

На правах рукописи



Кудашова Дарья Сергеевна

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ, ДЛЯ ВОДОРОДНОГО
ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар - 2022

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кононенко Наталья Анатольевна

Официальные оппоненты: **Золотухина Екатерина Викторовна**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки **Федеральный**
исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии Российской
академии наук, Центр компетенций НТИ,
главный научный сотрудник

Новомлинский Иван Николаевич
кандидат химических наук,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Южный федеральный
университет», старший преподаватель

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Российский
государственный политехнический университет
(НПИ) имени М. И. Платова», г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится 26 декабря 2022 г. в 14-00 часов на
заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 231.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной
библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах
ВАК Министерства науки и высшего образования РФ
<http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «__» октября 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время интенсивно ведутся работы в области альтернативной энергетики. Одними из наиболее перспективных источников электрической энергии являются низкотемпературные водородные топливные элементы (ТЭ). Однако коммерциализуемость таких источников осложняется высокой стоимостью, а также низкой стабильностью и эффективностью компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ). Ключевым компонентом водородного ТЭ является протонный проводник, в качестве которой традиционно используют перфторированные сульфокатионитовые мембраны Nafion (DuPont, США) или российский аналог мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер»). Несмотря на то, что данные мембраны обладают высокой протонной проводимостью, механической и термической стабильностью, их главный недостаток – снижение протонной проводимости в условиях пониженной влажности. Кроме того, в процессе эксплуатации топливного элемента происходит деградация как катализатора, так и полимерного электролита.

В настоящее время исследования в области низкотемпературных ТЭ направлены на усовершенствование гидратных и проводящих свойств коммерческих полимерных мембран и повышение их устойчивости к различным видам деградации путем модифицирования компонентами различной природы. Следует отметить работы Ярославцева А.Б. и сотр., Добровольского Ю.А., Филиппова А.Н., Yang H.N., Uchida H. по модифицированию перфторированных мембран для ТЭ. Выявление механизмов деградации полимерного электролита в процессе работы ТЭ, влияния модификатора на интенсивность этого процесса, а также методов ее предотвращения являются важнейшими задачами современного мембранного материаловедения.

Степень разработанности темы исследования. Наиболее простой технологией получения модифицированных мембран является введение нанодисперсных частиц допанта в раствор полимера, из которого производится отливка мембраны. В качестве модификаторов полимерных мембран для применения в топливных элементах в литературе описано использование гидратированного оксида кремния, соединений поливалентных элементов, среди которых можно выделить оксид титана, кислый фосфат циркония или гетерополикислоты, которые существенно увеличивают влагосодержание и протонную проводимость перфторированных мембран. В последнее время активно исследуются нанокompозиты на основе ионообменных мембран, содержащих органические модификаторы, наиболее важной добавкой этого типа является полианилин (ПАНИ). Проводимость

таких мембран зависит от концентрации допанта и способа его введения в мембрану. Перспективным типом гибридных систем являются ионообменные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины, широкое применение которой обусловлено ее каталитическим эффектом в реакции восстановления кислорода (РВК). Однако авторы отмечают, что присутствие модификатора может влиять на устойчивость мембран к разрушению при работе в ТЭ.

В настоящее время в литературе описано несколько видов деградации мембраны в МЭБ: химическая, механическая и термическая. Общая деградация полимерного электролита представляет собой сочетание этих трех взаимосвязанных механизмов, поскольку каждый механизм может привести к возникновению или усилению других. Основной причиной разрушения полимерного электролита принято считать кроссовер кислорода и водорода через мембрану, что приводит к разрушению полимерных цепей пероксоединениями, образующимися в РВК. Кроме того, в литературе отмечается снижение проводящих и гидратных характеристик протонообменной мембраны из-за ее загрязнения посторонними катионами, которые попадают в топливный элемент с потоками воздуха и топлива, или образуются за счет частичного окисления конструктивных элементов МЭБ. Так, в качестве источника посторонних катионов могут выступать электрокатализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится в последнее время с целью повышения удельной активности электрокатализаторов в токообразующих реакциях и снижения их стоимости. Все эти факторы могут приводить к разрушению функциональных групп мембраны, образованию пор, трещин и разрывов, и, как следствие, к значительным потерям производительности ТЭ. Актуальным вопросом является изучение влияния модификаторов на интенсивность деградации мембраны в составе МЭБ водородного топливного элемента.

Целью работы являлось получение и исследование свойств гибридных мембран на основе перфторированной мембраны МФ-4СК, полианилина и дисперсии платины, а также комплексная оценка их деградационной устойчивости при работе в составе мембранно-электродного блока водородного топливного элемента.

Задачи работы:

1. Разработка методики *in situ* получения гибридных материалов, на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран с объемным и поверхностным распределением дисперсии платины.
2. Изучение кинетики модифицирования перфторированных мембран полианилином как носителем платиновой дисперсии.

3. Оценка влияния модификатора на физико-химические характеристики мембраны МФ-4СК и эксплуатационные характеристики мембранно-электродного блока топливного элемента.

4. Изучение транспортных и структурных свойств перфторированной мембраны МФ-4СК на разных стадиях изготовления и эксплуатации мембранно-электродного блока водородного топливного элемента с катализаторами различного состава.

Научная новизна основных результатов:

Исследована кинетика процесса полимеризации анилина в структуре мембраны МФ-4СК с применением спектральных методов. Показано, что использование коиона по отношению к матрице мембраны приводит к получению стабильных во времени композитов.

Показана высокая каталитическая активность слоя платины на поверхности мембраны, предварительно модифицированной полианилином, что обусловлено однородностью распределения платины на поверхности мембраны МФ-4СК/ПАНИ.

Впервые выполнены исследования степени деградации перфторированной мембраны в топливном элементе на разных этапах его изготовления и эксплуатации. Показано, что на стадии прессования происходит наиболее существенное снижение свойств полимерного электролита.

Теоретическая и практическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость работы связана с выявлением кинетических закономерностей влияния природы окислителя на формирование полианилина в объеме перфторированной мембраны. Показано, что лимитирующей стадией процесса полимеризации анилина является диффузия окислителя в мембрану МФ-4СК. Выявлены основные этапы формирования и работы топливного элемента, оказывающие определяющее влияние на физико-химические характеристики полимерного электролита.

Практическая значимость работы обусловлена разработкой методов модифицирования платиной перфторированных мембран, применение которых в водородном ТЭ повышает эффективность его работы. Разработанные методы модифицирования защищены 3 патентами на изобретения и полезную модель и используются в учебном процессе факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «КубГУ» (Акт об использовании).

Методы исследования. В соответствии с целью и задачами научно-исследовательской работы применены следующие методы исследования: мембранная кондуктометрия и вольтамперометрия, эталонная контактная

порометрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия в видимой и УФ-области, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Для оценки эксплуатационных характеристик МЭБ исследованы вольтамперные и мощностные характеристики, спектры электрохимического импеданса.

Положения, выносимые на защиту:

1. Особенности формирования платиновой дисперсии на поверхности мембраны и характеристики водородного топливного элемента с использованием модифицированных платиной мембран в качестве полимерного электролита.

2. Кинетические закономерности полимеризации анилина в фазе перфторированной мембраны с применением противоионов в качестве окислителя и стабильность полученных композитов.

3. Данные о влиянии объемного модифицирования перфторированной мембраны дисперсией платины на максимальную мощность мембранно-электродного блока водородного топливного элемента.

4. Результаты оценки степени деградации структурных и электротранспортных характеристик исходных и объемно модифицированных платиной перфторированных мембран на разных стадиях формирования и работы мембранно-электродного блока водородного топливного элемента.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается использованием комплекса современных методов исследования: мембранная кондуктометрия и вольтамперометрия, эталонная контактная порометрия, ИК-спектроскопия и спектроскопия в видимой и УФ-области, сканирующая электронная микроскопия. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

Личный вклад автора. Соискателем проведен глубокий анализ литературных источников по теме диссертационного исследования, выполнен синтез гибридных материалов на основе перфторированной мембраны, полианилина и дисперсии платины с применением различных методов модифицирования. Выполнено комплексное изучение деградации мембраны МФ-4СК, включающее исследование ряда транспортных, структурных и эксплуатационных характеристик на разных этапах формирования и работы МЭБ водородного ТЭ. Автором сформулированы задачи работы, основные положения и выводы. Анализ и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем. Основные публикации по работе написаны в соавторстве.

Публикации и апробация результатов работы. По теме диссертационного исследования опубликовано 18 работ включая 6 статей, из

них 5 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, 12 тезисов в сборниках докладов международных и всероссийских конференций.

Результаты работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2016-2021), «International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials «WEEM-2019» (Боровец, Болгария, 2019), 15-м международном совещании «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела (Черноголовка, Россия, 2020), «International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment», МЕТЕ-2021 (Минск, Республика Беларусь, 2021) и на всероссийских конференциях с международным участием МЕМБРАНЫ-2019 (Сочи, Россия, 2019) и Фагран-2021 (Воронеж, Россия, 2021).

Исследования по теме работы поддержаны грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-48-230545, Аспиранты № 20-38-90099) и Фонда содействия инновациям (проект УМНИК № 0025766). Высокая оценка результатов исследования подтверждается неоднократным получением соискателем именных стипендий Правительства РФ и Администрации Краснодарского края.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников. Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, имеет 53 рисунка, 10 таблиц и 217 наименований списка использованных источников, приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

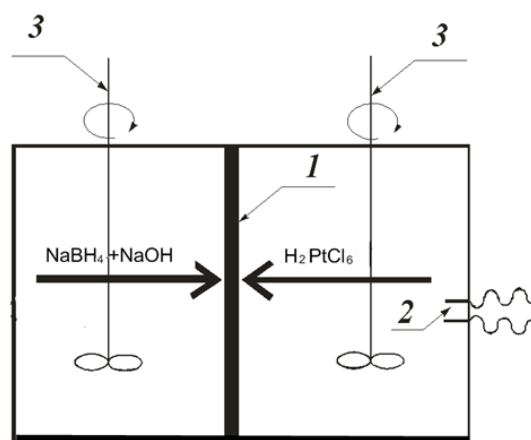
Во **введении** обосновывается актуальность и проблематика научного исследования, описывается новизна, формулируются цель и задачи работы.

В **первой главе** представлен подробный обзор литературы о современном состоянии и проблемах в области низкотемпературных ТЭ. Рассмотрены основные составляющие МЭБ и пути улучшения свойств каждого из его компонентов. Большое внимание уделено модифицированию перфторированных мембран компонентами различной природы для применения в низкотемпературных ТЭ. Показано, что одним из перспективных модификаторов для перфторированных мембран является полианилин, придающий композитам высокую термическую и механическую стабильность, а также пониженную диффузионную проницаемость. Продемонстрирована эффективность каталитических систем на основе ПАНИ и дисперсии платины в РВК. Проведен анализ литературных данных об основных причинах снижения характеристик водородного ТЭ и

продемонстрирована актуальность исследований в данном направлении. Показано, что снижение характеристик МЭБ обусловлено деградацией как каталитического слоя, так и протонпроводящей мембраны.

Во **второй главе** представлены объекты и экспериментальные методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана перфторированная мембрана МФ-4СК (производство ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург). На основе мембраны МФ-4СК получены гибридные мембраны, модифицированные платиной на поверхности и в объеме, полианилином, а также совместно полианилином и платиной. Кроме того, исследовались мембраны на разных этапах их эксплуатации в составе МЭБ с платиновым и биметаллическим катализаторами.

Модифицирование мембран платиновой дисперсией проводили на поверхности (МФ-4СК/Pt) и в объеме (МФ-4СК-Pt) мембраны. Получение поверхностно модифицированных мембран МФ-4СК/Pt проводили методом встречной диффузии в ячейке, представленной на рисунке 1. Для оценки возможности стабилизации наночастиц платины на поверхности мембраны МФ-4СК использован этиленгликоль (ЭГ) в различных соотношениях с водой. В результате модифицирования получен ряд образцов, условия получения которых представлены в таблице 1.



1 – исходная мембрана, 2 – платиновые электроды, 3 – мешалки

Рис. 1. Схема модифицирования мембраны платиной в двухкамерной ячейке методом встречной диффузии

Таблица 1 – Условия модифицирования мембран платиновой дисперсией

Раствор окислителя, H_2PtCl_6 (M)	Раствор восстановителя	Соотношение вода-ЭГ	Время синтеза, ч
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + 0,5 M NaOH	-	0,5
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + 0,5 M NaOH	-	1
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + 0,5 M NaOH	-	1,5
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + NaOH (pH=12)	-	1
0,005	0,025 M $NaBH_4$ + 0,25 M NaOH	1:1	1
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + 0,25 M NaOH	3:1	1
0,005	0,025 M $NaBH_4$ + NaOH (pH=12)	1:1	1
0,0025	0,0125 M $NaBH_4$ + NaOH (pH=12)	1:1	1
0,005	0,05 M $NaBH_4$ + NaOH (pH=12)	3:1	1

Получение композитов МФ-4СК/ПАНИ проводили в статических условиях, методом последовательной диффузии растворов мономера и окислителя через мембрану в воду и в условиях внешнего электрического поля. В результате модифицирования был получен ряд объемно- и поверхностно модифицированных композитов МФ-4СК/ПАНИ. Изучение кинетических особенностей окислительной полимеризации анилина в матрице перфторированной мембраны проведено с использованием в качестве окислителя персульфат-аниона ($S_2O_8^{2-}$) или катиона железа (Fe^{3+}), которые являются ко- и противоионом по отношению к матрице мембраны.

Объемное модифицирование перфторированной мембраны платиной проводили с целью создания самоувлажняющейся структуры методом насыщения мембраны МФ-4СК катионами тетрааминоплатины ($0,0005 \text{ M Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) с последующим ее восстановлением раствором боргидрида натрия на фоне щелочи ($1 \text{ M NaBH}_4 + 0,5 \text{ M NaOH}$).

Композиты МФ-4СК/ПАНИ/Pt получали осаждением платиновой дисперсии на образцы, предварительно модифицированные полианилином в условиях внешнего электрического поля.

Электротранспортные характеристики исходных и композитных мембран измерялись в растворах серной кислоты: удельная электропроводность – ртутно-контактным методом, диффузионная проницаемость – при диффузии электролита в воду, вольтамперные характеристики – в четырехкамерной ячейке с двумя платиновыми поляризуемыми и двумя хлоридсеребряными измерительными электродами. Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах использован метод эталонной контактной порометрии (МЭКП).

Исследование кинетики полимеризации анилина в матрице мембраны МФ-4СК выполнено на основании анализа спектров поглощения мембран в видимой и УФ-областях, измеренных через заданные промежутки времени от начала реакции на спектрометре LEKI SS2109UV в диапазоне длин волн 200-1100 нм с шагом 1 нм. Для оценки влияния природы окислителя на распределение полианилина в структуре композитных мембран МФ-4СК/ПАНИ измерены ИК-спектры их поверхностей на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза. Исследование морфологии мембран, модифицированных платиной, проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА).

При испытании работы водородного ТЭ с применением в качестве полимерного электролита исходной мембраны МФ-4СК, гибридных мембран

МФ-4СК/Pt и МФ-4СК/ПАНИ/Pt использованы катализаторы, представленные в таблице 2, для которых указаны массовая доля металлов ($\omega(M)$) и платины ($\omega(Pt)$) в материале, средний размер частиц (D_{cp}) и площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Площадь электродов в МЭБ составляла 5 см^2 , загрузка электродов платиной - $0,4 \text{ мг/см}^2$. МЭБ получены путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическими слоями, и воздушно-сухой мембраны при температуре $117-120^\circ\text{C}$ в течение 3 минут при давлении 80 атм.

Таблица 2 – Характеристики используемых катализаторов

Катализатор	$\omega(M)$, %	$\omega(Pt)$, %	D_{cp} , нм	Атомное соотношение Pt:Cu	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}$ (Pt) $N_{адс}/N_{дес}$
PtCu/C ¹	41,0	25,0	2,3	до электрохимической стандартизации: PtCu _{2,0} после: PtCu _{0,24}	33
Pt/C (E-TEC)	40,0	40,0	3,2	Pt	82

Ресурсные испытания МЭБ проводились при 25°C без дополнительного увлажнения газов в двух режимах. Режим 1 (P1) - 100 ч при нагрузочном напряжении 0,5 В, обеспечивал мягкие условия тестирования, позволяющие частично регенерировать мембрану после стадии прессования. Режим 2 (P2)- ускоренное тестирование треугольными импульсами в интервале напряжений 0,6-1,2 В со скоростью развертки потенциала 0,1 В/с в течение 10 000 циклов, предполагал испытание в более жестких условиях, позволяющих подвергнуть компоненты МЭБ ощутимому негативному воздействию. Выполнено измерение спектров электрохимического импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц. На основании спектров импеданса определено омическое сопротивление МЭБ. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ измерены в потенциостатическом режиме в диапазоне потенциалов 0-950 мВ с шагом 50 мВ и временем выдерживания на каждой ступени в течение 120с. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 л/ч и 180 л/ч, соответственно.

¹ Образец биметаллического катализатора предоставлен канд. хим. наук Алексеенко А.А. (ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»).

Для оценки степени деградации исходной и объемно модифицированных мембран в составе МЭБ было выполнено комплексное изучение транспортных и структурных характеристик на разных этапах формирования и эксплуатации мембранно-электродного блока водородного топливного элемента: после формирования МЭБ, а также после ресурсных испытаний в режимах 1 и 2 (образцы, маркированные П, P1 и P2, соответственно).

В третьей главе приводятся разработанные методы осаждения платины на поверхности перфторированной мембраны МФ-4СК.

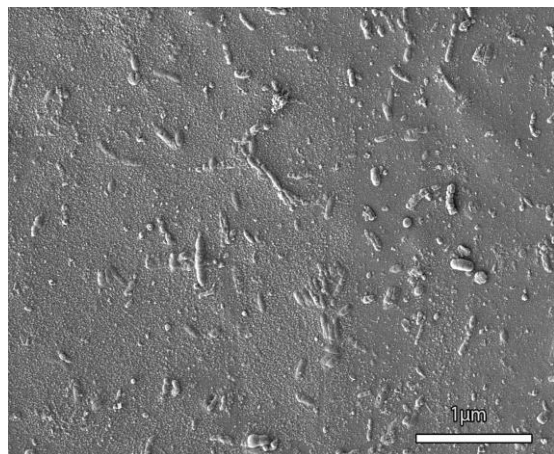
Для стабилизации наночастиц при синтезе платины на поверхности мембраны МФ-4СК использовалась добавка ЭГ к раствору окислителя в различных соотношениях с водой. Был получен ряд образцов из водно-органических растворов (образцы 5-9 в табл. 1). Оценка влияния ЭГ на диффузионные и проводящие характеристики мембран показала, что использование смеси вода-ЭГ в соотношении 1:1 приводит к росту диффузионной проницаемости на 20% по сравнению с исходной мембраной, что связано с увеличением межцепного расстояния в мембране и доли свободного раствора внутри нее. Вследствие этого проводимость гибридных мембран выше, чем исходной.

Получены СЭМ - изображения поверхностей гибридных мембран МФ-4СК/Pt (рис. 2а,б), на основании которых выполнена оценка степени однородности дисперсии платины на их поверхности (рис. 2в,г) мембраны. Результаты оценки размеров наночастиц представлены в виде интегральной и дифференциальной кривых распределения частиц по размерам.

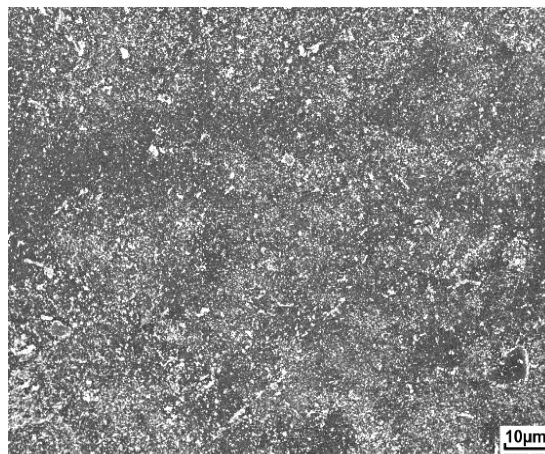
Уменьшение концентрации ЭГ приводит к формированию более однородного покрытия и уменьшению содержания платины на поверхности мембраны по данным ЭДА на 50% по сравнению с образцом, полученным без ЭГ. Мембрана МФ-4СК/Pt (рис. 2 а,в) несмотря на большое содержание платины на поверхности (37 вес.% по данным ЭДА) содержит преимущественно сферические агломераты наночастиц размером 50-150 нм. При использовании ЭГ (рис. 2 б,г) распределение наночастиц на поверхности мембраны становится шире и средний размер агломератов частиц увеличивается. На основании изучения транспортных и морфологических характеристик мембран показано, что оптимальным режимом осаждения платиновой дисперсии на поверхность перфторированной мембраны является уменьшение концентраций рабочих растворов и отсутствие ПАВ.

Получена серия гибридных мембран, в которых платину наносили на поверхность мембраны МФ-4СК, предварительно модифицированной ПАНИ. Изучена кинетика полимеризации анилина в фазе мембраны с использованием ко- и противоионов по отношению к матрице перфторированной мембраны

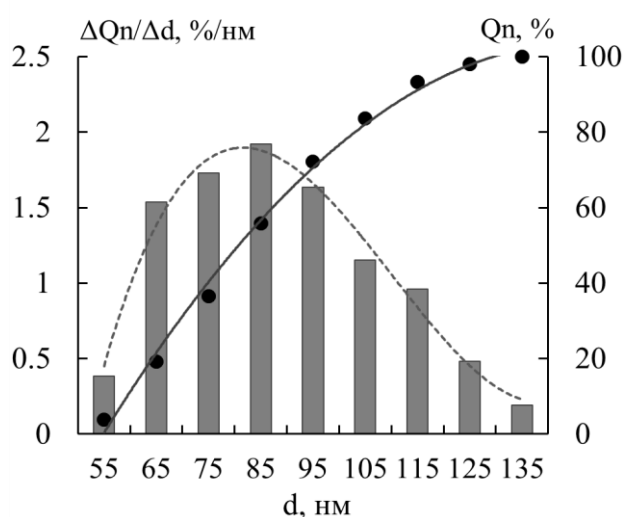
МФ-4СК. На рисунке 3 представлены электронные спектры поглощения мембран МФ-4СК, предварительно насыщенных мономером, в процессе окислительной полимеризации анилина методом *in situ* в 0,01 М растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рис. 3а) и 0,01 М растворе $\text{FeCl}_3 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (рис. 3б).



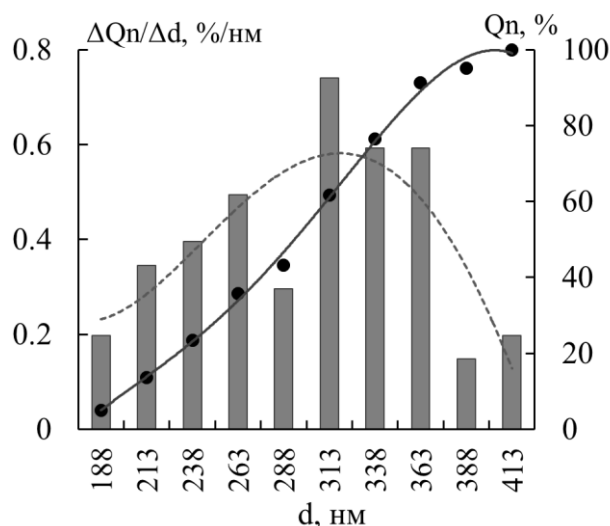
а



б



в



г

Рис. 2. СЭМ - изображения поверхностей гибридных мембран (а, б) и распределение частиц по размеру (в, г): а, в- МФ-4СК/Pt; б, г-МФ-4СК/Pt-ЭГ (3:1)

В обоих случаях увеличение времени контакта мембраны с раствором окислителя приводит к увеличению оптической плотности образцов в области длин волн около 800 и 400 нм, что свидетельствует об образовании ПАНИ в форме эмеральдина. Анализ полученных данных показывает, что скорость образования ПАНИ значительно выше при использовании в качестве окислителя противоиона Fe^{3+} .

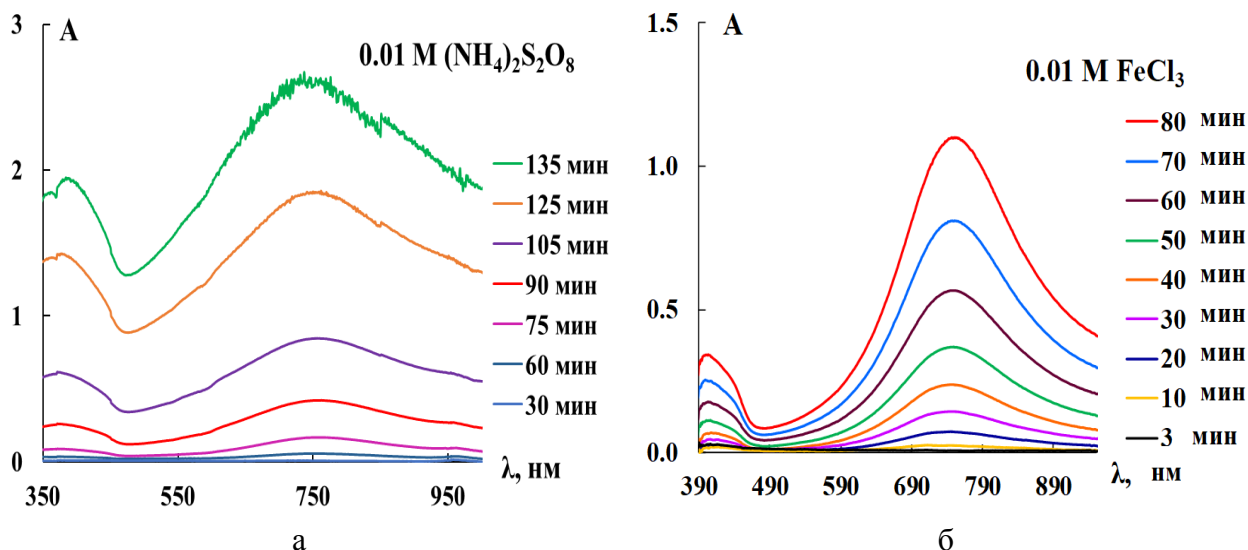


Рис.3. Электронные спектры поглощения мембран МФ-4СК в процессе окислительной полимеризации анилина методом *in situ* в 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (а), 0,01 М FeCl_3 + 0,5 М H_2SO_4 (б)

На основании кинетических данных рассчитана средняя относительная скорость реакции полимеризации анилина для каждого интервала времени (рис. 4а, б) и показано, что лимитирующей стадией полимеризации является диффузия окислителя в мембрану.

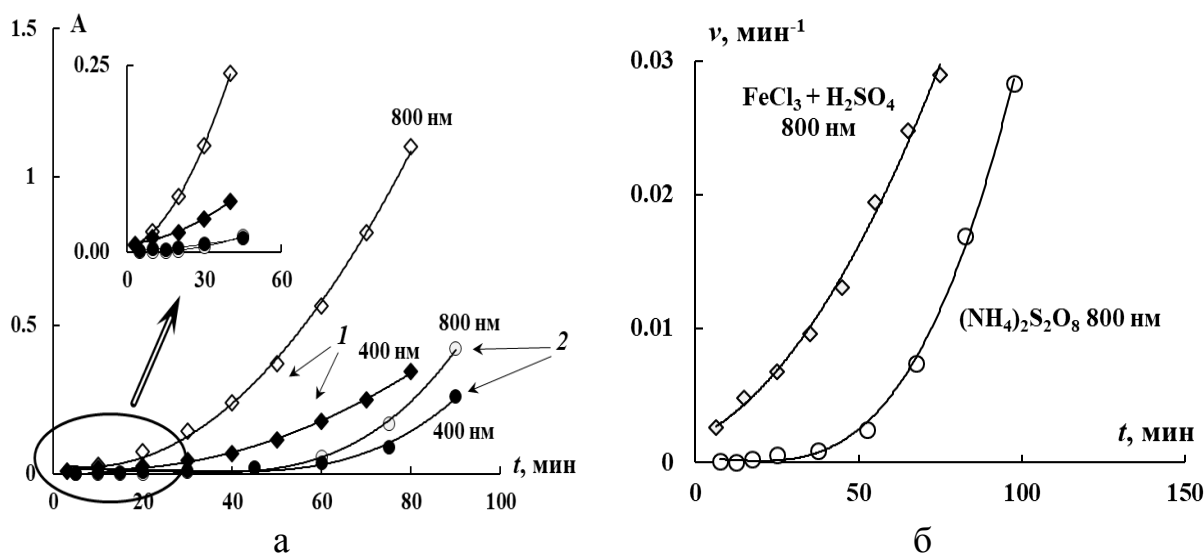


Рис. 4. Кинетические зависимости оптической плотности (а) и относительной скорости полимеризации анилина (б) в мембранах МФ-4СК под действием различных окислителей: 1 – Fe^{3+} , 2 – $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Методом ИК-спектроскопии подтверждено формирование асимметричной структуры композитных мембран при использовании в качестве окислителя $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (рис. 5). На ИК-спектре поверхности, контактировавшей с раствором окислителя в процессе синтеза, присутствуют пики при 1500 см^{-1} и 1575 см^{-1} , характерные для ПАНИ, спектр обратной стороны идентичен спектру исходной мембраны. При использовании в

качестве окислителя Fe^{3+} на ИК-спектрах обеих сторон мембраны присутствуют пики, характерные для ПАНИ.

Изучены транспортные и структурные характеристики мембран, модифицированных платиной на поверхности, и одновременно ПАНИ и платиной в течение различного времени (0,5, 1 и 1,5 часа согласно табл. 1) в водной среде.

Обнаружено, что диффузионная проницаемость мембран МФ-4СК/ПАНИ/Pt такая же, как МФ-4СК/ПАНИ, то есть на 20 % ниже, чем исходной мембраны МФ-4СК. Использование мембран с пониженной диффузионной проницаемостью предпочтительно в условиях работы ТЭ для снижения возможного кроссовера топлива. При этом удельная электропроводность модифицированных мембран сохраняет значения, близкие к проводимости исходной мембраны.

Обнаружено, что нанесение платиновой дисперсии на мембрану, предварительно модифицированную ПАНИ, приводит к формированию на ее поверхности отдельных частиц платины. При одинаковом времени модифицирования содержание платины в образцах МФ-4СК/ПАНИ/Pt значительно ниже (рис. 6), чем для образцов МФ-4СК/Pt. Этот эффект связан с тем, что часть боргидрида натрия расходуется на восстановление ПАНИ до лейкоэмеральдина.

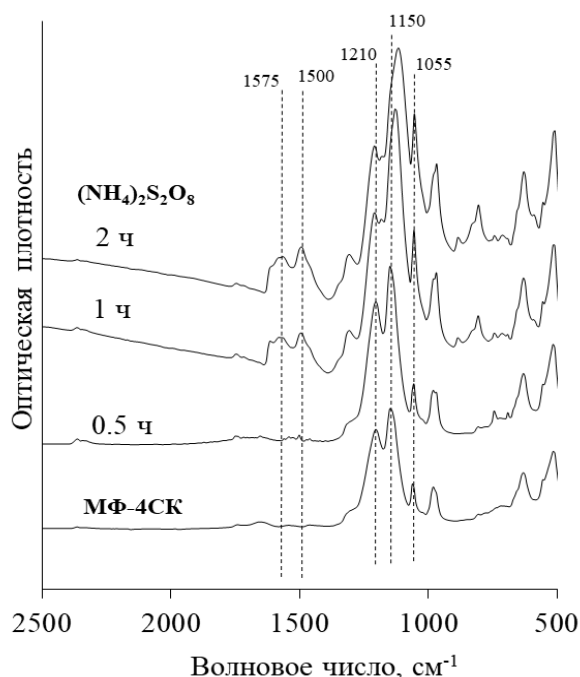


Рис. 5. ИК спектры исходной мембраны и композита, полученного с использованием раствора $(NH_4)_2S_2O_8$ в течение 0,5, 1 и 2 ч (модифицированные поверхности)

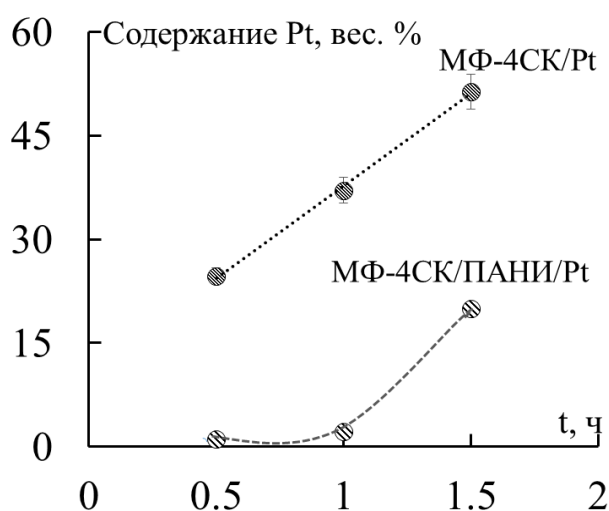


Рис. 6. Зависимость содержания платины на поверхности мембраны от времени синтеза (по данным ЭДА)

Гибридные поверхностно-модифицированные мембраны испытаны в качестве полимерного электролита в низкотемпературном ТЭ. Удельная мощность МЭБ с мембранами, полученными с использованием ЭГ, ниже, чем у МЭБ с мембранами МФ-4СК/Pt, полученными без него, однако превосходит удельную мощность МЭБ с исходной мембраной МФ-4СК. Все МЭБ с модифицированными мембранами МФ-4СК/ПАНИ/Pt имеют самые высокие значения удельной мощности в ряду исследованных образцов (рис. 7). Обнаруженное при этом возрастание удельной мощности ТЭ на 25-30% по сравнению с исходной мембраной обусловлено каталитической активностью слоя платиновой дисперсии на поверхности мембраны.

Четвертая глава содержит результаты оценки степени деградации исходной МФ-4СК и объемно-модифицированных платиной (МФ-4СК-Pt) мембран в результате их работы в ТЭ с коммерческим и биметаллическим катализаторами.

Представлены результаты исследования транспортных и структурных характеристик мембран на разных этапах ее работы в составе МЭБ водородного ТЭ: после прессования МЭБ (П), а также после ресурсных испытаний в режиме 1 (P1) и режиме 2 (P2).

Показано, что термическое и механическое воздействие на мембрану в процессе прессования при изготовлении МЭБ приводит к уменьшению толщины мембраны примерно на 10 %. При дальнейшей работе мембраны в составе МЭБ ее толщина практически не изменяется. В то же время на обменную емкость мембраны стадия прессования МЭБ влияния не оказывает, снижение обменной емкости на 8 % отмечено для мембраны после эксплуатации в режиме 2.

Кривые распределения воды по радиусам пор, полученные МЭКП, представлены на рисунке 8. Наиболее существенные изменения в структуре мембраны МФ-4СК происходят в процессе прессования при изготовлении МЭБ. Оказываемое при этом термическое и механическое воздействие на

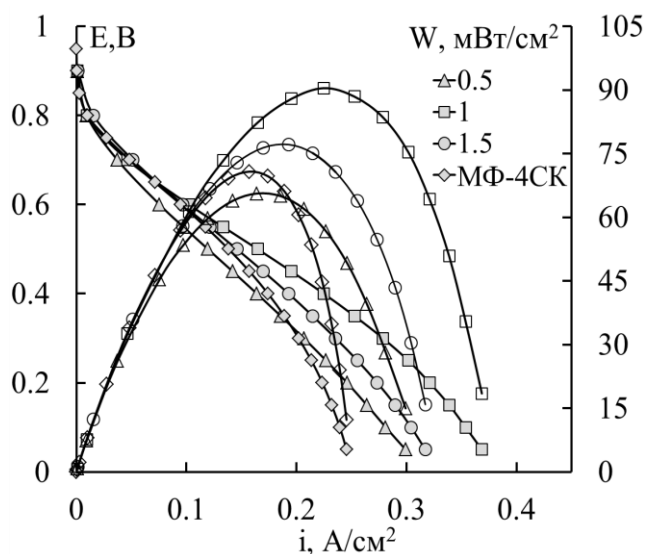
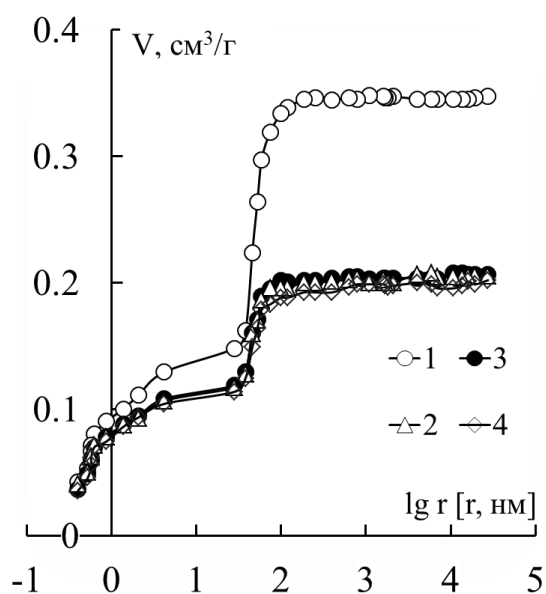


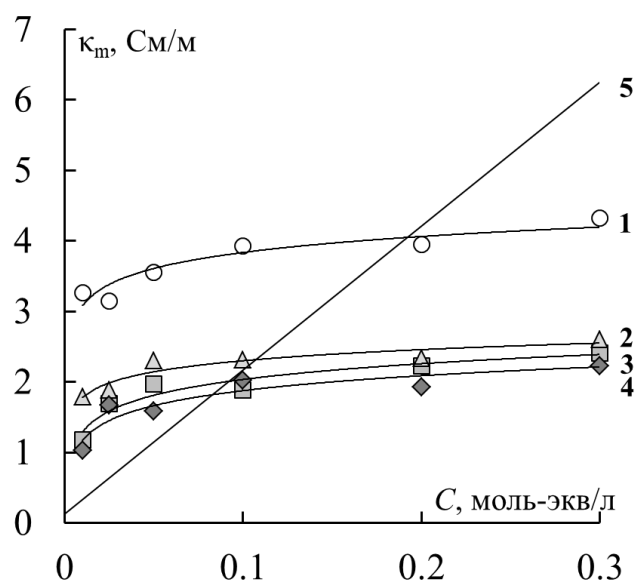
Рис. 7. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с исходной и композитными мембранами МФ-4СК/ПАНИ/Pt, номера кривых соответствуют времени синтеза в часах

мембрану приводит к снижению общего объема пор и удельного влагосодержания мембраны на 28 %.



1 - МФ-4СК, 2 - МФ-4СК-П,
3 - МФ-4СК-Р1, 4 - МФ-4СК-Р2

Рис. 8. Интегральные кривые распределения воды по радиусам пор в исследуемых мембранах



1 - МФ-4СК, 2 - МФ-4СК-Р1, 3 - МФ-4СК-П,
4 - МФ-4СК-Р2, 5 - раствор H₂SO₄

Рис. 9. Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов мембран в растворе серной кислоты

Измерены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворах серной кислоты (рис. 9), из которых рассчитаны транспортно-структурные параметры мембран в рамках микрогетерогенной модели: f_1 – объемная доля геля, содержащего полимерные цепи, гидратированные фиксированные ионы и противоионы; f_2 – объемная доля свободного раствора, $f_1 + f_2 = 1$; κ_{iso} – электропроводность гелевой фазы (табл. 3).

Таблица 3 – Транспортно-структурные параметры мембран

№	Мембрана	f_1	f_2	κ_{iso} , См/м
1	МФ-4СК	0,87	0,13	4,08
2	МФ-4СК-П	0,86	0,14	2,00
3	МФ-4СК-Р1	0,88	0,12	2,29
4	МФ-4СК-Р2	0,87	0,13	1,83

Отмечено снижение электропроводности всех образцов после прессования примерно в 2 раза во всем диапазоне концентраций по сравнению с электропроводностью исходной мембраны, что связано со снижением как максимального, так и удельного влагосодержания мембран. При этом в 2 раза уменьшается электропроводность гелевой фазы мембраны и ее гидратная емкость, что приводит к уменьшению подвижности противоионов в геле. При

этом, объемные доли проводящих фаз изменяются пропорционально, и соотношение между ними остается постоянным. Это позволяет сделать вывод о равномерном сжатии мембраны в процессе прессования.

На основании измерения вольтамперных кривых показано, что для мембран, которые подвергались термическому и механическому воздействию в процессе прессования, наблюдается увеличение протяженности плато предельного тока. Возникновение геометрических неоднородностей на поверхности мембраны в результате ее прессования с электродами является причиной задержки в наступлении сверхпредельного состояния. Частичное изменение структуры поверхности за счет появления перекисных соединений на катоде, а также снижение обменной емкости в приповерхностном слое мембраны может являться причиной асимметрии вольтамперной характеристики, обнаруженной для мембраны МФ-4СК-Р2.

Исследовано влияние объемного модифицирования мембран платиной и использования биметаллического катализатора на характеристики мембраны до и после тестирования МЭБ. Формирование объемно модифицированных мембран подтверждено СЭМ-изображениями среза мембраны МФ-4СК-Рt.

В таблице 4 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. Для образца 2 табл. 4 представлена толщина до и после модифицирования платиной. Из данных таблицы видно, что прессование приводит к уменьшению толщины примерно на 6 - 10 % независимо от модифицирования и используемого катализатора.

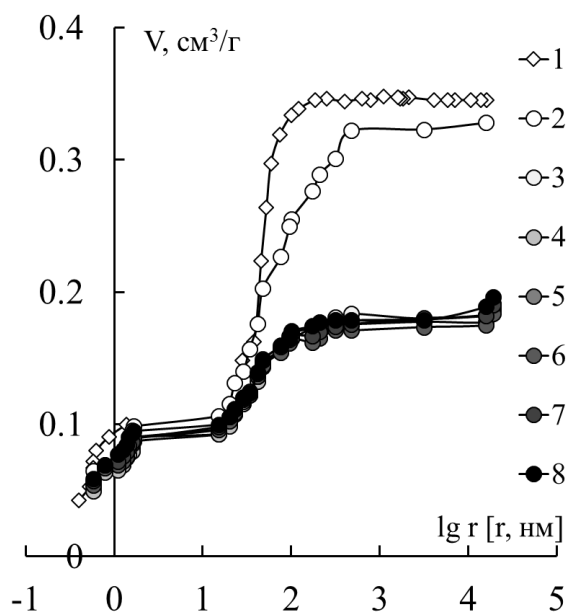
Таблица 4 – Толщина и структурные характеристики перфторированных мембран после различных этапов использования в МЭБ водородного ТЭ

Номер образца	Мембрана	Катализатор	l_0 , мкм	l_1 , мкм	V_0 , см ³ /г	S , м ² /г
1	МФ-4СК	-	235±3	-	0,36	236
2	МФ-4СК-Рt	-	205±5	206±5	0,33	182
3	МФ-4СК-Рt-П	Е-ТЕК-С1-40	225±6	202±6	0,19	172
4	МФ-4СК-Рt-Р2	Е-ТЕК-С1-40	209±4	206±3	0,19	169
5	МФ-4СК-П	PtCu ₂ /C	256±3	232±3	0,19	177
6	МФ-4СК-Р2	PtCu ₂ /C	257±3	230±3	0,18	183
7	МФ-4СК-Рt-П	PtCu ₂ /C	222±3	208±3	0,19	178
8	МФ-4СК-Рt-Р2	PtCu ₂ /C	278±3	272±3	0,20	187

Для объемно модифицированных платиной образцов наблюдается восстановление толщины до исходных значений после ресурсных испытаний

(МФ-4СК-Pt-P2), в то время как толщина немодифицированной мембраны МФ-4СК-P2 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.

Наиболее существенное влияние на структуру как модифицированных, так и немодифицированных перфторированных мембран (рис. 10) оказывает горячее прессование, после чего набухание в воде уже не приводит к восстановлению их структуры. 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 мембран, и структурные характеристики (табл. 4) не зависят от используемого в МЭБ катализатора.



Номера образцов соответствуют номерам в таблице 4, 9 - раствор H_2SO_4 .

Рис. 10. Интегральные кривые распределения воды по радиусам пор исходных и объемно модифицированных платиной мембран

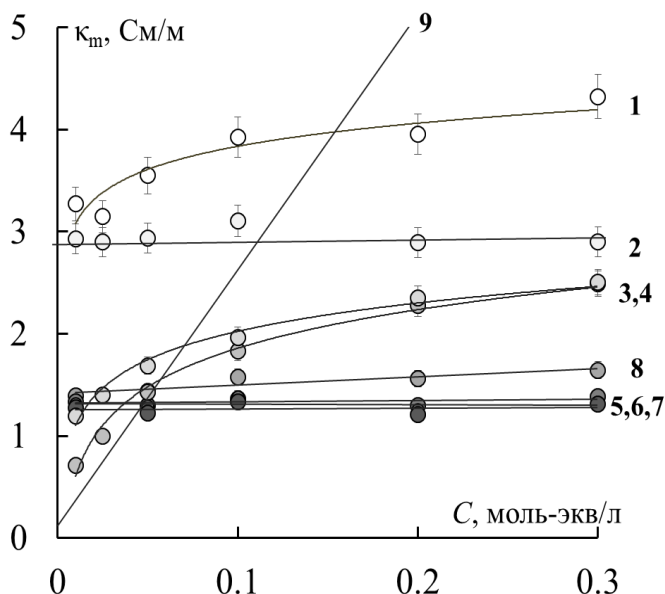


Рис. 11. Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов мембран в растворе серной кислоты

Как видно из рисунка 11, 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). Как видно из представленных зависимостей, стадия прессования оказывает значительное влияние на удельную электропроводность. Основной причиной ее снижения

является уменьшение удельного влагосодержания по данным МЭКП, однако определенную роль играет также уменьшение обменной емкости на 8-10 % в процессе ресурсных испытаний МЭБ в выбранных условиях.

В то же время в случае использования биметаллического катализатора (рис. 11, кривые 5-8) электропроводность как исходной, так и модифицированных мембран слабо зависит от концентрации серной кислоты и не превышает 1,3 См/м. Причиной наблюдаемого эффекта является частичное отравление мембран малоподвижными катионами меди, к которым катионообменные мембраны обладают повышенной селективностью.

Несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК-Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ она демонстрирует 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. Из рисунка 12 видно, что применение объемно-модифицированной мембраны МФ-4СК-Pt в ТЭ приводит к возрастанию его мощности примерно на 60% по сравнению с исходной мембраной МФ-4СК независимо от состава катализатора.

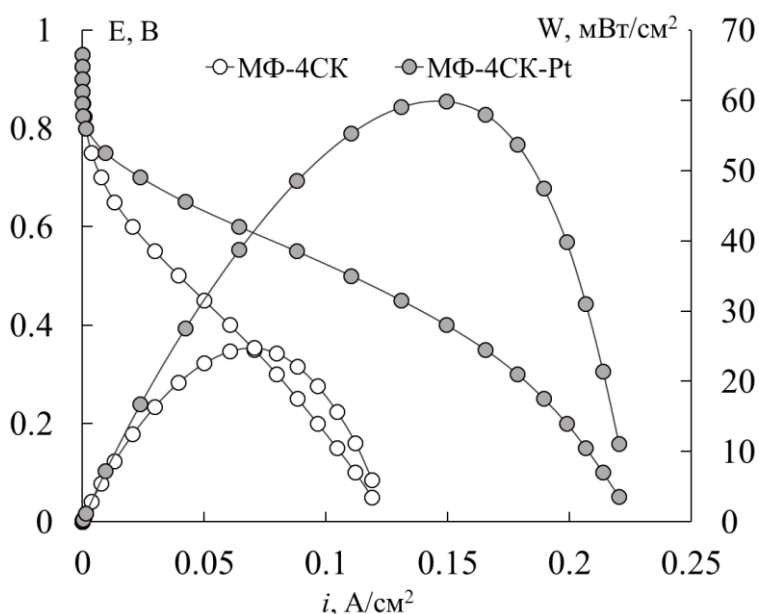


Рис. 12. Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с объемно модифицированной и исходной мембраной МФ-4СК и Pt/C катализатором

Это подтверждает предположение о том, что внедрение платины в объем мембраны способствует поддержанию влагосодержания мембраны, приводящее к повышению эффективности работы топливного элемента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика *in situ* получения гибридных материалов на основе перфторированной мембраны МФ-4СК и дисперсии платины на поверхности или в объеме, а также в присутствии полианилина в качестве носителя платиновой дисперсии. Путем варьирования времени осаждения, концентрации растворов восстановителя и окислителя получена серия гибридных мембран с пониженной диффузионной проницаемостью и электропроводностью, достаточной для обеспечения эффективной работы топливного элемента.

2. Исследованы кинетические закономерности полимеризации анилина в фазе перфторированной мембраны с применением противоиона в качестве окислителя. Показано, что использование персульфатаниона в качестве окислителя полимеризации анилина приводит к получению стабильных во времени композитов, не изменяющих свои свойства в течение 25 дней.

3. Установлено, что осаждение платины на поверхность мембраны несущественно влияет на максимальную мощность водородного топливного элемента, в то время как осаждение платины на поверхность мембраны, предварительно модифицированной полианилином, приводит к увеличению его мощности на 28 %. Обнаруженный при этом эффект асимметрии мощностных характеристик топливного элемента подтвердил каталитическое действие платиновой дисперсии на реакцию восстановления кислорода.

4. Обнаружено повышение эффективности работы водородного топливного элемента с коммерческим и биметаллическим катализаторами в процессе ресурсных испытаний мембранно-электродного блока с мембранами, объемно модифицированными наночастицами платины, за счет формирования самоувлажняющейся структуры.

5. Детальное изучение транспортных и физико-химических характеристик перфторированных мембран на разных стадиях формирования и работы мембранно-электродного блока показало, что механическое и термическое воздействие в процессе прессования оказывает наиболее существенное влияние на структуру мембраны, что проявляется в уменьшении ее толщины, суммарного объема пор и общего влагосодержания более чем на 30 % независимо от используемого катализатора и объемного модифицирования платиной.

Основное содержание диссертационной работы изложено в публикациях:

Статьи в журналах:

1. Лоза Н.В., Фалина И.В., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.), Кононенко Н.А. Влияние условий темплатного синтеза полианилина на его распределение в перфторированной мембране // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 5. – С. 663-671.

2. Фалина И.В., Кононенко Н.А., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.) Электротранспортные свойства и морфологические особенности композитов на основе перфторированных мембран типа нафион, полианилина и дисперсии платины // Наука Кубани. – 2017. – № 3. – С. 26-35.

3. Фалина И.В., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.), Кононенко Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины // Электрохимия. – 2018. – Т. 54. – № 11. – С. 936-943.

4. Кудашова Д.С., Фалина И.В., Кононенко Н.А. Влияние стабилизаторов на морфологию платиновой дисперсии, осажденной на поверхности перфторированной мембраны // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 378-384.

5. Loza N.V., Falina I.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane // Synthetic Metals. – 2020. – V.261. –P. 116292.

6. Кудашова Д.С., Кононенко Н. А., Бровкина М. А., Фалина И. В. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. - Т. 12. - № 1. - С. 29-37.

Патенты РФ на изобретения и полезную модель:

1. Пат. 167106 U1 Российская Федерация, МПК51, H01M 4/94. Гибридная протон-проводящая мембрана для топливного элемента / Фалина И.В., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.), Кононенко Н.А., Шкирская С.А., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГУ». – 2016131120/07; заявл. 27.07.2016, опубл. 20.12.2016, Бюл. 35.

2. Пат. 2621897 C1 Российская Федерация, МПК51, C08J 5/22, B01D 69/12, B01D 71/32, B01D 67/00. Способ изготовления гибридной протон-проводящей мембраны / Фалина И.В., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.), Кононенко Н.А., Лоза Н.В., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КубГУ». –2016131146; заявл. 27.07.2016, опубл. 08.06.2017, Бюл. № 16.

3. Пат. 2713799 C1 Российская Федерация, МПК51, H01M4/92, C08J5/22. Способ изготовления гибридной протон-проводящей мембраны для топливного элемента / Кудашова Д.С., заявитель и патентообладатель Кудашова Д.С. – № 2019110489; заявл. 08.04.2019, опубл. 10.02.2020, Бюл. № 4.

Тезисы докладов:

1. Popova D.S. (Kudashova D.S.), Falina I.V., Loza N.V., Salashenko M. Investigation of anisotropic perfluorinated membranes modified by polyaniline by spectral methods // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2017. – P. 298-299.
2. Popova D.S. (Kudashova D.S.), Falina I.V., Chytiev D. Influence of ethylenglycol on the peculiarities of platinum deposition on the perfluorinated membrane surface // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2018. – P. 224-225.
3. Фалина И.В., Попова Д.С. (Кудашова Д.С.), Бочарова А.Б., Кононенко Н.А. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран и платины // Сборник тезисов: Электрохимия органических соединений ЭХОС-2018, Новочеркасск, Россия. – 2018. – С. 155-156.
4. Bocharova A., Falina I.V., Popova D.S. (Kudashova D.S.) Investigation of transport and morphological properties of modified membranes for fuel cell // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2018. – P. 57-58.
5. Loza N.V., Popova D.S. (Kudashova D.S.), Kononenko N.A. Peculiarities of aniline oxidative polymerization in bulk and surface of perfluorinated sulfocationic membrane Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2018. – P. 160-161.
6. Kudashova D.S., Falina I.V., Kononenko N.A. Influence of stabilizers on the morphology of platinum dispersion on the surface of perfluorinated membrane // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2019. – P. 195-196.
7. Кудашова Д.С., Фалина И.В., Кононенко Н.А. Влияние стабилизаторов на морфологию платиновой дисперсии, осажденной на поверхности перфторированной мембраны // Сборник тезисов докладов Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны-2019», Sochi, Russia. – С. 401-403.
8. Falina I.V., Loza N.V., Kononenko N.A., Kudashova D.S. Peculiarities of aniline oxidative polymerization within and on the surface of perfluorinated sulfocationic membranes // International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials, «WEEM-2019», Borovets, Bulgaria. – 2019. – P. 195-196.
9. Кудашова Д.С., Фалина И.В., Кононенко Н.А., Алексеенко А.А. Исследование степени деградации перфторированных мембран при их работе в водородно-воздушном топливном элементе // 15-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела», Черногловка, Россия. – 2020. – С. 83.
10. Кудашова Д.С., Фалина И.В. Изучение физико-химических характеристик мембраны МФ-4СК до и после ее работы в составе мембранно-электродного блока топливного элемента // International Scientific and Technical Conference «Modern Electrochemical Technologies and Equipment, «МЕТЕ-2021», Минск, Беларусь. – 2021. – С. 54-56.
11. Кудашова Д.С., Фалина И.В. Исследование транспортных и структурных характеристик мембраны МФ-4СК до и после ее работы в составе мембранно-электродного блока топливного элемента // Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая, «Фагран-2021», Воронеж, Россия. – 2021. – С. 480-482.

12. Kudashova D.S., Falina I.V., Kononenko N.A. Transport and structural characteristics of the MF-4SK membrane before and after operation in proton exchange membrane fuel cell // Proceedings of the international conference «Ion transport in organic and inorganic membranes», Sochi, Russia. – 2021. – P. 166-167.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру. хим. наук, доценту И.В. Фалиной за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.

Работа выполнена с использованием научного оборудования НОЦ ЦКП «Диагностика и свойства наноматериалов» и «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».