



Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
Национальный исследовательский университет
«Высшая школа экономики»

Научный семинар

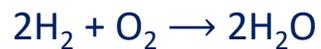
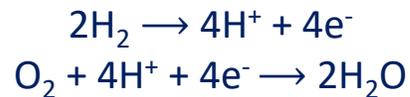
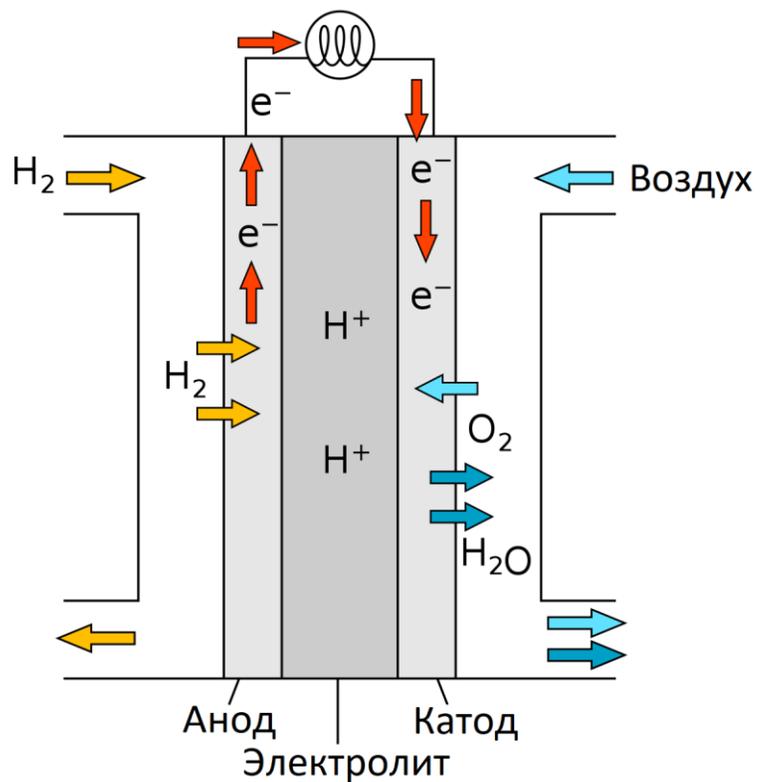
**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ НА ХИМИЧЕСКУЮ
СТАБИЛЬНОСТЬ, МЕХАНИЧЕСКУЮ ПРОЧНОСТЬ И ПРОТОННУЮ
ПРОВОДИМОСТЬ ПОЛИНАФТОЛЕИМЕДНЫХ ПРОТОН-ОБМЕННЫХ
МЕМБРАН**

Проект НУТ «Создание и исследование перспективных материалов для водородной энергетики»

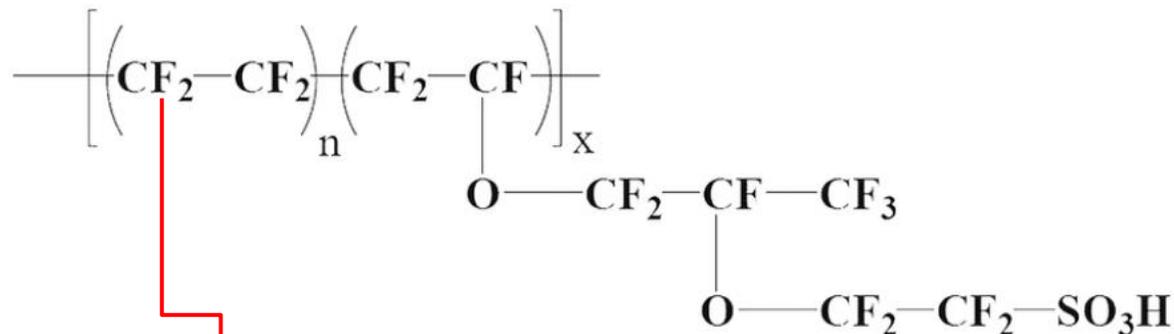
*Участник проекта
Костенко О.В.*

Москва, 2024

ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ



Чаще всего в качестве электролитов для ПОМТЭ используются мембраны на основе сульфированных фторполимеров. На сегодняшний день «отраслевым стандартом» является полимер Nafion® (Dupont).



Химическая структура Nafion®

Недостаток: фторная химия

Цель:

Исследовать теплофизические, транспортные и механические свойства сульфированных полинафтоиленимидных мембран с различным соотношением гидрофильных/гидрофобных блоков, создать единичных топливных элементов на основе этих мембран и исследовать их электрохимических характеристик.

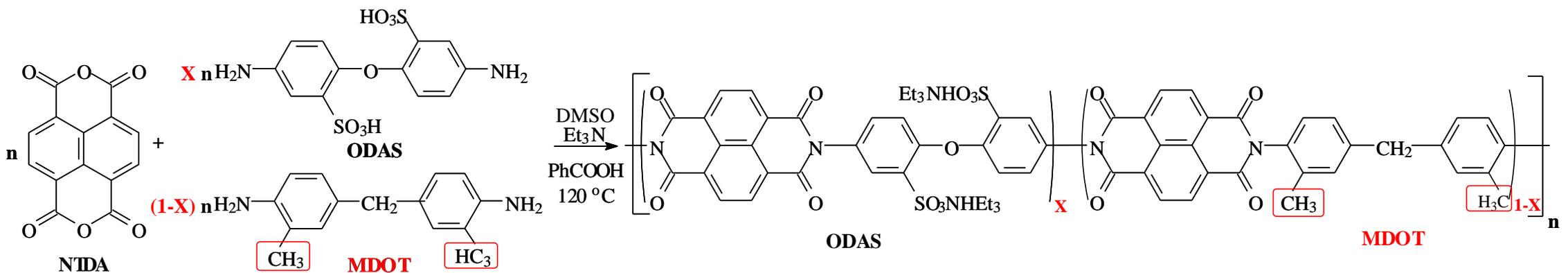
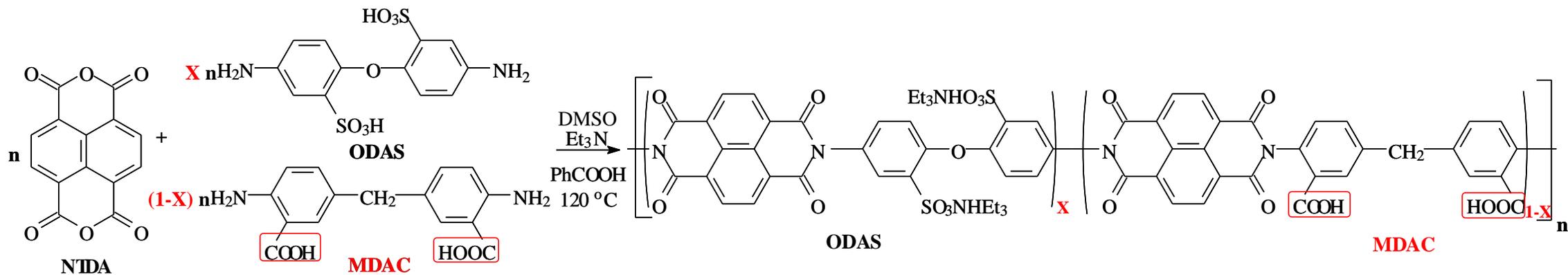
ЗАДАЧИ

1. Создать серии полинафтоиленимидных мембран различного состава по гидрофильным/гидрофобным блокам и толщины;
2. Исследовать термохимических свойства полимерных мембран;
3. Исследовать протонной проводимости и механических свойств мембран;
4. Создать МЭБ на основе синтезированных мембран и изучить их электрохимические характеристики;
5. Определить оптимальный состав и толщину бесфторной мембраны для дальнейшего практического использования.

Целевые характеристики мембран для использования в ПОМТЭ

| Свойство | Величина |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| Толщина | ≤ 50 мкм |
| Удельная мощность | ≥ 250 мВт/см ² |
| Поперечная протонная проводимость | ≥ 10 мСм/см |
| Предел упругости | ≥ 10 МПа |

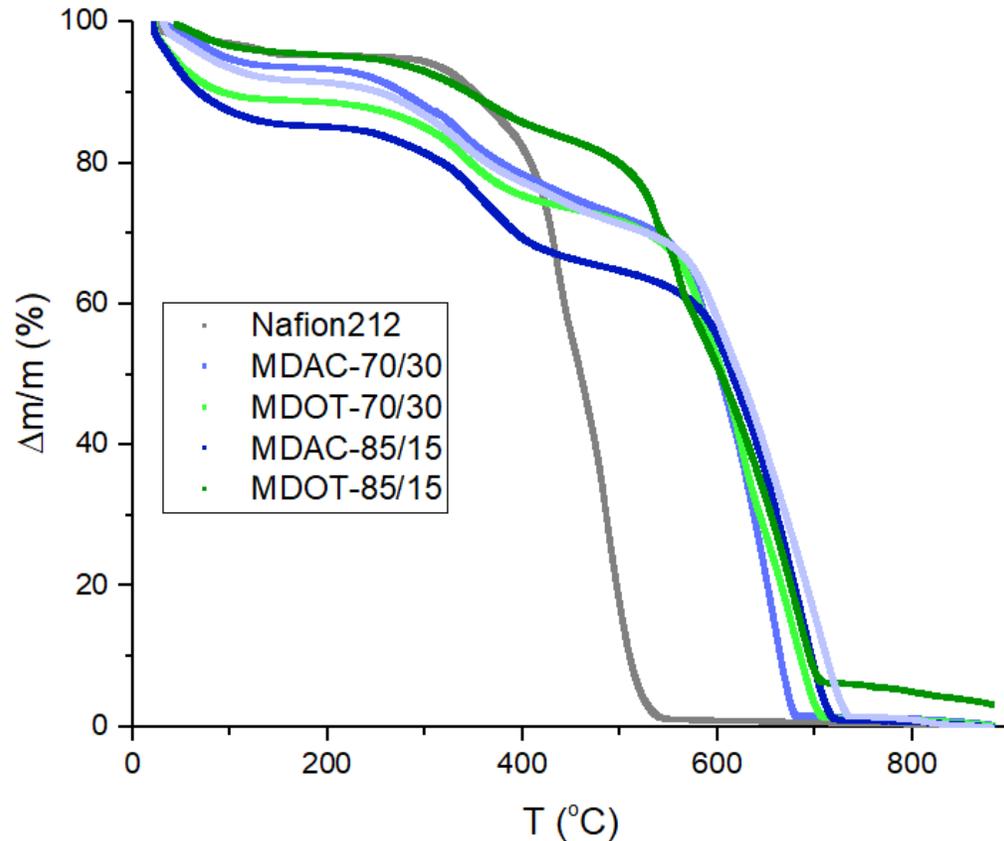
ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ



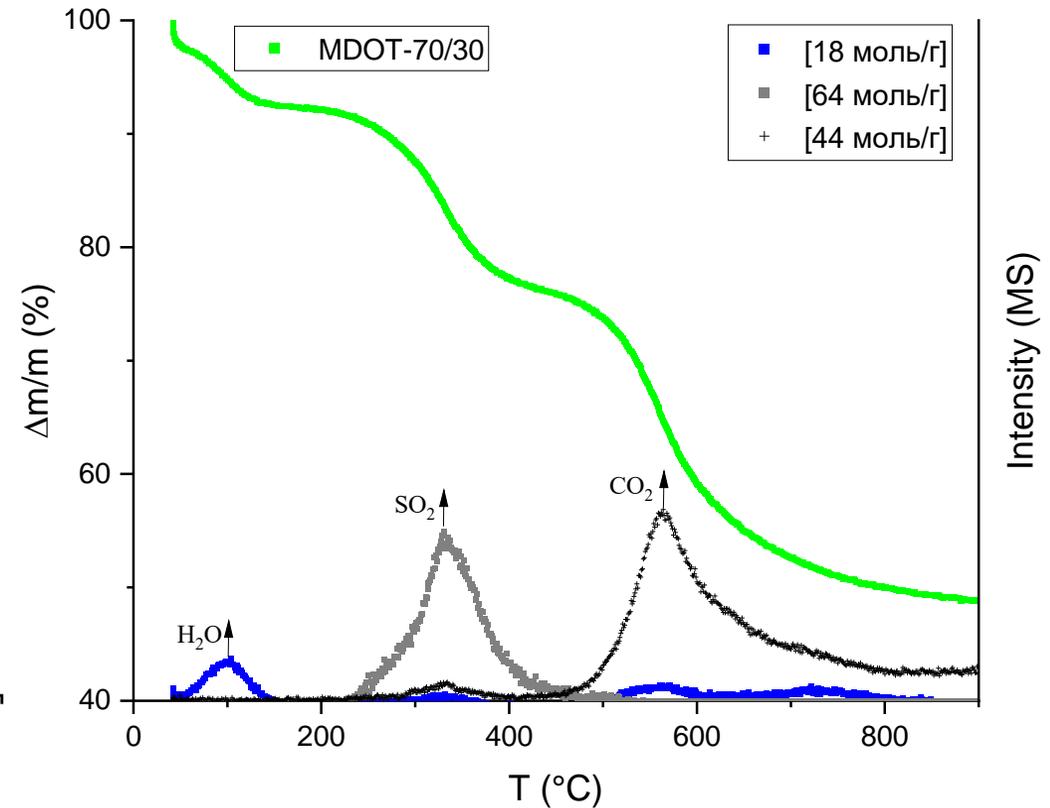
| Полимер | Соотношение гидрофильный блок/гидрофобный блок, толщина мембраны (± 2 мкм) | | | | |
|---------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|
| MDAC | 60/40, 60 мкм | 70/30, 27 мкм | 70/30, 51 мкм | - | 85/15, 53 мкм |
| MDOT | - | 70/30, 35 мкм | 70/30, 55 мкм | 85/15, 31 мкм | 85/15, 45 мкм |

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ, ТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАН

Термогравиметрический анализ

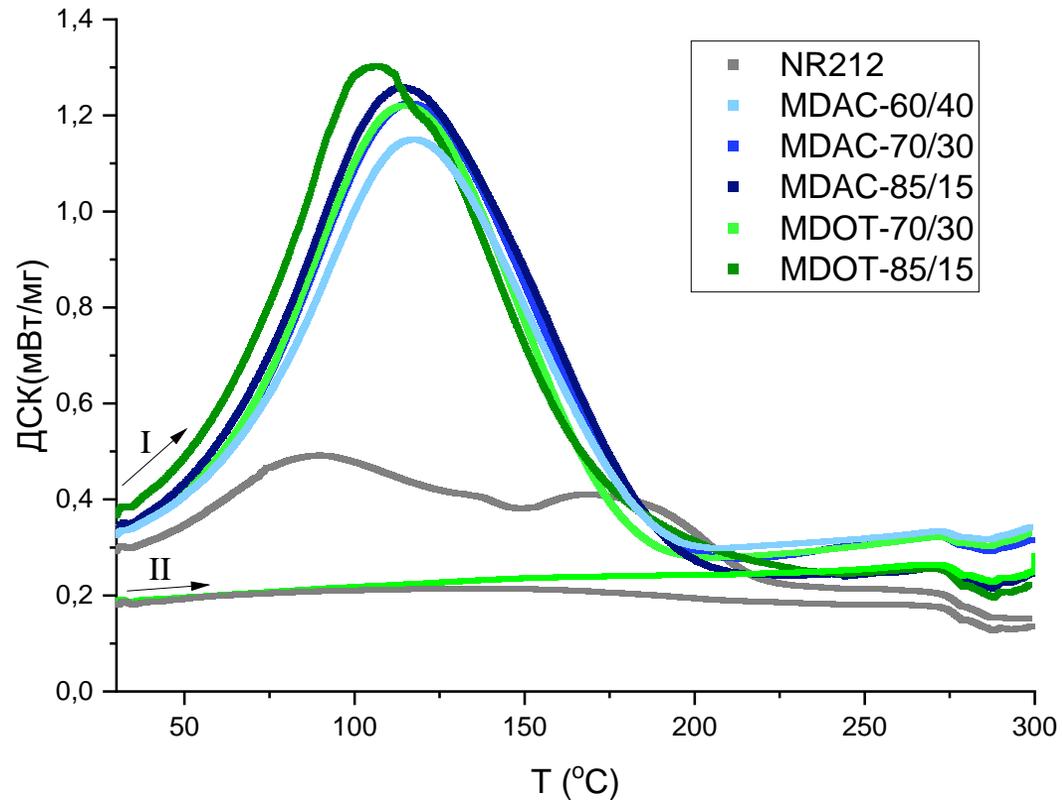


Термогравиметрические зависимости синтезированных полинафтоиленимидных мембран в сравнении с NR212



Термогравиметрический анализ и некоторые компоненты масс-спектропии мембраны MDOT-70/30

Дифференциальная сканирующая калориметрия

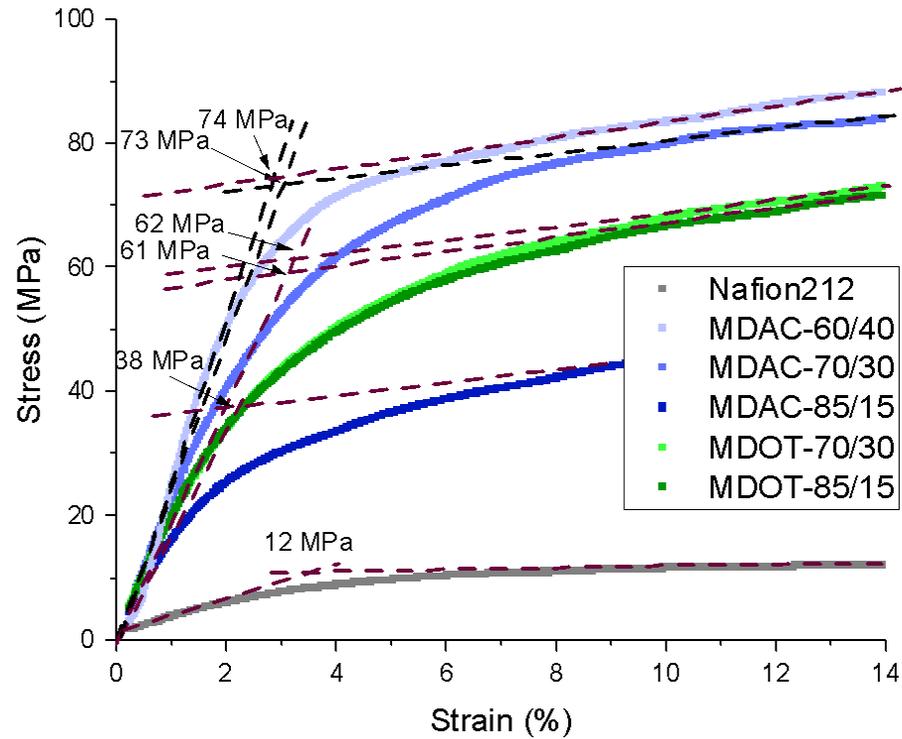


Кривые ДСК, полученные для исследуемых мембран и коммерческой мембраны NR212

Рассчитанные значения теплового эффекта

| Полимер | | ΔH , Дж/г |
|---------|-------|-------------------|
| MDAC | 60/40 | 375 |
| | 70/30 | 420 |
| | 85/15 | 457 |
| MDOT | 70/30 | 397 |
| | 85/15 | 437 |

Механические свойства

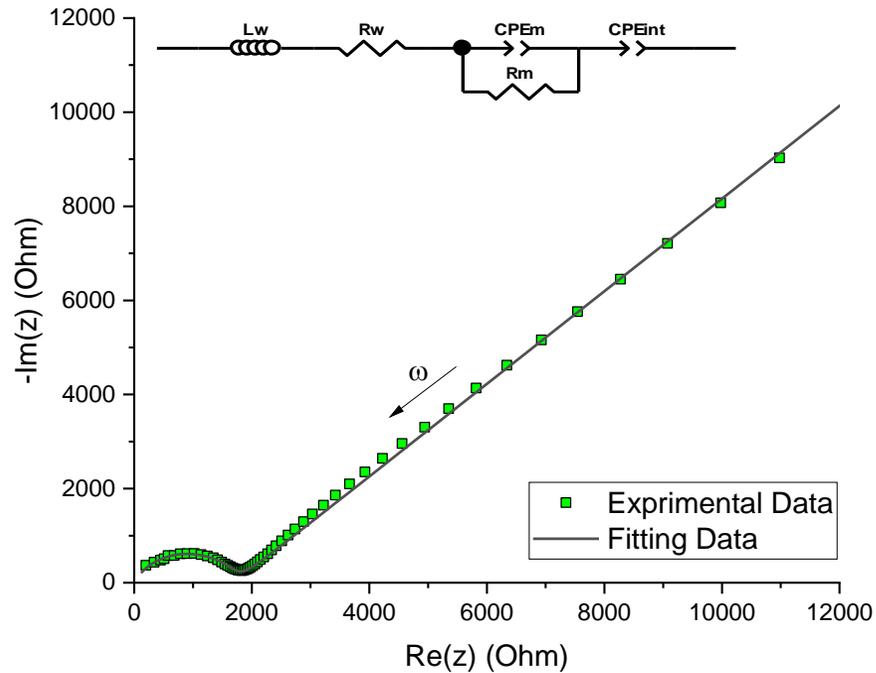


Зависимости нагрузки от деформации синтезированных мембран и коммерческой мембраны NR212

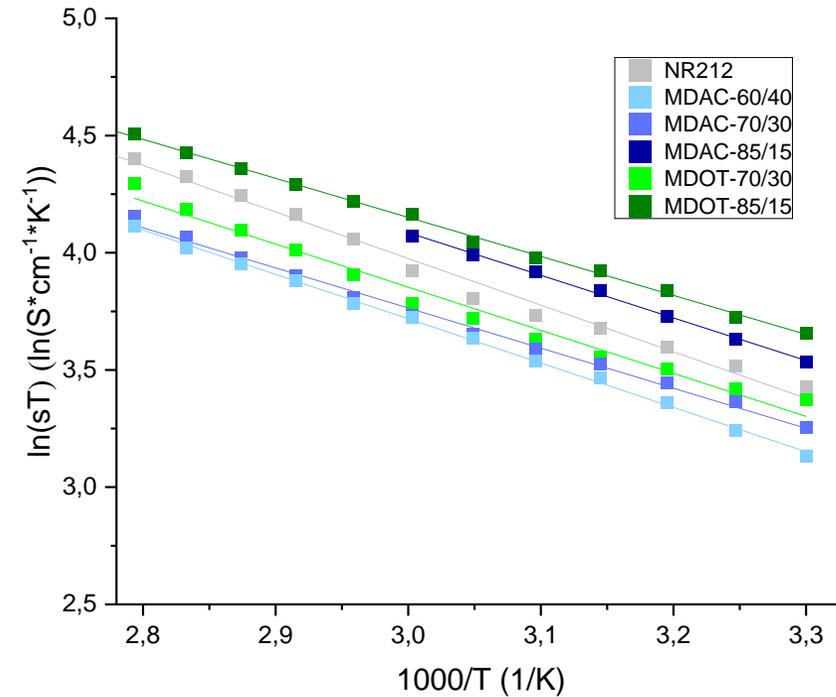
Рассчитанные значения предела упругости

| Полимер | | $\sigma_{уп}$, МПа |
|---------|-------|---------------------|
| MDAC | 60/40 | 74 |
| | 70/30 | 73 |
| | 85/15 | 38 |
| MDOT | 70/30 | 62 |
| | 85/15 | 61 |

Протонная проводимость



Годограф импеданса мембраны MDOT-70/30



Температурная зависимость протонной проводимости синтезированных мембран и коммерческой мембраны NR212

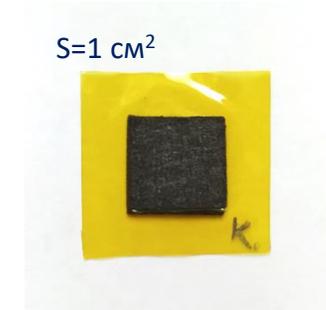
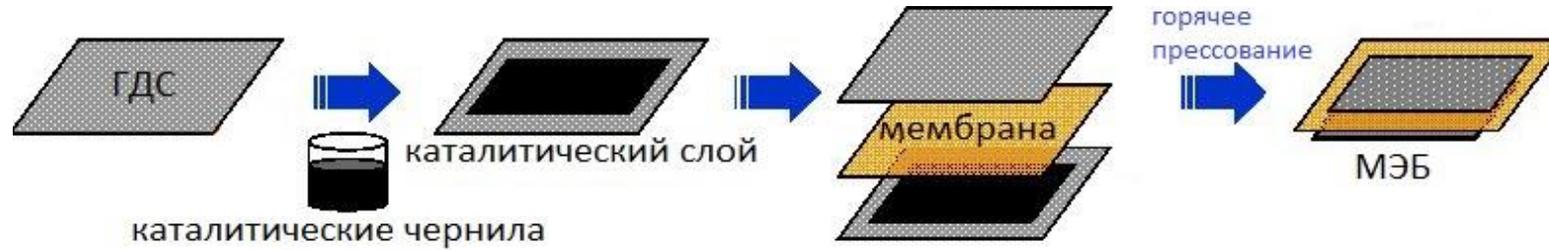
Рассчитанные характеристики протонного транспорта в исследуемых мембранах

| Полимер | MDAC | | | MDOT | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Отношение блоков | 60/40 | 70/30 | 85/15 | 70/30 | 85/15 |
| σ_0 , мСм/см | 57(3) | 66(4) | 87(3) | 105(3) | 123(4) |
| E_a , эВ | 0,16±0,01 | 0,14±0,01 | 0,15±0,01 | 0,15±0,01 | 0,14±0,01 |

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА

Основные компоненты мембранно-электродного блока (МЭБ):

- Мембрана
- Каталитические слои
- Газо-диффузионные слои (ГДС)



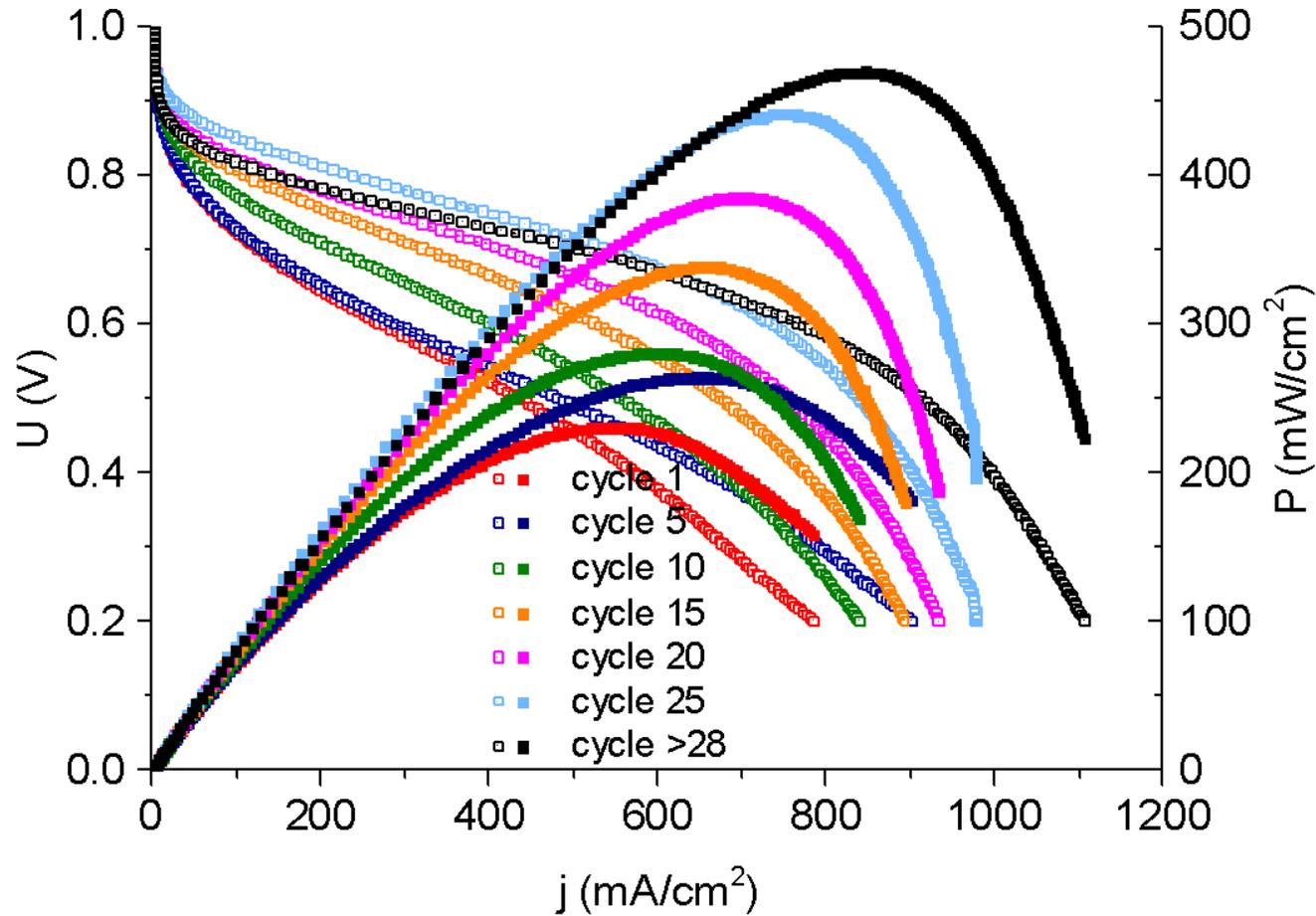
МЭБ на основе синтезированной мембраны

Технология изготовления МЭБ:

1. Протонирование мембраны в 20% водном растворе H_2SO_4 в течение 72 часов.
2. Нанесение на мембрану размером 2см·2см слоя 10% иономера Nafion путем пропитывания с двух сторон иономером на Ti-сетке с последующей сушкой на воздухе при комнатной температуре.
3. Изготовление электродов: нанесение каталитической пасты (Pt/C) на газо-диффузионный слой (углеродная бумага).
4. Формирование мембранно-электродного блока путем прессования мембраны и электродов площадью 1 cm^2 в течение 3 минут при давлении пресса 50 кгс/cm^2 и температуре $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

ИСПЫТАНИЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА

Активация



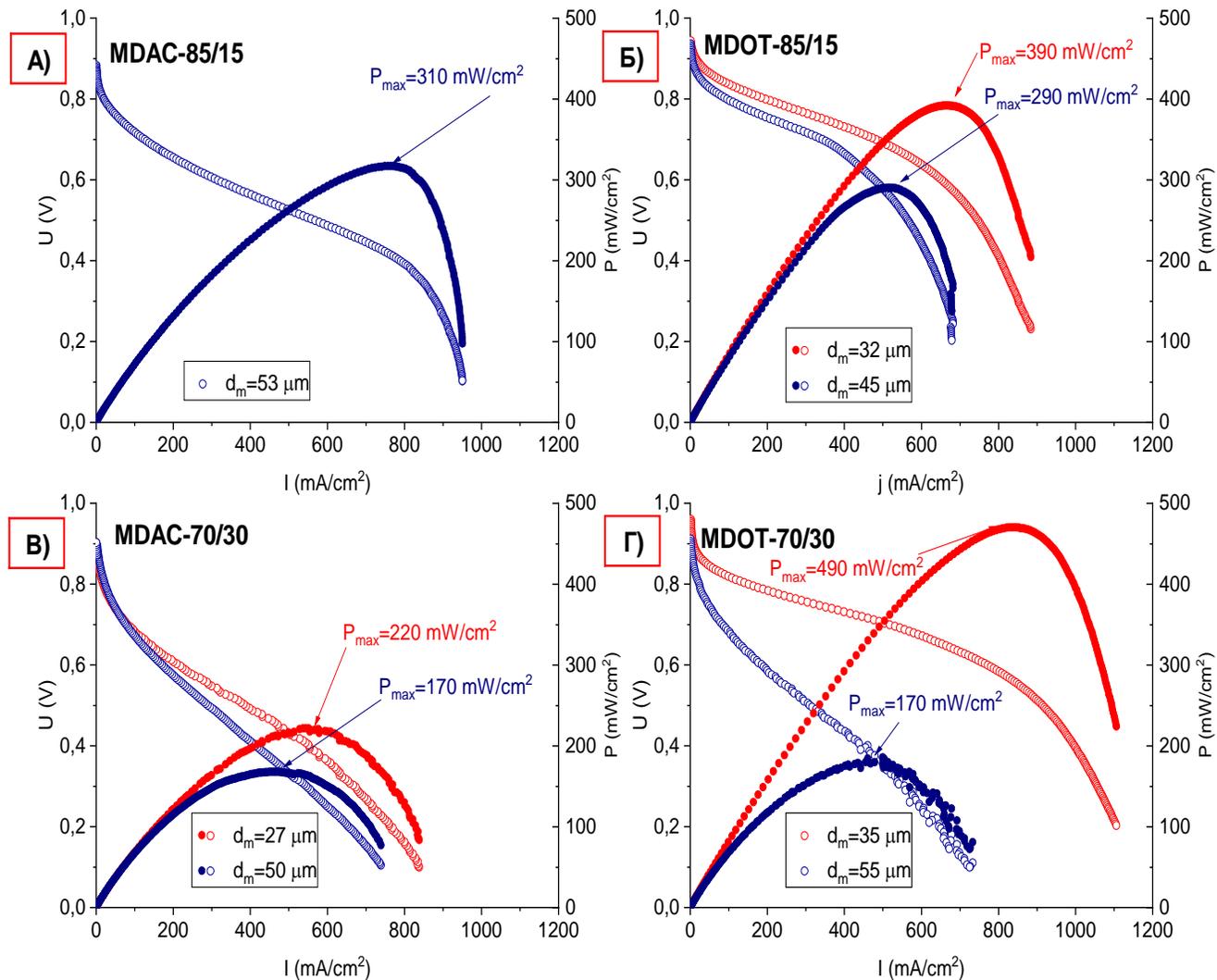
$U_{ocv} = 997$ мВ

| Номер цикла | P_{max} , мВт/см ² |
|-------------|---------------------------------|
| 1 | 232 |
| 5 | 265 |
| 10 | 283 |
| 15 | 338 |
| 20 | 386 |
| 25 | 441 |
| >28 | 470 |

Вольтамперная характеристика (светлые значки) и зависимость снимаемой мощности от плотности тока (темные значки), снятые на разных циклах активации МЭБ на основе мембраны MDOT-70/30 толщиной 35 мкм.

ИСПЫТАНИЕ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ

Электрохимические характеристики



| Мембрана | | МЭБ | | | |
|----------|--------------|---------|----------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Полимер | Толщина, мкм | OCV, мВ | $P_{0,6В}$, мВт/см ² | P_{max} , мВт/см ² | $\partial U/\partial I$, Ом |
| MDAC | 60 | 890 | 96 | 120 | 1,01 |
| MDAC | 27 | 900 | 126 | 220 | 0,59 |
| | 51 | 905 | 102 | 170 | 0,93 |
| MDAC | 53 | 870 | 184 | 310 | 0,43 |
| MDOT | 35 | 960 | 462 | 470 | 0,26 |
| | 55 | 910 | 102 | 170 | 0,88 |
| MDOT | 31 | 940 | 390 | 390 | 0,32 |
| | 45 | 935 | 287 | 290 | 0,39 |

Вольтамперные $I-U$ (полые значки) и мощностные $I-P$ характеристики (целые значки) для МЭБ на основе исследуемых мембран

- Установлено, что полинафтоиленимидные мембраны термически стабильны вплоть до 250 °С;
- Найдено, что температура стеклования синтезированных полимерных мембран предположительно превышает их температуру разложения, что позволяет использовать аналогичную методику создания топливных элементов на основе этих полимеров;
- Найдено, что механические свойства полинафтоиленимидных мембран ($\sigma_{yp} > 38$ Мпа) существенно выше, чем у мембраны Nafion, что позволяет использовать метод горячего прессования при создании топливных элементов;
- Показано, что значение протонной проводимости всех полинафтоиленимидных мембран является достаточной для создания топливных элементов, причем мембраны с соотношением блоков 85/15 демонстрируют проводимость выше, чем у Nafion (~126 мСм/см).