

Д.С. Кудашова, аспирант
И.В. Фалина, доц., канд. хим. наук
(Кубанский государственный университет, г. Краснодар)

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАНЫ МФ-4СК ДО И ПОСЛЕ ЕЕ РАБОТЫ В СОСТАВЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Актуальным направлением современной электрохимии являются работы в области водородной энергетики. Известно, что в процессе эксплуатации водородного топливного элемента происходят процессы, приводящие к деградации как катализатора [1], так и полимерного электролита [2], что негативно сказывается на его производительности. Целью данной работы является изучение деградации протонообменной мембраны МФ-4СК на основании исследования ряда ее физико-химических характеристик на разных этапах работы мембранно-электродного блока (МЭБ) водородного топливного элемента.

Объектами исследования являлись образцы перфторированной мембраны МФ-4СК, которые выступали в качестве полимерного электролита мембранно-электродных блоков. В качестве катализатора использовали коммерческий катализатор Е-ТЕК-С1-40 (Pt 40%), загрузка электродов Pt составляла $0,3 \text{ мг/см}^2$, площадь электродов 5 см^2 . Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическими чернилами, и протонообменной мембраны МФ-4СК. Прессование проводили при температуре $117\text{-}120^\circ\text{C}$ при усилии поджатия 80 кгс/см^2 в течение 3 минут. Тестирование водородно-воздушного топливного элемента проводили при 25°C в следующих режимах: ресурсные испытания не менее 100 ч при нагрузочном напряжении 0,5 В и ускоренное стресс-тестирование треугольными импульсами в интервале напряжений 0,6-1,2 В со скоростью развертки потенциала 0,1 В/с в течение 10 000 циклов [3]. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку составляла 20 л/ч и 180 л/ч, соответственно. Транспортные и структурные характеристики мембран исследовались на каждом этапе получения и эксплуатации МЭБ: после прессования и ресурсных испытаний в составе МЭБ.

Исследовано влияние термического и механического воздействий при формировании МЭБ на толщину мембраны в набувшем состоянии, значения которой подставлены в Таблице (где l_0

и l_1 – начальная толщина мембран и после разбора МЭБ). Как видно, уменьшение толщины образцов мембран примерно на 10 % наблюдается уже на стадии прессования МЭБ и свидетельствует об изменении ее структуры.

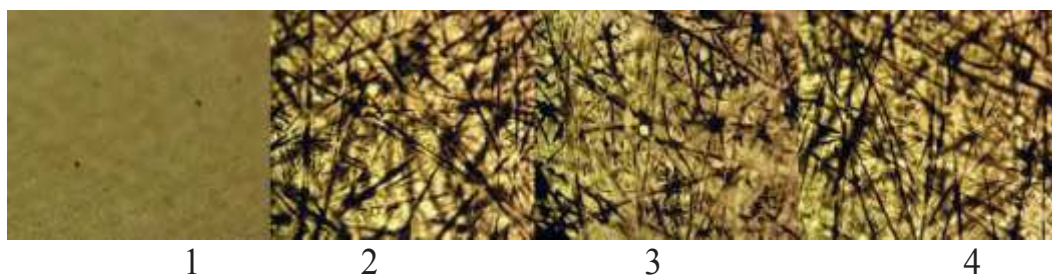
Измерены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Сопротивление мембран определяли ртутно-контактным методом по активной части импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц [4]. Анализ полученных концентрационных зависимостей показал, что электропроводность всех образцов снижается примерно в 2 – 2,5 раза по сравнению с электропроводностью исходной мембраны. На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели ионообменной мембраны [4]: объемные доли фаз геля (f_1) и межгелевого раствора (f_2), а также электропроводность геля (κ_{iso} , См/м), значения которых представлены в таблице.

Таблица – Толщина и транспортно-структурные параметры исследованных образцов мембраны МФ-4СК

	Образец мембраны МФ-4СК	l_0 , мм	l_1 , мм	f_1	f_2	κ_{iso} , См/м
1	Исходная	0,23	0,23	0,90	0,10	4,04
2	После формирования МЭБ	0,20	0,18	0,86	0,14	2,00
3	После 100 часов эксплуатации	0,21	0,20	0,88	0,12	2,29
4	После стресс-тестирования	0,21	0,18	0,78	0,22	1,73

Так, параметр f_1 , характеризующий объемную долю гелевой фазы, снижается для всех образцов мембран по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК, и его наименьшее значение наблюдается для образца после стресс-тестирования. Необходимо отметить, что изменение толщины для мембраны после стресс-тестирования также согласуется со снижением параметра f_1 , рассчитанным в рамках микрогетерогенной модели. Анализ значений электропроводности гелевой фазы показал, что она снижается примерно в 2 раза уже после прессования. Вероятной причиной наблюдаемого эффекта может быть снижение обменной емкости мембраны.

На рисунке представлены оптические фотографии поверхностей мембран, полученные с помощью микроскопа Альтами БИО 2 с 10-кратным увеличением и цифровой окулярной USB камеры. Видно, что на поверхности мембран наблюдаются неоднородности, рисунок которых идентичен волокнистой структуре поверхности газодиффузионного слоя.



**Рисунок – Оптические изображения поверхности исследованных мембран
(подписи к изображениям соответствуют номерам образцов в таблице)**

Детальное исследование транспортных, структурных и эксплуатационных параметров дает возможность оценить степень деградации полимерного электролита на каждом этапе формирования и эксплуатации мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента. Как видно, ухудшение свойств мембраны наблюдается уже на стадии прессования МЭБ, однако наибольшим оно является в случае стресс-тестирования.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-38-90099.

ЛИТЕРАТУРА

1. M.V. Martínez-Huerta, M.J. Lázaro // *Catalysis Today*. 2017. Vol.285.P. 3–12.
2. A. El-kharouf, A. Chandan, M. Hattenberger, B. G. Pollet // *Journal of the Energy Institute*. 2012. Vol. 85, № 4. P. 188–200.
3. В.Б. Аваков и соавт. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50, № 8. С. 858–874.
4. N.P. Berezina, N.A Kononenko, N.P Gnusin, O.A Dyomina // *Adv. Colloid and Interface Sci*. 2008. Vol.139. P.3–28.