44	1.02
МФ-4СК/Pt-P_б	192	0.46	1.54	1.08

состояние, а также протяженность плато предельного тока (Δ , В).

Как видно из данных табл. 2, в результате модифицирования мембраны наночастицами платины наблюдается снижение плотности предельного тока и возрастание протяженности плато предельного тока. Подобные эффекты отмечались ранее авторами [30], которые объясняли это экранированием фиксированных групп полимерной матрицы модификатором. Измерение ВАХ после прессования и ресурсных испытаний МЭБ с модифицированной мембраной показало, что величина предельного тока и потенциал перехода в предельное состояние увеличиваются, в то время как протяженность плато изменяется незначительно по сравнению с мембраной МФ-4СК/Pt. В связи с тем, что влагосодержание мембраны уменьшается, то причиной более раннего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние является не каталитическая диссоциация воды, а увеличение геометрической неоднородности поверхности в процессе прессования газодиффузионных слоев и мембраны, экспериментально обнаруженное в работе [37], что может приводить к интенсификации электроконвекции. Эта же причина может вызывать увеличение предельного тока из-за уменьшения толщины диффузионного слоя.

Для образца после ресурсных испытаний обнаружена некоторая асимметрия ВАХ при его различной ориентации в ячейке, не превышающая 16% для величины i_{lim} и 6% для остальных параметров ВАХ. Следовательно, контакт поверхности модифицированной платиной мембраны с водородом и воздухом при ее работе в ТЭ вызывает меньшие изменения в свойствах поверхности полимерной пленки по сравнению с немодифицированной мембраной, для которой асимметрия указанных характеристик была существенно выше [37]. Это связано с каталитическим действием платины по отношению к реакции восстановления кислорода. В работах [8, 15, 46, 47] показано, что протекание катодной реакции по перекисному механизму приводит к существенному разрушению полимерных цепей в приповерхностном слое протонообменной мембраны, с образованием каверн и полостей и уменьшением обменной емкости. Обнаруженные в данной работе эффекты влияния модификатора позволяют прогнозировать увеличение долговечности работы МЭБ водородного ТЭ с перфторированной мембраной, модифицированной наночастицами платины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние объемного модифицирования перфторированной мембраны наночастицами платины и состава катализатора на транспортные и структурные свойства композитных мем-

бран МФ-4СК/Pt на разных этапах их работы в МЭБ водородного топливного элемента. Результаты МКЭП показано, что объемное модифицирование не оказывает существенного влияния на структуру мембраны МФ-4СК. При этом, как и в случае исходной мембраны МФ-4СК, механическое и термическое воздействие в процессе прессования МЭБ оказывает наиболее существенное влияние на структуру мембраны, что проявляется в уменьшении ее толщины, суммарного объема пор и общего влагосодержания более чем на 40%. Дальнейшего ухудшения физико-химических характеристик мембран МФ-4СК/Pt после их работы в ТЭ в условиях потенциодинамического режима не происходит. Более того, несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК/Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ модифицированные мембраны демонстрируют повышение эффективности его работы. Повышенные эффективности работы водородного ТЭ как с коммерческим, так и с биметаллическим катализаторами в процессе ресурсных испытаний МЭБ с объемно модифицированными мембранами обусловлено формированием самоувлажняющейся структуры на наночастицах платины, расположенных в объеме мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90099). Авторы выражают благодарность коллективу под руководством профессора В.Е. Гутермана (ЮФУ, г. Ростов-на-Дону) за предоставленный для исследования образец биметаллического катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. № 6. С. 627.
2. Иванчев С.С., Мякин С.В. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 6. С. 117.
3. Добровольский Ю.А., Сангинов Е.А., Русанов А.Л. // Альтернативная энергетика и экология. 2009. № 8(76). С. 112.
4. Добровольский Ю.А., Джаннаш П., Лаффит Б., Беломоина Н.М. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 5. С. 515.
5. Okonkwo P.C., Ige O.O., Barhoumi E.M., Uzoma P.C. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 29. P. 15850.
6. Ferreira P.J., la O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D. et al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
7. Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А. и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 858.
8. El-kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. // J. Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188.
9. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. // Energies. 2020. V. 13. P. 5825.
10. Xiao-Zi Y., Hui L., Shengsheng Z., Jonathan M., Haijiang W. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 9107.
11. Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359.
12. Uddin M.A., Qi J., Wang X., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 13099.
13. Sulek M., Adams J., Kaberline S., Ricketts M., Waldecker J.R. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 21. P. 8967.
14. Min M., Kim H. // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 39. P. 17557.
15. Zhang S., Yuan X., Wang H., Me'rida W. et al. // International J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 1. P. 388.
16. Alekseenko A.A., Guterma V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676.
17. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А. и др. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 3. С. 191.
18. Ярославцев А.Б. // Высокомолекулярное соединение. 2013. Т. 55. № 11. С. 1367.
19. Осетрова А.М., Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2007. Т. 7. № 1. С. 3.
20. Воропаева Е.Ю., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Журн. неорг. химии. 2008. Т. 53. С. 1637.
21. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. // Теплоэнергетика. 2016. № 6. С. 4.
22. Bauer F., Willert-Porada M. // Fuel Cells. 2006. V. 6. P. 261.
23. Шалимов А.С., Перепелкина А.И., Стенина И.А., Ребров А.И., Ярославцев А.Б. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 403.
24. Zhang Y., Zhang H., Bi C., Zhu X. // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 4096.
25. Helen M., Viswanathan B., Murthy S.S. // J. Membrane Sci. 2007. V. 292. P. 98.
26. Staiti P., Arico A.S., Baglio V., et al. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 101.
27. Ярославцев А.Б., Сафронова Е.Ю., Стенина И.А. // Журн. неорг. химии. 2010. Т. 55. № 1. С. 16.
28. Ramani V., Kunz H.R., Fenton J.M. // J. Membrane Sci. 2006. V. 279. P. 506.
29. Каюмов Р.Р., Сангинов Е.А., Золотухина Е.В., Герасимова Е.В. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 13(135). С. 40.
30. Березина Н.П., Черняева М.А., Кононенко Н.А., Долгополов С.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 37.
31. Uchida H., Ueno Y., Hagihara H., Watanabe M. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. № 1. P. A57.
32. Watanabe M., Uchida H., Seki Y., Emori M. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 12. P. 3847.
33. Watanabe M., Uchida H., Emori M. // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 1137.
34. Yang T. // International J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 2530.

35. Falina I., Pavlets A., Alekseenko A., Titskaya E., Kononenko N. // *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1063.
36. Berezina N.P., Kononenko N.A., Gnusin N.P., Dyomina O.A. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 3.
37. Кудашова Д.С., Кононенко Н.А., Бровкина М.А., Фалина И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 14. № 1. С. 1.
38. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., Giesche H. et al. // *Pure Appl. Chem.* 2012. V. 84. P. 107.
39. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. // *Springer*. 2014. P. 328.
40. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Yu. M. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2015. V. 222. P. 425.
41. Stariha S., Macauley N., Sneed B.T., Langlois D. // *J. Electrochem. Soc.* 2018. V. 165(7). P. F492.
42. Фалина И.В., Попова Д.С., Кононенко Н.А. // *Электрохимия*. 2018. Т. 54. № 11. С. 936.
43. Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E. et al. // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 366.
44. Заболоцкий В.И., Протасов К.В., Шарафан М.В. // *Электрохимия*. 2010. Т. 46. № 9. С. 1044.
45. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. P. 513.
46. Chandesris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.-S. et al. // *International J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 12. P. 8139.
47. Okonkwo P.C., Belgacem I.B., Emori W., Uzoma P.C. // *International J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. № 55. P. 27956.

Physico-Chemical Properties and Performance Characteristics of Perfluorinated Membranes Bulk Modified with Platinum during Operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

D. S. Kudashova^{1,*}, I. V. Falina¹, N. A. Kononenko¹, and K. S. Demidenko¹

¹Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia

*e-mail: pirina71@yandex.ru

The results of application of platinum bulk modified perfluorinated membranes in proton exchange membrane fuel cell are presented. The change in physicochemical and transport characteristics of the membranes after modification with platinum and at different stages of their operation in the PEMFC are also discussed. The thickness, radius pore distribution obtained by the standard contact porosimetry method, the concentration dependences of the conductivity, and the current-voltage characteristic are studied. The influence of copper in bimetallic electrocatalyst on the characteristics of the perfluorinated membrane are considered. An increase in the efficiency of PEMFC with both commercial and bimetallic catalysts and platinum bulk modified membranes due to the formation of a self-humidifying structure is found.

Keywords: perfluorinated membrane, modifying, platinum nanoparticles, proton exchange membrane fuel cell, specific conductivity, porosimetric curve, current–voltage curve