



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2011128795/07**, **13.07.2011**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.07.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **13.07.2011**(45) Опубликовано: **27.09.2012** Бюл. № **27**(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 0520469 A2**, **30.12.1992**. **RU 2331145 C1**,
10.08.2008. **US 6946211 B1**, **20.09.2005**. **JP**
2006339064 A, **14.12.2006**.

Адрес для переписки:

**119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр.2,
ГСП-1, Физический факультет МГУ имени
М.В. Ломоносова, М.О. Галлямову**

(72) Автор(ы):

**Грузд Алексей Сергеевич (RU),
Галлямов Марат Олегович (RU),
Хохлов Алексей Ремович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное учебно-научное
учреждение физический факультет
Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова (RU)****(54) МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области топливных элементов, в частности топливных элементов с рабочим диапазоном температур 120-200°С, содержащих жидкую кислоту в качестве электролита в полимерной мембране. Техническим результатом изобретения является увеличение разрядных характеристик топливного элемента. Согласно

изобретению в состав мембраны мембранно-электродного блока топливного элемента дополнительно вводится добавка в виде олигомерной перфторсульфоновой кислоты. Данная добавка растворяется в допирующей кислоте и вводится в мембрану при ее допировании. Мембрана может быть выполнена из полибензимидазола. 2 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 ил., 6 пр.

RU 2 462 797 C1

RU 2 462 797 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011128795/07, 13.07.2011**

(24) Effective date for property rights:
13.07.2011

Priority:

(22) Date of filing: **13.07.2011**

(45) Date of publication: **27.09.2012 Bull. 27**

Mail address:

**119991, Moskva, Leninskie gory, 1, str.2, GSP-1,
Fizicheskij fakul'tet MGU imeni M.V.
Lomonosova, M.O. Galljamovu**

(72) Inventor(s):

**Gruzd Aleksej Sergeevich (RU),
Galljamov Marat Olegovich (RU),
Khokhlov Aleksej Removich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe uchebno-nauchnoe uchrezhdenie
fizicheskij fakul'tet Moskovskogo
gosudarstvennogo universiteta imeni M.V.
Lomonosova (RU)**

(54) **MEMBRANE-ELECTRODE UNIT FOR FUEL CELL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: membrane of a membrane-electrode unit of a fuel cell additionally contains an additive in form of oligomeric perfluorosulphonic acid. This additive dissolves in dopant acid and is

introduced into the membrane during doping thereof. The membrane can be made from polybenzimidazole.

EFFECT: improved discharge characteristics of the fuel cell.

10 cl, 2 dwg, 6 ex

R U 2 4 6 2 7 9 7 C 1

R U 2 4 6 2 7 9 7 C 1

Изобретение относится к области топливных элементов, в частности топливных элементов с рабочим диапазоном температур 120-200°C, использующих водород в качестве топлива и кислород (чистый или из воздуха) в качестве окислителя, причем протонпроводящую функцию в электрохимической реакции окисления топлива выполняет жидкая кислота, находящаяся в полимерной мембране, и промышленно применимо для изготовления полимерных мембран мембранно-электродных блоков таких топливных элементов.

Известны топливные элементы с рабочим диапазоном температур до 200°C, где в качестве протон-проводящей мембраны мембранно-электродного блока используется полимерная мембрана, допированная жидкой кислотой. Для уменьшения потерь электролита в процессе долговременной работы топливного элемента предпочтительно использовать кислоту с низким давлением насыщенных паров, например фосфорную. Мембранно-электродный блок таких топливных элементов состоит из мембраны и двух электродов, на которые раздельно поступают газовые реагенты (на один электрод - топливо, на второй - окислитель). Электрохимическая реакция газовых реагентов с образованием воды позволяет выделять запасенную энергию топлива в форме электрической энергии. Роль мембраны в электрохимической реакции сводится к пространственному переносу зарядов в форме протонов от анода (электрода, куда поступает топливо) к катоду (электроду, куда поступает окислитель), а также предотвращению смешивания и протекания прямой химической реакции газовых реагентов. Известно использование в качестве материала мембран полибензимидазолов и других полимеров с основными свойствами [EP 0787369]. Основность свойств полимера способствует лучшему удержанию кислоты в мембране.

Роль электродов таких мембранно-электродных блоков состоит в каталитическом окислении водорода на аноде и восстановлении кислорода на катоде, а также в подводе/отводе газовых реагентов, продукта реакции (воды) на катоде, электронов и протонов. Подвод (отвод) газовых реагентов, продукта реакции, электронов и протонов должен осуществляться до (от) поверхности катализатора. В качестве катализатора используют наноразмерные платиновые частицы, вводимые в состав каталитического активного слоя электрода. Как правило, для введения в состав активного слоя платиновые частицы используют не непосредственно, а дополнительно наносят на поверхность частиц электропроводящего углеродного носителя (сажа, нанотрубки, другой электропроводящий углеродный материал). Частицы углеродного носителя с нанесенными платиновыми частицами вводят в состав каталитического активного слоя электрода. Для эффективной работы топливного элемента необходимо обеспечить оптимальный транспортный баланс потоков электронов, протонов, газовых реагентов и воды по всей толще активного слоя электродов.

С точки зрения улучшения баланса основных функциональных характеристик мембраны, для повышения эффективности работы мембранно-электродного блока топливного элемента, определяемой значениями достижимой генерируемой электрической мощности с единицы площади мембранно-электродного блока, требуется удовлетворить следующему балансу требований.

1. Минимизация протонного сопротивления мембраны с целью минимизации омических потерь.

2. Улучшение механических характеристик мембраны (прочность, эластичность) с целью предотвращения прямого смешения реагентов и снижения потерь из-за

протекания прямой химической реакции, а также для минимизации погрешностей сборки мембранно-электродного блока.

3. Обеспечение эффективного протонного контакта между электродами и мембраной.

4. Предотвращение какого-либо негативного воздействия полимерного материала мембраны на эффективность электрокатализа в активных слоях электродов.

На практике основные функциональные характеристики мембраны оказываются взаимосвязанными. Например, протонное сопротивление мембраны можно снизить, увеличивая степень допирования мембраны кислотой, но это, в свою очередь, негативно сказывается на ее механических характеристиках. Кроме этого, известно возможное негативное влияние ряда полимеров на электрокатализ. Поэтому задача повышения эффективности работы мембранно-электродного блока топливного элемента за счет улучшения баланса основных функциональных характеристик мембраны оказывается нетривиальной и требует поиска специальных решений.

Известно, что присутствие в составе мембранно-электродных блоков олигомерных перфторсульфоновых кислот способно повысить эффективность работы мембранно-электродного блока водород-кислородного (водород-воздушного) топливного элемента с электролитом на основе фосфорной кислоты в неорганической матрице-сепараторе. В частности, известно использование таких олигомерных перфторсульфоновых кислот в качестве добавок к фосфорной кислоте [EP 0520469], содержащейся в неорганической матрице-сепараторе, при этом добавки могут быть введены в жидкий электролит как в солевой, так и в кислотной форме. Повышение эффективности работы мембранно-электродного блока оказывается возможным за счет положительного влияния низкомолекулярных олигомерных перфторсульфоновых кислот на кинетику электрохимической реакции восстановления кислорода на платине электрода, согласно модельным измерениям в схеме полуэлемента, результаты которых приведены в источниках [H.Saffarian, P.Ross, F.Behr, G.Gard. Electrochemical Properties of Perfluoroalkane Disulfonic $[\text{HSO}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}]$ Acids Relevant to Fuel Cell Technology // J.Electrochem. Soc. 1992, 139, 2391-2397; L.Qingfeng, X.Gang, H.A.Hjuler, R.W.Berg, N.J.Bjerrum, Limiting Current of Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells // J.Electrochem. Soc. 1994, 141, 3114-3119; L.Qingfeng, X.Gang, H.A.Hjuler, R.W.Berg, N.J.Bjerrum, Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells by a Potential Decay Method // J.Electrochem. Soc. 1995, 142, 3250-3256; X. Gang, H.A.Hjuler, C.Olsen, R.W.Berg, N.J.Bjerrum. Electrolyte Additives for Phosphoric Acid Fuel Cells // J.Electrochem. Soc. 1993, 140, 896-902]. Общим недостатком использования низкомолекулярных олигомерных перфторсульфоновых кислот в качестве добавок к жидкому электролиту - фосфорной кислоте, содержащейся в неорганической матрице-сепараторе, в том числе согласно способу, раскрытому в источнике [EP 0520469], является использование неорганической матрицы-сепаратора. Недостатки неорганической матрицы-сепаратора, как содержащего кислоту (жидкий электролит) протон-проводящего компонента в сравнении с полимерной мембраной следующие.

1. Высокая стоимость за счет необходимости использования стабильных в фосфорной кислоте высокодисперсных керамических материалов (главным образом, карбида кремния) с высокой степенью очистки (в том числе, от каких-либо следов оксида кремния).

2. Невозможность эффективно минимизировать омические потери за счет значительной толщины матрицы, требуемой для обеспечения ее механической

стабильности и газонепроницаемости.

3. Вариация объема электролита в процедурах запуска-остановки. Это связано, в частности, с тем, что в рабочем режиме (температура около 200°C) в неорганической матрице находится концентрированная фосфорная кислота (90-100%), которая
5 замерзает при нормальных температурах (30-40°C). Для предотвращения возможной деструкции пористой неорганической матрицы в процессе замерзания электролита в порах при выключении топливного элемента необходимо принудительное разбавление электролита водой с целью уменьшения концентрации фосфорной
10 кислоты до 70-80%. Это приводит к увеличению объема электролита в мембранно-электродном блоке топливного элемента в интервалах между запусками и до выхода его на рабочий режим. Для компенсации изменений объема электролита и восполнения потерь необходимо применять усложняющую конструкцию систему пористого резервуара, содержащего запас фосфорной кислоты и, при необходимости,
15 принимающего излишки увеличившегося в объеме электролита. Такой пористый резервуар должен находиться в капиллярном контакте и с мембраной, и с активным слоем. Таким образом, процедуры запуска и остановки топливного элемента на основе фосфорной кислоты в неорганической матрице требуют специальных
20 технологических решений и специальных регламентов запуска-остановки для предотвращения замерзания электролита при выключении и охлаждении, а также предотвращения потерь изменяющегося в объеме электролита. При этом, в ходе данных процедур, управляемый переменной нагрузкой потенциал на катоде не должен превышать 0.8 В (относительного неполяризованного водородного), для
25 предотвращения электрохимической деградации материалов активного слоя. Все это ухудшает, в конечном итоге, эксплуатационные характеристики таких топливных элементов, кроме того, даже при следовании регламентам, количество возможных циклов остановки-запуска остается ограниченным.

30 Указанные выше проблемы топливных элементов с неорганической матрицей для кислоты полностью (п.3) или частично (пп.1, 2) решаются применением полимерных мембран. Однако известные на сегодняшний день в данной области техники полимерные мембраны также характеризуются рядом недостатков. При сборке мембранно-электродного блока допированные фосфорной кислотой полимерные
35 мембраны, ввиду неоднородности процесса сшивки, могут демонстрировать тенденцию к скручиванию и, как следствие, приобретать явные или скрытые дефекты, что приводит к негодности собираемых мембранно-электродных блоков. Также известно негативное влияние несшитых фрагментов полибензимидазольных цепей на катализ в активных слоях, куда они могут проникать в результате диффузии из
40 мембраны в процессе работы топливного элемента. Кроме того, без применения специальных дополнительных агентов, по-видимому, проблематично достичь оптимального сочетания высокой протонной проводимости и хороших механических характеристик мембран.

45 Известен мембранно-электродный блок с допированной кислотой мембраной, активный слой электрода которого дополнительно содержит олигомерную перфторсульфоновую кислоту для благоприятного воздействия ее на кинетику кислородной реакции [RU 2355071]. Этот мембранно-электродный блок является
50 наиболее близким к заявляемому. Недостатком такого способа изготовления мембранно-электродного блока является усложнение технической процедуры приготовления электрода методом напыления.

В заявляемом изобретении предлагается использовать низкомолекулярные

олигомерные перфторсульфоновые кислоты в качестве добавки к допирующей мембрану кислоте, что не раскрыто в научно-технической литературе.

Техническим результатом является получение модифицированной полимерной мембраны, которая обеспечивает следующие улучшенные характеристики собираемого на ее основе мембранно-электродного блока.

Во-первых, при работе мембранно-электродного блока в составе топливного элемента из мембраны олигомерная перфторсульфовая кислота постепенно и дозированно попадает в состав активного слоя, где благоприятно сказывается на кинетике кислородной реакции. Это, как известно из текущего уровня техники (см. выше), повышает эффективность работы мембранно-электродного блока. Тот факт, что олигомерная перфторсульфовая кислота попадает в состав активного слоя именно постепенно и дозированно, продляет срок благоприятного воздействия ее на кинетику кислородной реакции при долговременной работе топливного элемента и позволяет получать улучшенные характеристики работы мембранно-электродного блока в течение более длительного промежутка времени - в сопоставлении со способом добавления перфторсульфоновой кислоты непосредственно в электроды, раскрытом в [RU 2355071].

Во-вторых, олигомерная перфторсульфовая кислота, постепенно и дозированно попадая в состав активного слоя, способствует протонному транспорту в электродах, что снижает омические потери в электродах и, тем самым, также повышает эффективность работы мембранно-электродного блока.

В-третьих, олигомерная перфторсульфовая кислота, присутствуя в составе мембраны и характеризуясь очень высоким параметром кислотности (особенно в сравнении с фосфорной кислотой), служит дополнительным источником протонов и дает заметный вклад в протонный транспорт в мембране, что снижает омические потери мембраны и, тем самым, также повышает эффективность работы мембранно-электродного блока.

В-четвертых, олигомерная перфторсульфовая кислота, присутствуя в составе мембраны, в силу ярко выраженной амфифильной природы своих молекул (сочетающих полярную и гидрофобную перфторированную часть), способствует фазовому разделению в полимерной мембране и тем самым улучшает ее механические свойства - точнее, способствует оптимизации баланса механических свойств и проводимости. На практике это приводит к тому, что мембраны, при фиксированной степени допирования и проводимости, из-за дополнительного введения олигомерной перфторсульфоновой кислоты становятся прочнее, эластичнее, меньше скручиваются, с ними удобнее работать при сборке мембранно-электродных блоков. Это облегчает процесс сборки и снижает возможные дефекты и погрешности сборки мембранно-электродных блоков даже большой площади, что, в среднем, также повышает эффективность работы мембранно-электродных блоков, обеспечивая стабильные и воспроизводимые характеристики от сборки к сборке. Это преимущество использования олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе мембранно-электродного блока проявляется только при использовании полимерных мембран, и, очевидно, не проявляется при использовании неорганических матриц-сепараторов.

В-пятых, олигомерная перфторсульфовая кислота, присутствуя в составе мембраны, в силу ярко выраженной амфифильной природы своих молекул (сочетающих полярную и гидрофобную перфторированную часть), покрывает поверхность полимерной мембраны защитным слоем и препятствует транспорту несшитых фрагментов полибензимидазольных цепей в активный слой, предотвращая

их негативное влияние на катализ.

Указанный комплексный технический результат достигается тем, что мембрана допируется кислотой, которая содержит добавку в виде олигомерной перфторсульфоновой кислоты.

В частности, целесообразно в качестве материала мембраны использовать полибензимидазол.

В частности, целесообразно в качестве кислоты использовать фосфорную кислоту.

В частности, целесообразно в качестве олигомерной перфторсульфоновой кислоты использовать гептадекафтороктансульфоновую кислоту.

В частности, гептадекафтороктансульфоновую кислоту можно использовать в кислотной форме.

В частности, гептадекафтороктансульфоновую кислоту можно использовать в солевой форме.

Модифицированная мембрана используется в составе мембранно-электродного блока.

В частности, электроды могут иметь пористую структуру и содержать частицы электропроводящего носителя с нанесенными платиновыми частицами.

Таким образом, заявляемый мембранно-электродный блок включает в себя модифицированную мембрану, допированную кислотой, в частности - фосфорной, и в сравнении со своим наиболее близким аналогом отличается тем, что олигомерная перфторсульфоновая кислота не содержится непосредственно в активном слое электрода, а попадает в него постепенно и дозированно из мембраны при долговременной работе топливного элемента.

В дальнейшем изобретение поясняется графиками, описанием конкретных примеров его выполнения со ссылками на сопутствующие графики.

Фиг.1. Изображает вольтамперные характеристики топливных элементов при рабочей температуре 160°C, где в качестве электродов используют коммерческие электроды PEMEAS (Германия), а в качестве мембран используют допированные фосфорной кислотой мембраны типа АБ ПБИ (производство FumaTech, Германия), отличающиеся тем, что первая (кривая 1) дополнительно содержит олигомерную перфторсульфоновую кислоту согласно заявляемому изобретению.

Фиг.2. Изображает вольтамперные характеристики двух типов мембранно-электродных блоков при рабочей температуре 160°C, где в качестве мембран используются мембраны из полибензимидазола ПБИ-О-ФТ, полученного согласно патенту [RU 2332429], допированные жидкой фосфорной кислотой, а в качестве электродов используются электроды, имеющие пористую структуру активных слоев, содержащих частицы фторполимера (политетрафторэтилена) и частицы углеродного электропроводящего носителя с нанесенными платиновыми частицами. Оба типа мембранно-электродных блока содержат олигомерную перфторсульфоновую кислоту, но в случае первого (кривая 1) данная добавка вводилась в мембрану согласно заявляемому изобретению, а в случае второго (кривая 2) - в активный слой электродов согласно патенту [RU 2355071].

Заявляемый мембранно-электродный блок получают путем его сборки из модифицированной мембраны и электродов.

Для модификации мембраны необходимо ее допировать смесью кислоты с добавкой в виде олигомерной перфторсульфоновой кислоты или ее соли.

В качестве матрицы для мембраны предпочтительно использовать полибензимидазолы, в силу их высокой механической, химической и термической

стабильности при высоких температурах работы топливного элемента (до 200°C). Могут быть использованы иные механически и термически стабильные полимеры, способные удерживать в себе кислоту, предотвращая значительные ее потери. Это необходимо чтобы обеспечить высокую протонную проводимость мембраны и чтобы
5 кислота не затопила электроды или газовые каналы.

В качестве кислоты предпочтительно использовать фосфорную, т.к. она обладает значительной протонной проводимостью даже в отсутствие воды при температурах более 120°C и характеризуется исключительно низким давлением насыщенных паров.
10 Фосфорная кислота образует динамичную сеть из водородных связей, по которой перескоками может передвигаться протон, с разрывом водородной связи в одном месте и формированием ее в другом, соседнем. Другими важными достоинствами этой кислоты является высокая термостойкость и низкое давление насыщенных паров. Предпочтительно использовать фосфорную кислоту с концентрацией в диапазоне 70-
15 85%, поскольку такие концентрации позволяют достичь высокого уровня допирования и высоких значений протонной проводимости.

В качестве олигомерной перфторсульфоновой кислоты может быть использована гептадекафтороктансульфоновая кислота, в том числе, в форме калиевой соли -
20 $F_{17}C_8SO_3:K$. Термостабильность гептадекафтороктансульфоновой кислоты при температурах до 300°C, в том числе в присутствии фосфорной кислоты, была подтверждена нами методом комплексного термического анализа.

Гептадекафтороктансульфоновая кислота в солевой форме (калиевая соль) является твердым веществом и для приготовления смеси необходимо растворить порошок соли
25 в допирующей кислоте. Необходимо учитывать, что при комнатной температуре порошок растворяется весьма медленно (срок достижения концентрации 2 г/л может достигать 1-2 месяца). В качестве олигомерной перфторсульфоновой кислоты, согласно заявляемому изобретению могут быть использованы другие
30 низкомолекулярные перфторсульфоновой кислоты как в солевой, так и в кислотной форме, удовлетворяющие критерию термостабильности в условиях работы топливного элемента.

Предпочтительно, чтобы для приготовления допирующей смеси общее количество используемой олигомерной перфторсульфоновой кислоты составляло 1-5% по массе
35 от полной массы смеси. Использование больших количеств нецелесообразно, поскольку может привести к снижению протонной проводимости мембраны, использование меньших количеств экономически не оправданно, поскольку, усложняя процедуру сборки, не приведет к значительному увеличению разрядных характеристик.

Допирование мембраны смесью кислот может быть проведено при температуре в диапазоне 20-100°C в течение промежутка времени длительностью от нескольких часов до нескольких суток. Выбор температуры и времени допирования производится
40 таким образом, чтобы получить желаемую степень допирования для данной мембраны, что очевидно для специалиста.

В качестве электродов могут быть выбраны стандартные электроды, содержащие платину, пригодные для данного типа мембранно-электродных блоков топливных
45 элементов.

В частности, активный слой электродов может иметь пористую структуру и содержать частицы углеродного электропроводящего носителя с нанесенными
50 платиновыми наночастицами.

Сборка мембранно-электродного блока может быть проведена по стандартной процедуре, очевидной для специалиста.

В частности, сборка может быть осуществлена последовательной укладкой двух электродов и приготовленной согласно заявляемому изобретению мембраны последовательно друг на друга, таким образом, чтобы активные слои двух электродов были ориентированы к двум сторонам мембраны.

В частности, сборка может быть осуществлена с применением по периметру мембранно-электродного блока уплотняющих прокладок.

В частности, материалом прокладок может быть полиимид, полиэфирэфиркетон, политетрафторэтилен или поливинилиденфторид, поскольку эти материалы термостабильны в присутствии фосфорной кислоты при высоких температурах работы топливного элемента (до 200°C).

В частности, при использовании прокладок, их толщину и геометрию выбирают с учетом толщины мембраны и толщины электродов таким образом, чтобы обеспечить однородное и равномерное сжатие собранного мембранно-электродного блока, однородный контакт мембраны и активных слоев электродов и герметизацию периметра мембранно-электродного блока.

В частности, для обеспечения лучшего контакта мембраны и активных слоев электродов можно применять горячее прессование собранного мембранно-электродного блока.

Роль олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе мембранно-электродного блока является комплексной и сводится к следующим основным аспектам:

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе активного слоя способствует протонному транспорту в активном слое;

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе активного слоя способствует транспорту газов (особенно - кислорода на катоде) в активном слое;

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе активного слоя вблизи платиновых частиц ускоряет кинетику реакции окисления кислорода на платине;

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе мембраны способствует протонному транспорту в мембране;

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе мембраны улучшает механические характеристики мембраны, в том числе облегчает работу с ней при сборке мембранно-электродного блока;

присутствие олигомерной перфторсульфоновой кислоты в составе мембраны препятствует диффузии несшитых фрагментов полибензимидазольных цепей в активный слой, предотвращая их негативное влияние на катализ.

Заявляемое изобретение может быть проиллюстрировано следующими примерами.

Пример 1.

В качестве материала мембраны используют мембрану АБ ПБИ производства компании FumaTech (Германия). В качестве допирующей кислоты используют 85% раствор фосфорной кислоты. В качестве материала олигомерной перфторсульфоновой кислоты используют калиевую соль гептадекафтороктансульфоновой кислоты - продукт с каталожным номером 77282 компании-поставщика Fluka.

При приготовлении смеси кислот суммарная концентрация гептадекафтороктансульфоновой кислоты составляет 2 г/л. Допирование мембраны проводят при 100°C в течение суток. В качестве электродов используют электроды из коммерческого МЭБ Celtec-P Series 1000 (PEMEAS, Германия). Площадь активной

области электрода составляет 5 см^2 .

Сборку мембранно-электродного блока проводят с использованием по периметру активной области электрода уплотняющих прокладок из полиимида и полиэфирэфиркетона.

Сравнительный пример 1

В условиях Примера 1 выполняют сборку мембранно-электродного блока, но при этом не вводят гептадекафтороктансульфоновую кислоту в состав мембраны.

Пример 2. Тестирование собранных мембранно-электродных блоков.

Собранные согласно Примеру 1 и Сравнительному примеру 1 мембранно-электродные блоки тестируют в стандартных тестирующих ячейках Arbin с помощью стенда Arbin при температуре 160°C и при подаче в качестве газовых реагентов водорода и воздуха без приложения избыточного давления реагентов. Вольтамперные характеристики мембранно-электродного блока, полученного согласно Примеру 1, представлены на Фиг 1 (кривая 1). Вольтамперные характеристики мембранно-электродного блока, полученного согласно Сравнительному примеру 1, представлены на Фиг 1 (кривая 2).

Из сопоставления разрядных кривых видно, что добавление гептадекафтороктансульфоновой кислоты в мембрану улучшает эффективность топливного элемента (Фиг.1). Кроме того, мембраны с добавкой в виде гептадекафтороктансульфоновой кислоты показывают лучшие механические характеристики: они прочнее, меньше скручиваться, и процесс сборки мембранно-электродных блоков с такими мембранами более удобен.

Пример 3.

В условиях Примера 1 при сборке мембранно-электродного блока вместо полибензимидазольной мембраны АБ ПБИ используют мембрану из полибензимидазола ПБИ-О-ФТ, полученного согласно патенту [RU 2332429].

Аналогично Примерам 1, 2 мембраны с добавкой в виде гептадекафтороктансульфоновой кислоты характеризуются лучшими механическими свойствами.

Полученные мембранно-электродные блоки тестируют аналогично Примеру 2. Результаты тестирования собранных мембранно-электродных блоков показывают, что при добавлении гептадекафтороктансульфоновой кислоты в мембрану разрядные характеристики примерно на 10-15 мВ лучше при реперной плотности тока 0.4 А/см^2 . Таким образом, для различных типов мембран добавка в виде гептадекафтороктансульфоновой кислоты является необходимой для достижения высоких разрядных характеристик.

Пример 4.

В условиях Примеров 1 вместо электродов компании PEMEAS используют электроды, полученные согласно патенту [RU 2355071] без добавления в них гептадекафтороктансульфоновой кислоты.

Полученные мембранно-электродные блоки тестируют аналогично Примеру 2. Результаты тестирования собранных мембранно-электродных блоков показывают, что при добавлении гептадекафтороктансульфоновой кислоты в мембрану разрядные характеристики примерно на 5-10 мВ лучше при реперной плотности тока 0.4 А/см^2 . Таким образом, для различных типов электродов добавка в виде гептадекафтороктансульфоновой кислоты является необходимой для достижения высоких разрядных характеристик.

Пример 5.

В условиях Примера 1 при сборке мембранно-электродного блока вместо полибензимидазольной мембраны АБ ПБИ используют мембрану из полибензимидазола ПБИ-О-ФТ, полученного согласно патенту [RU 2332429]. В качестве электродов используют электроды, полученные согласно патенту [RU 2355071] без добавления в них гептадекафтороктансульфоновой кислоты.

Сравнительный пример 5.

В условиях Примера 5 при сборке мембранно-электродного блока гептадекафтороктансульфоновую кислоту вводят не в мембрану вместе с фосфорной кислотой, а в электрод, согласно патенту [RU 2355071].

Пример 6.

Полученные согласно Примеру 5 и Сравнительному примеру 5 мембранно-электродные блоки тестируют аналогично Примеру 2. Вольтамперные характеристики мембранно-электродного блока, полученного согласно Примеру 5, представлены на Фиг 2 (кривая 1). Вольтамперные характеристики мембранно-электродного блока, полученного согласно Сравнительному примеру 5, представлены на Фиг 2 (кривая 2).

На Фиг.2 кривые практически идентичны. Это означает, что добавление гептадекафтороктансульфоновой кислоты как в мембрану, так и непосредственно в электроды приводит к схожим результатам. Однако при долговременном тестировании (более 1 месяца) мембранно-электродный блок, полученный согласно Сравнительному примеру 5, характеризовался меньшей производительностью (на 5 мВ меньше при реперной плотности тока 0.4 A/cm^2). Кроме того, добавление гептадекафтороктансульфоновой кислоты в мембрану приводит к улучшению механических характеристик мембраны, а также в случае добавления гептадекафтороктансульфоновой кислоты в электрод процедура его изготовления значительно усложняется. Таким образом, добавление гептадекафтороктансульфоновой кислоты в мембрану более предпочтительно.

Формула изобретения

1. Мембранно-электродный блок топливного элемента, содержащий допированную жидкой кислотой полимерную мембрану, отличающийся тем, что мембрана дополнительно содержит олигомерную перфторсульфоновую кислоту.

2. Мембранно-электродный блок по п.1, отличающийся тем, что полимерная мембрана, допированная кислотой, выполнена из полибензимидазола.

3. Мембранно-электродный блок по п.1, отличающийся тем, что допирующей кислотой в полимерной мембране является фосфорная кислота.

4. Мембранно-электродный блок по п.1, отличающийся тем, что в качестве олигомерной перфторсульфоновой кислоты используют гептадекафтороктансульфоновую кислоту.

5. Способ формирования допированной кислотой полимерной мембраны для мембранно-электродного блока топливного элемента, отличающийся тем, что допирующая кислота дополнительно содержит олигомерную перфторсульфоновую кислоту.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что полимерная мембрана выполнена из полибензимидазола.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что допирующей кислотой в полимерной мембране является фосфорная кислота.

8. Способ по п.5, отличающийся тем, что в качестве олигомерной

герфторсульфоновой кислоты используют гептадекафтороктансульфоновую кислоту.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что гептадекафтороктансульфоновую кислоту используют в кислотной форме.

5 10. Способ по п.8, отличающийся тем, что гептадекафтороктансульфоновую кислоту используют в солевой форме.

10

15

20

25

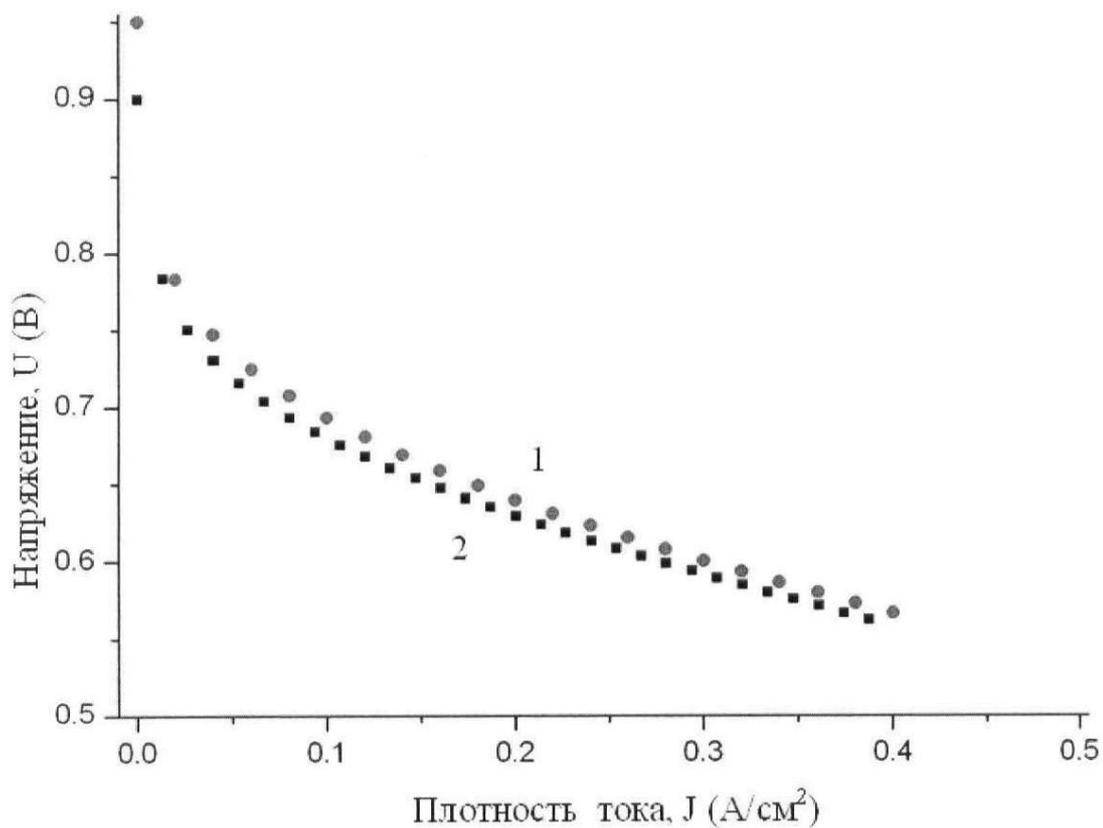
30

35

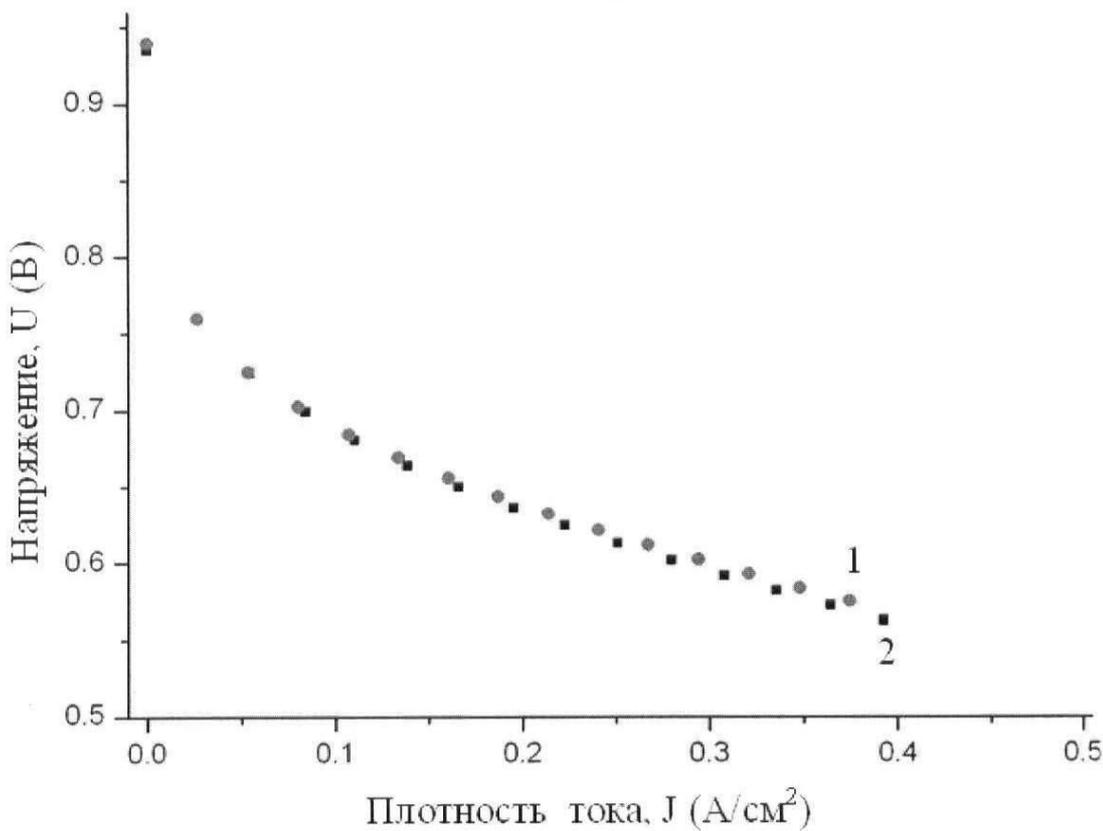
40

45

50



Фиг. 1



Фиг. 2