

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Кубанский государственный университет»  
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

На правах рукописи



**Кудашова Дарья Сергеевна**

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор Н.А. Кононенко

Краснодар – 2022 г

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
1 Современные тенденции развития низкотемпературных топливных элементов .....	12
1.1 Низкотемпературные топливные элементы .....	12
1.2 Протонообменные полимерные материалы для низкотемпературных топливных элементов.....	16
1.3 Модифицирование перфторированных мембран для топливных элементов .....	22
1.4 Катализаторы для топливных элементов.....	28
1.5 Деградация компонентов топливного элемента .....	34
1.5.1 Деградация катализатора в топливном элементе .....	35
1.5.2 Деградация полимерного электролита в составе мембранно- электродного блока .....	37
1.6 Устойчивость полимерного электролита в окислительной среде .....	40
2 Объекты и методы экспериментального исследования .....	45
2.1 Объекты исследования .....	45
2.2 Методы модифицирования мембран.....	46
2.2.1 Модифицирование мембран полианилином .....	46
2.2.2 Модифицирование мембран платиной .....	48
2.2.3 Модифицирование мембран полианилином и платиной.....	52
2.3 Методы исследования свойств мембран .....	52
2.3.1 Методы исследования равновесных свойств .....	52
2.3.2 Методы определения электротранспортных характеристик.....	56
2.3.3 Физические методы исследования .....	59
2.4 Методы тестирования мембранно-электродного блока.....	60
2.4.1 Изготовление мембранно-электродного блока топливного элемента .....	60
2.4.2 Ресурсные испытания .....	62

3	Разработка методов осаждения платины на поверхности перфторированной мембраны.....	64
3.1	Влияние этиленгликоля на характеристики мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных платиной.....	64
3.1.1	Электротранспортные свойства и морфология гибридных мембран МФ-4СК/Pt.....	64
3.1.2	Эксплуатационные характеристики мембранно-электродного блока с композитными мембранами МФ-4СК/Pt.....	71
3.2	Кинетические особенности синтеза полианилина в матрице перфторированной мембраны.....	72
3.2.1	Кинетика окислительной полимеризации анилина <i>in situ</i> в мембранах МФ-4СК.....	73
3.2.2	Влияние природы окислителя на распределение полианилина в мембране.....	77
3.2.3	Влияние различных факторов на характеристики композитов МФ- 4СК/ПАНИ.....	81
3.3	Влияние предварительного модифицирования мембран полианилином на характеристики мембран, содержащих платину.....	85
3.3.1	Электротранспортные характеристики мембран МФ-4СК/Pt и МФ- 4СК/ПАНИ/Pt.....	85
3.3.2	Морфология платиновой дисперсии на поверхности мембраны МФ-4СК.....	86
3.3.3	Испытание композитных мембран МФ-4СК/Pt и МФ-4СК/ПАНИ/Pt в водородном топливном элементе.....	93
4	Деградация перфторированной мембраны в результате ее работы в топливном элементе.....	95
4.1	Изучение степени деградации мембраны МФ-4СК на разных стадиях эксплуатации в водородном топливном элементе с коммерческим катализатором.....	95

4.1.1 Ресурсные испытания мембранно-электродного блока с мембраной МФ-4СК .....	95
4.1.2 Физико-химические и структурные свойства мембран на разных стадиях изготовления и эксплуатации МЭБ .....	97
4.1.3 Поляризационное поведение мембраны МФ-4СК до и после ресурсных испытаний.....	101
4.2 Влияние объёмного модифицирования мембран платиной и состава катализатора на процесс деградации мембраны МФ-4СК .....	104
4.2.1 Ресурсные испытания МЭБ с мембранами МФ-4СК и МФ-4СК-Pt и различными катализаторами.....	104
4.2.2 Физико-химические и структурные характеристики мембран на разных этапах работы в МЭБ с коммерческим и биметаллическим катализаторами.....	106
4.2.3 Транспортные характеристики мембран после различных этапов работы в МЭБ .....	111
Выводы.....	115
Список использованных источников .....	117
Приложение. Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» .....	146

## ВВЕДЕНИЕ

**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 наноконпозиты 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, а также подготовка основных публикаций по работе выполнена совместно с научным руководителем.

**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 ионики 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.

# 1                    СОВРЕМЕННЫЕ                    ТЕНДЕНЦИИ                    РАЗВИТИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

## 1.1 Низкотемпературные топливные элементы

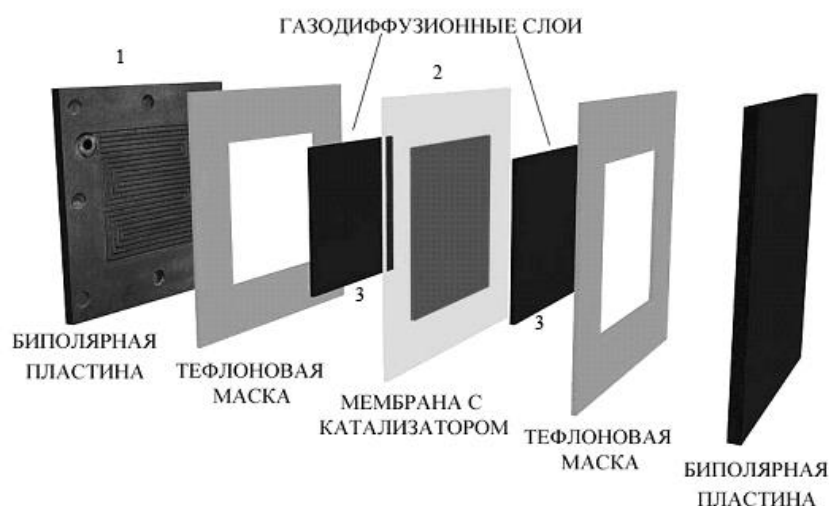
В связи с обостряющейся проблемой глобального энергетического кризиса наиболее остро стоит вопрос о поисках альтернативных источников энергии, таких как топливные элементы. [169, 182, 194, 216, 217].

Топливный элемент представляет собой устройство преобразующее энергию химической реакции топлива и окислителя, непосредственно подаваемых на электроды, в электрическую, минуя малоэффективные, протекающие с большими потерями, процессы горения. Одним из преимуществ ТЭ является высокий КПД (до 60%) конверсии энергии топлива в полезную энергию в сравнении с сегодняшними альтернативными системами [143]. Помимо высокого КПД выделяют также ряд других достоинств топливных элементов: доступность и многообразие видов топлива, надежность, долговечность, простота эксплуатации, возможность непрерывной подачи топлива. В отличие от других генераторов электроэнергии, таких как двигатели внутреннего сгорания или турбины, работающие на углеводородах, топливные элементы в качестве выбросов вырабатывают воду, поэтому их развитие является перспективным для разрешения проблемы с загрязнением планеты, которая носит глобальный характер [176].

В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам на основе полимерной протонообменной мембраны [164, 165, 167, 199, 208]. Температурный интервал работы топливных элементов с протонообменной мембраной составляет 25-160°C [199]. При этом низкотемпературными считаются топливные элементы (НТЭ), работающие до 130°C [167]. Кроме водородных топливных элементов большое развитие получают устройства, работающие на других видах топлива, таких как спирты

(этанол, метанол [187, 215] и др.) или карбоновые кислоты (чаще всего муравьиная). Однако на настоящий момент удельные характеристики таких устройств существенно ниже, чем у водородных, что связано как с низкой активностью используемых анодных катализаторов, так и с высокой проницаемостью используемых мембран по спиртам [215].

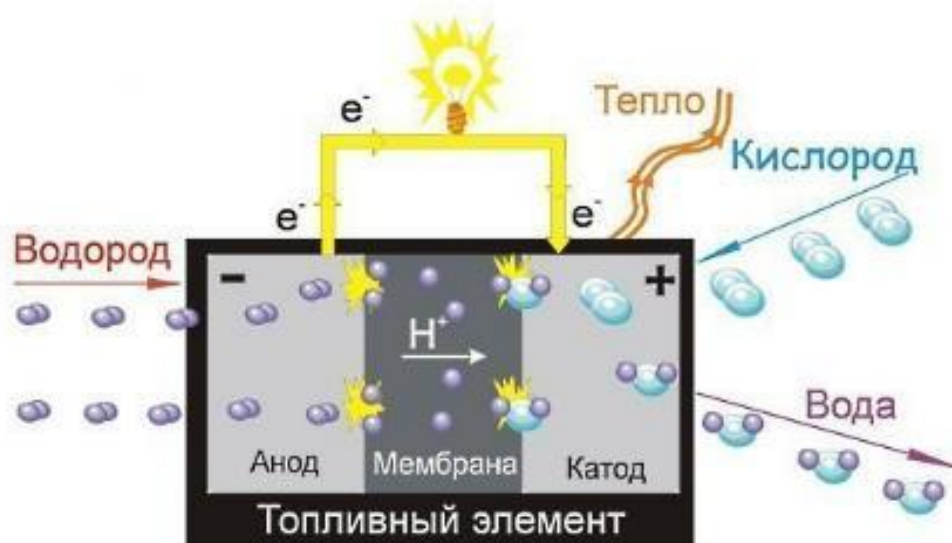
Основной частью водородного топливного элемента является мембранно-электродный блок (МЭБ), содержащий протонообменную мембрану. Токосъем с катодной и анодной сторон, подвод исходных реагентов и отвод продуктов реакции производится через пористые газодиффузионные слои (ГДС), изготовленные, как правило, из углеродных материалов. В качестве катализаторов обычно используют композитные структуры, представляющие собой платиновую чернь или платину на каком-либо углеродном носителе (сажа, углеродные нановолокна, нанотрубки). Катализаторы могут быть нанесены как на протонообменную мембрану, так и на газодиффузионные слои, или на то и другое одновременно [167]. Схема МЭБ топливного элемента с твёрдым полимерным электролитом представлена на рисунке 1.1



**Рисунок 1.1** – Структура МЭБ топливного элемента с твёрдым полимерным электролитом

Ячейка для испытания МЭБ представляет собой графитовые пластины, снабженные газоподводящими извилистыми каналами и штуцерами для подвода газа. Биполярная пластина производит транспортировку газов к топливному элементу и удаляет образованную воду. Чтобы избежать дополнительной поляризации, часть мембраны, не контактирующая с электродами, экранируется тефлоновыми масками.

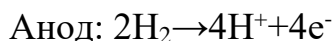
Принципиальная схема работы водородного топливного элемента представлена на рисунке 1.2.



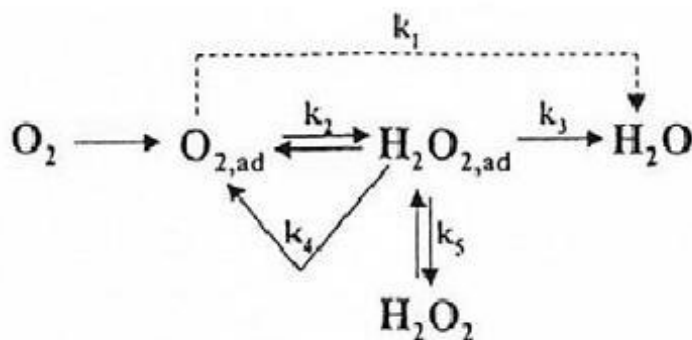
**Рисунок 1.2** – Схема водородного топливного элемента с протонообменной мембраной [182]

В процессе работы топливного элемента в каталитическом слое анода водород ионизируется. Через протонообменную мембрану под действием градиента химического потенциала ионы H<sup>+</sup> переносятся от анода к катоду, где они рекомбинируют с электронами и кислородом воздуха, приводя к образованию молекул воды. Скорость данной реакции пропорциональна площади активной поверхности, поэтому обычно используют удельные характеристики, нормированные на активную площадь (мА/см<sup>2</sup> или мВт/см<sup>2</sup>).

В процессе работы топливного элемента на электродах протекают следующие реакции, и возникает постоянный ток [81]:



Теоретическое значение электродвижущей силы (ЭДС) водородного ТЭ при 25°C составляет 1,23В. На практике ЭДС реального топливного элемента редко превышает 1 В, а если МЭБ работает под нагрузкой, то еще меньше [167, 168]. Причиной наблюдаемого отклонения является реакция восстановления кислорода, протекание которой является ограничением эффективности топливных элементов. Механизм РВК довольно сложен и может протекать по нескольким путям (рис. 1.3): прямой 4-электронный путь восстановления от  $\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$   $E^0=1.23$  В) и 2-электронный путь восстановления от  $\text{O}_2$  до перекиси водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$   $E^0=0.68$  В) [101, 125]. Предпочтительным для успешного протекания РВК является 4-х электронный механизм, позволяющий восстановить молекулы кислорода непосредственно до воды.



**Рисунок 1.3** – Схематическое отображение механизма реакции электрохимического восстановления кислорода [122]

Образование побочных продуктов в ходе РВК обуславливает высокое перенапряжение ТЭ, составляющее 0,3-0,4 В [141]. Кроме того, возможное

появление перекисных радикалов ( $\text{OH}^*$ ,  $\text{OON}^*$ ) может вызвать коррозионное разрушение компонентов МЭБ топливного элемента.

## **1.2 Протонообменные полимерные материалы для низкотемпературных топливных элементов**

Мембранные материалы занимают важное место в различных направлениях современных технологий. Среди множества мембранных материалов ионообменные мембраны являются одними из наиболее известных и востребованных. Области применения таких материалов достаточно разнообразны и простираются от водоочистки, разделения, концентрирования и коррекции состава различных пищевых продуктов до сенсоров и других электрохимических устройств, в частности топливных элементов. [18, 56, 77, 216].

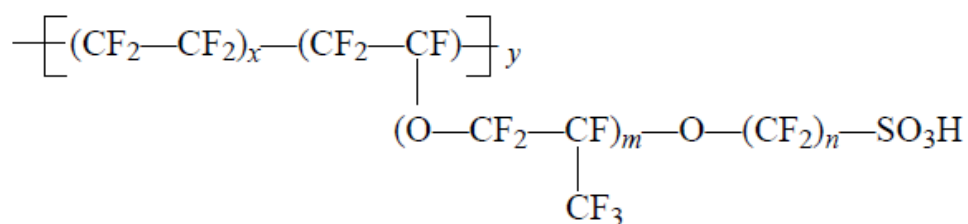
Требования, предъявляемые к мембране для работы в ТЭ достаточно жесткие. Так как основной функцией протонообменной мембраны является перенос протона, образовавшегося в результате ионизации водорода на аноде, в катодную область, то мембрана должна обладать максимальной проводимостью. Во избежание электрических потерь электронная проводимость должна быть минимальной (как минимум, на 2 – 3 порядка ниже, чем ионная). Кроме того, мембрана должна быть газонепроницаемой, для предотвращения химической реакции между реагентами, иметь стабильность характеристик в условиях длительной эксплуатации, устойчивость в окислительно-восстановительных реакциях, в том числе при повышенных температурах [169, 172, 194]. Для эффективной работы ТЭ мембрана должна обладать также значительной механической прочностью для возможности припрессовывания электродов к мембране. Поскольку на катоде кроме воды в результате побочной реакции возможно образование перекиси водорода, мембрана должна обладать высокой химической стабильностью [142, 154, 167].



Соответствие перечисленным требованиям определяется химическим строением полимера. Обычно протонообменная мембрана представляет собой пленку из полимера с гидрофобной боковой цепью и гидрофильными сульфогруппами в боковых цепях. Гидрофильная часть полимера обеспечивает эффективный ионный транспорт, а гидрофобная обеспечивает механическую прочность и стабильность. Гидрофобная часть обычно содержит фторированные/ароматические/алифатические фрагменты, проводимость которых убывает в данном ряду [154, 172].

#### *Мембраны на основе сульфированных полимеров*

В настоящее время наиболее распространенным полимерным электролитом, применяющимся в НТЭ, является перфторированная мембрана Нафион (DuPont) или ее российский аналог мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») [100, 144, 157, 166, 172].

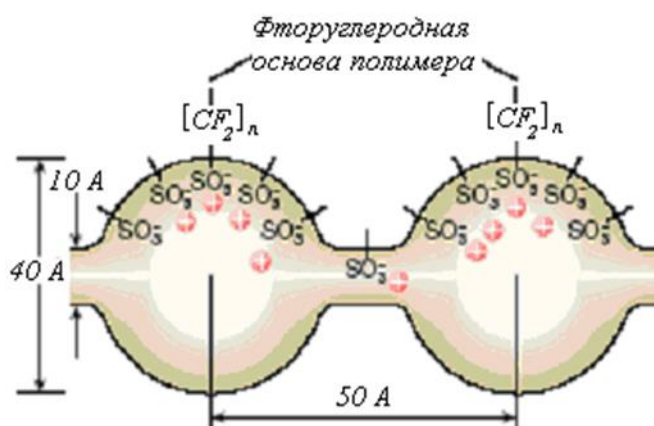


**Рисунок 1.4** – Структурное звено мембраны Нафион

Мембраны Нафион были разработаны и запатентованы фирмой «Du Pont» в 1966 г. и до сих пор являются одними из лучших ионообменных мембран с точки зрения стабильности и транспортных свойств. На сегодняшний день свойства всех вновь полученных мембранных материалов такого типа сопоставляют со свойствами мембран Нафион, т.е. они являются своеобразным эталоном [216]. Среди преимуществ перфторированных мембран можно выделить следующие: термическая и химическая устойчивость за счет большой прочности С–F связей [152], а также высокая протонная проводимость, которую обеспечивают конечные SO<sub>3</sub>H-группы в условиях высокой влажности.

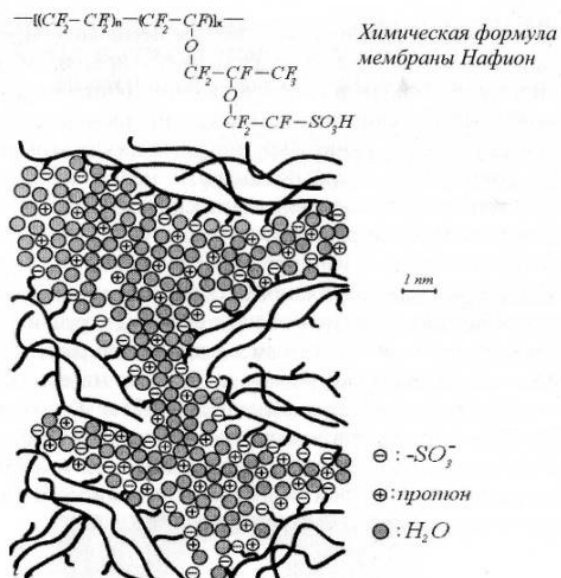
Базовой моделью строения мембраны Нафион служит кластерно-канальная модель Гирке [41] (рис. 1.5), предложенная им и соавторами на основании рентгеноструктурных исследований. Кластерно-канальная модель Гирке часто рассматривается как обобщенная модель строения гомогенных ионообменных мембран.

В соответствии с данной моделью по периферии кластера, имеющего сферическую форму, расположены фиксированные ионы. Внутренний объем кластера заполнен водным раствором, содержащим противоионы, образующиеся при диссоциации функциональных групп. Противоионы нейтрализуют заряд фиксированных ионов, образуя вместе с ними двойной электрический заряд. В результате гидратированный кластер приобретает вид вывернутой наизнанку мицеллы [191]. Модель Гирке является сравнительно простой и потому получила наиболее широкое распространение [41].



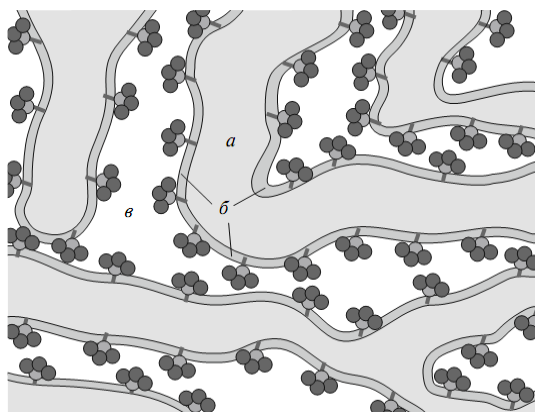
**Рисунок 1.5** – Кластерно - канальная модель Гирке набухшей мембраны типа «Нафион» [41]

Согласно модели К. Кройера (рис. 1.6), водонасыщенная мембрана Нафион представляет собой каркас из малоразмерных объектов (кластеров), образованных гидрофобными перфторированными полимерными цепями, пространство между которыми заполнено водой. Диаметр гидрофильных каналов составляет 2,5 нм [65].



**Рисунок 1.6** – Модель К. Кройера для мембраны Нафион [65, 66]

Альтернативная модель строения перфторированных мембран предложена Озериным и соавторами [188]. Анализируя данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в перфторированных сульфокислотных мембранах МФ-4СК, они пришли к выводу, что каналы в них имеют гребнеобразную форму.

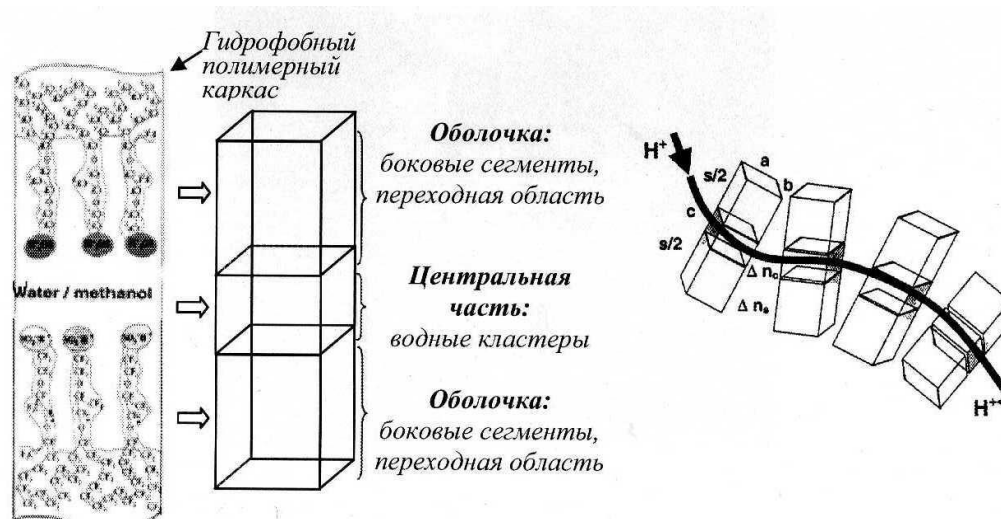


а – матрица мембраны, образованная полимерными цепями; б – “гелевые” участки; в – транспортные каналы, содержащие фиксированные ионы, противоионы и молекулы воды

**Рисунок 1.7** – Модель строения перфторированных мембран, предложенная Озериным А. Н.

Согласно данной модели (рис. 1.7), матрица гребнеобразных слоев образована гидрофобными цепями, а функциональные группы ориентированы в межслоевое пространство. Этот подход имеет значительное сходство с моделью Гирке. Широкие участки каналов гребнеобразной модели являются аналогом пор, а узкие аналогичны каналам в модели Гирке.

В работе [46] была предложена структурная модель перфторированной мембраны для описания ее свойств в водно-метанольных растворах. Согласно модели Хаболда (рис. 1.8) мембрана Нафион включает 3 фазы: основные цепи полимера, боковые цепи с фиксированными группами, область транспортных каналов, заполненных водой или раствором. Размеры всех трех фаз описываются с помощью геометрически правильных фигур-параллелепипедов.



**Рисунок 1.8** – Модель Х.-Г. Хаболда мембраны Нафион [46]

Помимо мембран Нафион разработаны и выпускаются ряд других протонообменных мембран со схожей структурой, такие как Aciplex (Asahi Chemical Company, Япония), Flemion (Asahi Glass Company, Япония), Dow (Dow Chemical Company, США) [144, 154, 166, 167, 182, 194, 200, 216]. Основное различие между перечисленными мембранами заключается в структуре и молекулярной массе боковой цепи. Мембраны на основе сульфированного полистирола (марка ВМЗГ) [167] при работе в топливном элементе

демонстрируют характеристики, сходные с мембранами Нафион и Dow. Материалы на основе полибензимидазола (ПБИ), допированного фосфорной кислотой являются также коммерчески доступными. Существенными достоинствами таких мембран по сравнению с мембранами Нафион являются высокая протонная проводимость в отсутствие увлажнения и высокая термостабильность (до 200°C) [167].

#### *Некоммерческие протонообменные мембраны*

Одним из способов получения протонообменных мембран является метод прививки ионогенных групп к фторированной полимерной матрице, описанный в работах [63, 64, 167, 168] Большинство таких мембран содержат в боковых цепях полистиролсульфоновую кислоту, недостаток которой деградация в процессе работы топливного элемента за счет атаки боковых цепей пероксидами, образующимися на катоде [6].

Авторами [72, 83, 167, 169,] отмечено использование таких полимеров как полиэфиркетоны (ПЭК), полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК), полисульфоны (ПС), полиимиды (ПИ), которые привлекательны для использования в ТЭ вследствие их высокой химической и термостабильности, механической прочности. Введение сульфогрупп в такие полимеры проводится сульфированием готового полимера или полимеризацией сульфированных мономеров. Однако введение слишком большого количества сульфогрупп увеличивает растворимость полимеров в воде и их степень набухания, что ухудшает механические характеристики. Характеристики у мембран на основе сульфированных полиимидов и сульфированных полифенилхиноксалинов существенно снижаются уже после 70 часов работы, что делает невозможным их конкуренцию с перфторированными мембранами. Получение мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона имеет ряд особенностей, связанных с контролем расположения сульфогрупп и получением структуры направленного дизайна. Кроме того, растворимость данных полимеров зависит от степени сульфирования. При высоких степенях сульфирования данные

мембраны обладают высокими степенями набухания. Уменьшение степени набухания приводит к блокированию сульфогрупп и уменьшению протонной проводимости мембран. Мембраны на основе сульфированных полифениленоксидов [37, 169] обладают высокой стабильностью, механической прочностью, протонной проводимостью сопоставимой с проводимостью мембран Нафион.

Несмотря на очевидные достоинства мембран Нафион такие как термостабильность, химическая и механическая устойчивость, в условиях пониженной влажности у мембран Нафион происходит снижение проводимости. Свыше 90°C протонная проводимость мембран Нафион катастрофически снижается, что делает невозможным их использование при повышенных температурах [167, 168, 169, 200]. Для выбора оптимального режима эксплуатации топливного элемента с учетом сохранения влагосодержания возникает потребность в модифицировании их структуры. В связи с этим усиленно ведутся работы по их модифицированию различными органическими и неорганическими компонентами [172, 189, 216], так как физико-химические свойства полимерного электролита оказывают существенное влияние на характеристики устройства в целом.

### **1.3 Модифицирование перфторированных мембран для топливных элементов**

В настоящее время интенсивно ведутся поиски способов модифицирования перфторированных мембран путем введения различных добавок для улучшения физико-химических свойств и устранения недостатков, которые ограничивают их применение в качестве полимерного электролита. Введение наноразмерных частиц различных неорганических или высокомолекулярных соединений в ряде случаев позволяет существенно повысить ионную проводимость мембран, их термостабильность и улучшить

механические свойства, снизить газопроницаемость, что необходимо для эффективной работы топливного элемента [51, 92, 154, 189, 213, 215].

В работах [144, 194] описано получение альтернативных протонпроводящих мембран для низкотемпературных топливных элементов. Авторами отмечено, что ароматические конденсированные полимеры являются весьма перспективными материалами для применения в топливных элементах, имеющие хорошие эксплуатационные характеристики при высокой температуре и низкой влажности.

В последние годы наибольшее внимание уделяется работам, связанным с получением объемно модифицированных гибридных материалов типа органика/неорганика. Наиболее простой технологией получения гибридных мембран является введение нанодисперсных частиц в раствор, из которого производится отливка мембраны [51]. Данный способ несовершенен, поскольку наночастицы как при переходе в коллоидный раствор, так и при хранении склоны к образованию агрегатов и потере каталитических свойств. В связи с этим представляет интерес подход, связанный со стабилизацией поверхности наночастиц поверхностно-активными веществами (ПАВ). Применение этого способа непосредственно к мембранам является сомнительным, поскольку сложно удаляемые поверхностно-активные вещества сорбируются на поверхности частиц, кардинально изменяют свойства допанта и удалить их из сформированной мембраны практически невозможно.

Одним из перспективных методов получения гибридных материалов – синтез наночастиц непосредственно в порах мембран (метод *in situ*) [197, 212]. Суть метода заключается в формировании частиц допанта непосредственно в матрице мембраны, когда поры выступают в роли своеобразных нанореакторов. При этом сформированные частицы изолируются друг от друга стенками мембраны, приобретая термодинамическую стабильность. Это один из наиболее часто встречаемых в литературе подходов по получению гибридных мембран.

Широко описанным в научной литературе модификатором для перфторированных мембран является гидратированный оксид кремния [1, 2, 9, 82, 156, 198]. Отмечено, что модифицирование исходных мембран приводит к понижению их проницаемости по отношению к газам и метанолу [58] и увеличению механической прочности. В работе [198] с целью повышения концентрации кислых протонов в матрицу мембран внедряли частицы оксида кремния, на поверхности которых были сорбированы гетерополикислоты. Также в качестве модификаторов применяются оксиды поливалентных элементов, среди которых можно выделить оксид титана [169, 200], придающий мембранам Нафион повышенную механическую и термическую стабильность, снижает проницаемость по метанолу и приводит к повышению мощности метанольных ТЭ. Для улучшения протонной проводимости при высоких температурах (выше 100°C) мембраны Нафион модифицируют гелями  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  [59].

Также в качестве модификаторов часто выступают неорганические протонные проводники, например, кислый фосфат циркония [12, 137, 211] или гетерополикислоты [103, 214], которые существенно увеличивают влагосодержание мембран Нафион, что позволяет использовать их при рабочих температурах топливного элемента до 100°C.

В последние годы в литературе часто можно встретить модификации полимеров наноразмерными углеродными материалами, в частности нанотрубками [200]. Так, нанотрубки галлуазита обладают широким спектром уникальных свойств и находят применение в различных сферах жизни от добавок при производстве полимерных пленок до наномедицины и фармацевтики [193]. В работе [53] отмечено, что внедрение в мембраны Нафион нанотрубок, предварительно функционализированных сульфогруппами, позволяет повысить протонную проводимость мембран и как следствие, удельную мощность ТЭ. Авторами [207] отмечено, что введение нанотрубок галлуазита в матрицу перфторированных мембран заметно влияет на их



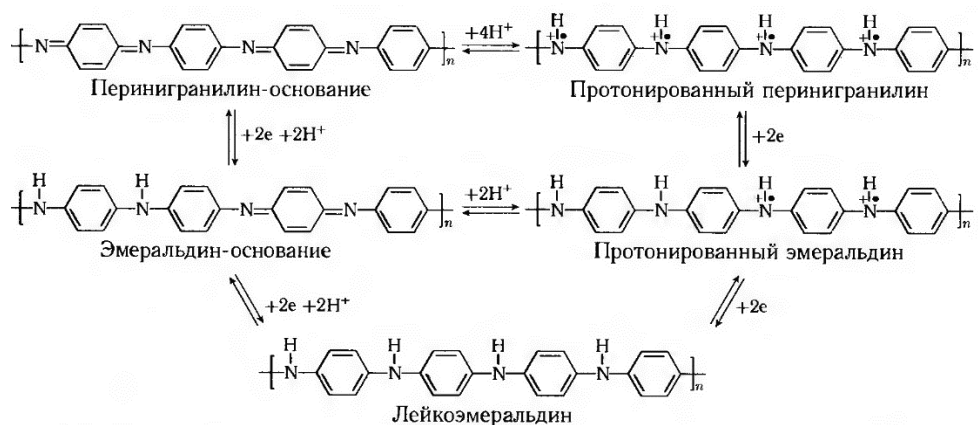
обменную емкость, структурные и транспортные характеристики модифицированных мембран, а также повышает их механическую прочность.

Перспективным типом гибридных систем являются ионообменные мембраны, содержащие наночастицы металлов, в частности платины [148, 175]. Такое широкое применение платины обусловлено ее каталитическим эффектом в реакции восстановления кислорода, которая является лимитирующей стадией реакции, протекающей в водородно-воздушном топливном элементе.

Широкое развитие получила так называемая концепция “самоувлажнения” – *Watanabe* [44, 73, 81, 117, 126, 127, 129, 130, 131, 175], согласно которой, в толщу мембраны вносятся наноразмерные частицы платины в сочетании с ультрадисперсными частицами оксидов кремния, титана и др. Роль частиц платины состоит в улавливании молекулярных реагентов и их конверсии в воду. Частицы оксидов служат “резервуарами” для генерируемой воды. Добавки платины способствуют поддержанию влагосодержания мембраны, повышению ее проводимости. Кроме улучшения протонной проводимости, введение платины в матрицу мембраны приводит также к уменьшению сквозного переноса водорода и кислорода (кроссовера), что, в первую очередь, благоприятно влияет на кинетику восстановления кислорода на катоде. Уменьшение сквозного переноса газов также приводит к подавлению реакции образования пероксида водорода, что, в свою очередь, по предположению авторов [175], должно приводить к уменьшению деградации полимерного электролита при работе в составе топливного элемента. Несмотря на то, что данный подход связан с большим расходом благородного металла, модифицирование протонообменных мембран платиной позволяет существенно повысить эффективность работы топливного элемента [157].

Одним из перспективных модификаторов перфторированных мембран, применяемых для топливных элементов, является полианилин [15, 177, 184, 209]. Как известно, ПАНИ придаёт мембранам термическую стабильность, снижает диффузионную и электроосмотическую проницаемость, а также

облегчает нанесение катализатора на поверхность [149, 170]. Полимерная цепь электропроводящего ПАНИ состоит из регулярно чередующихся бензольных и хиноидных колец. Полианилин может существовать в виде непрерывного ряда степеней окисления от полностью восстановленного лейкоэмеральдина через полу-окисленный эмеральдин к полностью окисленному пернигранилину, при этом наиболее проводящей формой полианилина является форма эмеральдин-соль. На рисунке 1.9 представлены структурные формулы ПАНИ в различных степенях окисления и допирования.



**Рисунок 1.9** – Структурные формулы ПАНИ в различных степенях окисления и допирования [153]

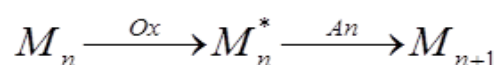
Композиты на основе полианилина, встроенного в матрицу перфторированной мембраны, обладают смешанной ионно-электронной проводимостью, первая из которых определяется вкладом мембраны, а вторая – вкладом полианилина. Добавка небольших количеств ПАНИ ( $\approx 2$  об. %) способствует повышению проводимости мембраны примерно вдвое. Однако при дальнейшем увеличении его содержания проводимость мембраны быстро снижается вследствие исключения части протонов, прочно связанных водородной связью с азотом полианилина, из процесса переноса [216]. Благодаря уникальным свойствам композиты на основе сульфокатионитовых мембран и полианилина стали широко использоваться в топливных элементах и сенсорных устройствах [177]. Особенно важным является выбор условий

синтеза полианилина в матрице перфторированных протонообменных мембран для получения материалов с заданными свойствами и структурой [15].

Как правило, полианилин получают путем окислительной полимеризации анилина [106]. Получение ПАНИ происходит под действием окислителя, добавляемого в полнокислотный раствор анилина в процессе синтеза. Для его осуществления используют неорганические, органические и полимерные кислоты, которые протонируют полианилин. Для полимеризации анилина используются такие сильные окислители как персульфаты, бихроматы и тп. Также широко используются и более слабые окислители, например, соли серебра и трехвалентного железа.

Как известно, полимеризация анилина относится к классу цепных реакций, т.е. полимерные звенья последовательно «нанализываются» на полимерную цепь, несущую активную концевую группу. Рост цепи сопряжен с повторяющимися актами активации-деактивации полимерной структуры.

Таким образом, синтез проходит по следующей схеме:



где M - мономерное звено, M\* - активная форма, An - анилин [195].

Обязательным условием образования протяженных цепей полианилина с высокой электропроводностью является рН среды < 2.2. При более высоких значениях рН происходит образование олигомеров смешанной нерегулярной структуры [205].

Нанесение платиновой дисперсии на мембрану, предварительно модифицированную ПАНИ, является более перспективным. Благодаря контакту между протонным проводником, электронным проводником (в качестве которого выступает полианилин) и катализатором обеспечиваются условия для эффективного катализа РВК [206]. Кроме того, ПАНИ с успехом используется в качестве носителя платинового катализатора [50, 84], например, в метанольных топливных элементах. Такие катализаторы показывают

высокую устойчивость и каталитическую активность, как в реакции восстановления кислорода, так и в процессе электроокисления метанола [215].

#### **1.4 Катализаторы для топливных элементов**

Многочисленные исследования последнего десятилетия в области электрокатализа посвящены оптимизации существующих и разработке дешевых, устойчивых и высокоэффективных катодных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов [38].

Катализаторы для топливных элементов должны удовлетворять ряду требований: иметь высокоразвитую активную поверхность, обладать электронной проводимостью, быть коррозионно-устойчивыми в условиях работы исследуемого типа топливного элемента (температура, pH), быть устойчивыми к действию сильных окислителей и восстановителей, проявлять низкую чувствительность к действию каталитических ядов [113]. Критериями успешного применения таких материалов является не только высокая активность в РВК и устойчивость к коррозии, но и относительно низкое содержание платины, цена которой во многом определяет стоимость топливного элемента в целом.

##### *Носители катализаторов для НТЭ*

Поскольку каталитическая реакция, протекающая на электродах в топливном элементе, является гетерогенным процессом, необходимо, чтобы катализатор имел как можно большую площадь активной поверхности. Такими характеристиками обладают наноразмерные платиновые катализаторы на углеродной подложке [7, 8, 22, 200]. В качестве подложки для катализатора используют наноструктурированные углеродные материалы (углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ), фуллерены) с высокоразвитой поверхностью, обладающие электронной проводимостью. Наиболее широко применимым носителем для производства коммерческих катализаторов является высокодисперсный углерод марки Vulcan XC-72 [11, 22,

74, 119]. Особенно перспективным носителем катализатора в топливном элементе являются УНТ [75, 91, 179, 202], при использовании которых можно повысить эффективность катализаторов, увеличить срок их службы и снизить чувствительность к монооксиду углерода. Повышенную каталитическую активность нанотрубок связывают с их кристаллической структурой, высокой удельной поверхностью, высокой электрохимической стойкостью и электропроводностью [19, 202]. Катализаторы на основе УНТ и УНВ могут обеспечить очень высокую мощность топливного элемента, даже больше, чем углеродная сажа [40].

При работе с углеродными носителями возникает проблема их коррозии в присутствии агрессивных веществ. Перекись водорода, образующаяся как побочный продукт в РВК, может окислять углерод, что приводит к неизбежному изменению морфологии поверхности каталитического слоя и, следовательно, к ухудшению рабочих характеристик топливного элемента. Коррозия углеродной подложки приводит к отделению частиц платины, что приводит к росту размера частиц за счет агломерации, и как следствие, к снижению электрохимически активной площади (ЭХАП) поверхности платины. Кроме того, наночастицы платины усиливают углеродную коррозию за счет снижения окислительного потенциала, что приводит к спеканию частиц платины и их отрыву от подложки и значительно ухудшает рабочие характеристики ТЭ [54, 132].

С целью снижения коррозии углеродного носителя, а также спекания и растворения платины, в работах [54, 67] описана важность разработки материалов на неуглеродной основе, обладающих коррозионной стойкостью и долговечностью. Так, авторами [45, 114, 115] предложено использование в качестве носителя катализатора нитридов и карбидов переходных металлов. Особый интерес авторы [67] уделяют подложкам из нитрида титана. Отмечается, что нитрид титана является перспективным носителем катализатора для благородных металлов благодаря своим уникальным

свойствам, таким как хорошая электропроводность, коррозионная стойкость. Авторы отмечают, что нитрид титана в условиях эксплуатации топливных элементов превосходит по стабильности углеродную сажу. В работах [45, 200] описана перспективность использования подложек на основе оксидов, таких как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{WO}_3$ , обладающих стабильностью к окислению по сравнению с углеродными материалами и повышающих каталитическую активность катализатора. Авторами [200] отмечено превышение мощности топливного элемента на основе Pt–Ru-катализатора на носителе из допированного оксида титана почти в 1,5 раза по сравнению с таковым на углеродном носителе.

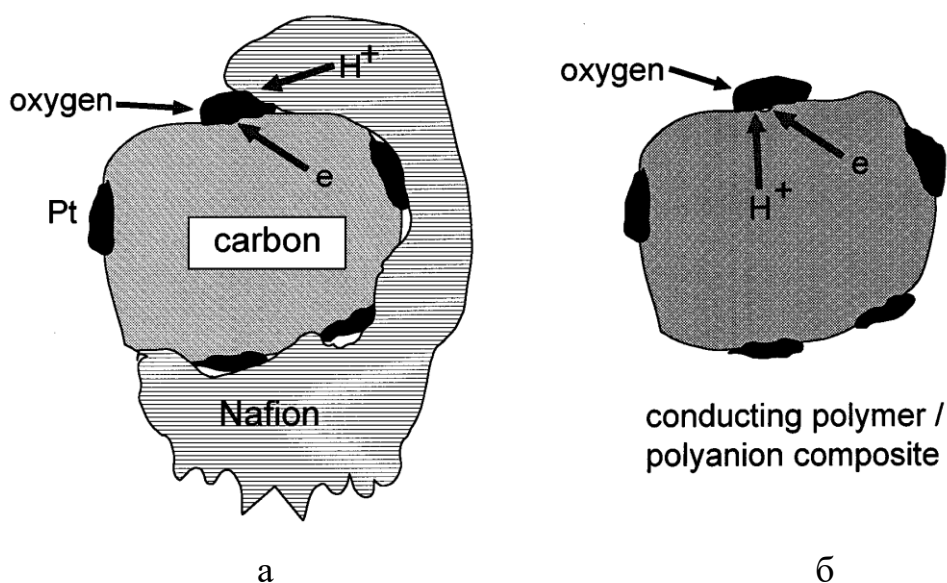
В качестве альтернативы углероду в последнее время получили много внимания сопряженные гетероциклические проводящие полимеры, такие как полипиррол, полианилин, полиацетилен, поли-(3-метилтиофен) и политиофен [6, 132]. Среди перечисленных полимеров полипиррол [93, 132] считается наиболее многообещающей альтернативой углеродным носителям в ТЭ благодаря своим уникальным металлическим/полупроводниковым характеристикам, а также превосходной устойчивости к воздействию окружающей среды, простоте синтеза. Полипиррол обычно используется и в качестве носителя катализатора, и как полимерный электролит в каталитическом слое. Несмотря на это, эффективность использования разнообразных полимеров в качестве носителя катализатора еще недостаточно изучено, в виду их возможной химической деструкции в процессе работы топливного элемента.

### *Катализаторы для НТЭ*

Поиск путей увеличения стабильности, долговечности, уменьшения отравляемости платиновых катализаторов является одним из важнейших направлений разработок топливных элементов. Улучшение этих характеристик позволит коммерциализировать водородные ТЭ. Однако эти характеристики

зависят не только от состава катализатора, но и от структуры самого каталитического слоя (носитель-полимерное связующее-катализатор).

На рисунке 1.10а представлена структура современного катализатора для РВК на катоде. Как правило, в его состав входит платиновый катализатор на углеродном носителе и протонпроводящий полимер (Нафион), необходимый для облегчения переноса протонов через каталитический слой к полимерной мембране. Основная роль углерода заключается в обеспечении электрического соединения между частицами катализатора и пористым токосъемником (угольная ткань или бумага). Однако, как отмечается авторами [93], такая структура катализатора, как правило, ограничивает его эффективность. Причиной этого является включение углерода в состав катализатора, ограничивающего перенос кислорода, воды и протонов. Идеальный носитель катализатора (рис. 1.10б) должен быть газо- и водопроницаемым, проводить как протоны, так и электроны. Такие материалы смогут заменить как углерод, так и Нафион, и повысить производительность топливного элемента. Например, такие полимерные композиты как полипиррол/полистиролсульфонат обладают высокой электронной и протонной проводимостью и могут быть использованы в качестве носителя катализатора для топливных элементов [93].



**Рисунок 1.10** – Схематические изображения современного катализатора (а) и катализатора нового дизайна (б) для топливного элемента [93]

Как известно, платина и платиносодержащие катализаторы считаются самыми эффективными в РВК. Тем не менее, высокая стоимость платины сильно препятствует дальнейшему широкомасштабному внедрению топливных элементов с полимерным электролитом. Актуальным вопросом является снижение содержания платины или ее замена недорогим металлом без потери производительности ТЭ.

С целью снижения содержания платины в работе [125] отмечено создание тонких наноструктур путем нанесения монослоя платины на поверхности PdAu наночастиц. Как оказалось, достаточно сверхнизкого содержания платины для достижения высоких каталитических характеристик РВК. Использование нанокоркасов состава Pt<sub>3</sub>Ni с тончайшим поверхностным слоем платины значительно превосходит коммерческий катализатор Pt/C по активности в РВК [23]. Однако такие тонкие наноструктуры обычно демонстрируют высокую склонность к агломерации, деформации в ходе электрохимического процесса, что приводит к плохой стабильности характеристик ТЭ при его длительной эксплуатации. Более того, создание подобных сложных структур делают производство катализаторов неоправданно дорогостоящим.

В последние годы существенно возрос интерес к получению и исследованию би-и триметаллические катализаторов различной структуры на основе сплавов платины и d-металлов (Co, Cr, Mn, Fe, Ni, V, Cu): типа сплав [43], оболочка-ядро [39, 52, 162], пустотные наночастицы [25]. Включение в состав катализатора недорогих металлов позволяет значительно снизить стоимость катализатора. Хорошо известно, что активность наночастиц благородных металлов в РВК значительно ниже, чем у платиновых. Разработка многокомпонентных систем на основе платины иногда носит противоречивый характер, но авторами некоторых работ все-таки удается добиться истинного каталитического эффекта (т.е. увеличение кинетического тока, отнесенного к единице истинной поверхности). Следует отметить, что величина кинетических эффектов определяется не только химической



природой бинарного катализатора, но и его структурой и составом [160]. Легирующая составляющая способна повышать активность наночастиц за счет ряда эффектов: уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt в решетке, изменение энергии d-орбиталей, облегчающее процесс адсорбции O<sub>2</sub> на поверхности катализатора, образования тонкого платинового слоя на поверхности частиц сплава, увеличение площади (шероховатости) электрохимически активной поверхности наночастиц за счет селективного растворения легирующего компонента в процессе работы катализатора [4, 52]. Наиболее актуальными и перспективными на сегодняшний день являются исследования по получению и изучению функциональных характеристик материалов на основе биметаллических наночастиц со структурой «оболочка-ядро». Авторами [201] отмечается получение катализаторов PtCoCr со структурой «оболочка-ядро», синтезированных на различных носителях (XC-72, УНТ, TiO<sub>2</sub>). Результаты ресурсных испытаний и циклирования МЭБ с их использованием в жестких условиях показали, что устойчивость катализатора PtCoCr не уступает моноплатиновому катализатору.

Среди биметаллических катализаторов высокой активностью в РВК обладают Pt-Ni [6], Pt-Ru [26, 42], Pt-Co [123] катализаторы. Высокой толерантностью к СО обладают сплавы платины с Fe, Co, Ni, Mo и Ru. Большое внимание исследователей уделяется созданию медно-платиновых катализаторов [39, 98, 104, 140]. Авторами [21, 39] установлено, что медно-платиновые наночастицы могут демонстрировать повышенную по сравнению с платиной каталитическую активность в РВК.

Несмотря на огромные усилия в создании многокомпонентных каталитических систем лишь немногие результаты достигают удовлетворительной каталитической активности и долговечности из-за низкой каталитической активности неблагородных металлов. Тем не менее, некоторым исследователям удастся не только снизить общее содержание драгоценного

металла, но и повысить каталитическую активность в РВК, в том числе, в результате промотирующего влияния металлического ядра.

### **1.5 Дегградация компонентов топливного элемента**

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о причинах снижения характеристик водородных ТЭ. К основным причинам относят изменение свойств катализатора [30, 32, 34, 78, 79, 85, 94, 133], в первую очередь катодного [138], дегградацию иономера в составе активных слоев (АС), а также разрушение протонпроводящей мембраны [17,30,86,94, 102, 110, 128, ].

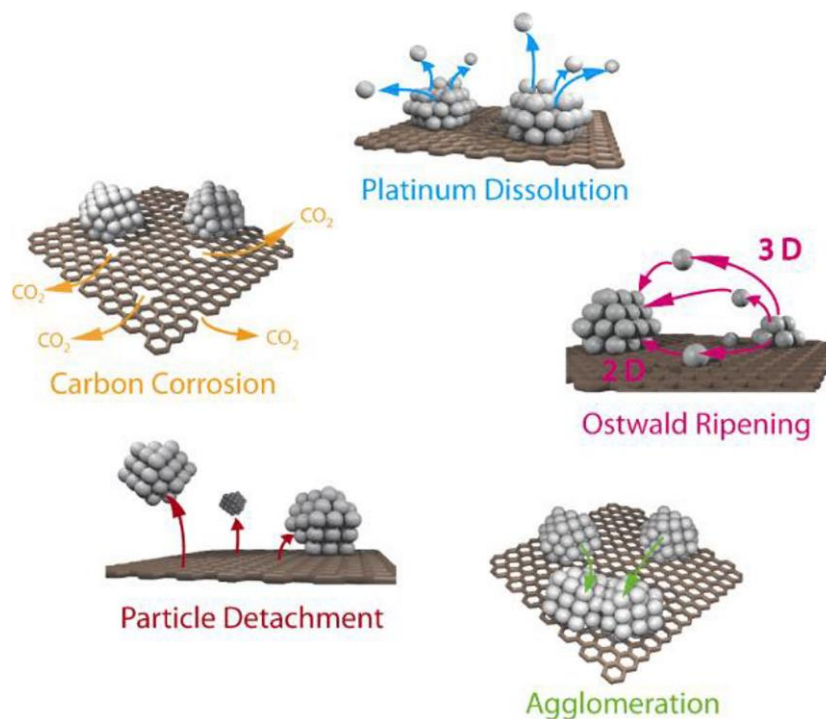
В условиях функционирования ТЭ, содержащих катализаторы на основе сплавов платины и d-металлов, возникают процессы селективного растворения легирующего компонента, обусловленные его пониженной термодинамической стабильностью по сравнению с платиной. При этом, чем выше концентрация легирующего компонента, тем интенсивнее должны идти процессы его избирательного растворения. Это, в свою очередь, приводит к снижению активности катализатора, отравлению полимерной мембраны ионами d-металлов и, как следствие, уменьшению ее протонной проводимости [52]. Помимо негативных процессов, протекающих с катализатором, может происходить ухудшение свойств полимерного электролита, что также необходимо учитывать при разработке ТЭ. Протекающие в мембране дегградационные процессы можно разделить на две группы: разрушение самого полимера и появление примесей, снижающих транспортные характеристики мембраны. Более детально причины дегградации катализатора и полимерной мембраны будут описаны в разделах 1.5.1 и 1.5.2. Изучение механизмов этих процессов в настоящее время является актуальным направлением. Для повышения производительности ТЭ необходимо минимизировать негативные процессы, происходящие с каждым из его компонентов.

### 1.5.1 Дегградация катализатора в топливном элементе

Наночастицы платины, нанесенные на высокодисперсный углеродный носитель, являются одним из самых эффективных и хорошо изученных современных электрокатализаторов для применения в протонообменных топливных элементах. Недостатком моноплатинового катализатора является его растворение в сильноокислой среде полимерного электролита. Растворение платины с последующим укрупнением ее частиц по механизму осаждения Оствальда, а также частичный переход платины в мембрану приводят к снижению активной поверхности катализатора и характеристик МЭБ, особенно на катоде [35, 139, 155].

Дегградация катализатора может быть связана с различными процессами (рис. 1.11), каждый из которых влияет на микроструктуру и ЭХАП частиц катализатора. К таким процессам относят:

- растворение частиц платины и их частичная миграция в полимерный электролит;
- переосаждение платины с мелких наночастиц на более крупные наночастицы;
- селективное растворение d-металлов из биметаллических наночастиц;
- агломерация наночастиц в ходе их перемещения по поверхности носителя;
- изменение формы наночастиц;
- окисление углеродного носителя, обуславливающее отрыв наночастиц платины и потерю их контакта с носителем;
- отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией примесей, образующихся в процессе работы ТЭ [28, 48, 85,135].



**Рисунок 1.11** – Механизмы деградации катализатора и углеродного носителя в топливном элементе [79]

Размер металлических частиц является ключевым фактором при создании катализаторов для топливных элементов. Каталитическая эффективность наночастиц, как правило, увеличивается с уменьшением размера частиц. В коммерческих катализаторах размеры наночастиц платины составляют 2,5–5,0 нм. Так, для катализатора Pt/C судя по данным [60] оптимальная активность платины достигается при размере частиц 2-3 нм. Частицы такого размера, равномерно распределенные по углеродному носителю, имеют самые лучшие характеристики, однако и скорость деградации таких катализаторов наибольшая. Основными причинами деградации являются отрыв мелких частиц платины от углеродного носителя и перекристаллизация, ведущая к увеличению среднего размера частиц. Катализаторы, имеющие начальный размер частиц платины 3-4 нм, напротив, практически не снижают свои характеристики даже после 10 000 циклов ускоренной деградации [190]. Катализаторы, содержащие наночастицы платины размером менее 2 нм подвержены деградации в большей степени за счет большего вклада процесса

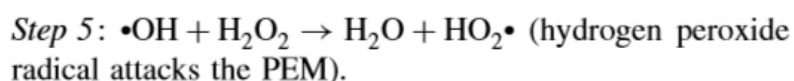
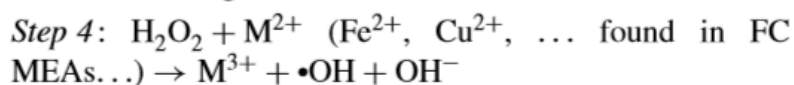
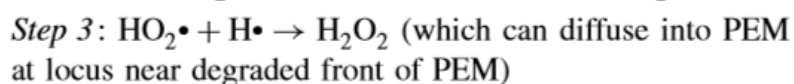
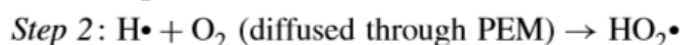
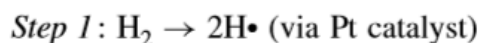
окисления углеродного носителя, повышенная скорость которого может быть связана с каталитической активностью наночастиц платины, которые ускоряют процесс окисления углерода.

### 1.5.2 Дегградация полимерного электролита в составе мембранно-электродного блока

При выборе материалов мембран для создания топливных элементов одним из основных критериев отбора является дегградационная устойчивость материала при долговременной работе ТЭ [157]. В настоящее время в литературе описано несколько видов дегградации мембраны в составе МЭБ: химическая, механическая и термическая [17, 30, 33]. Общая дегградация полимерного электролита представляет собой сочетание этих трех взаимосвязанных механизмов, поскольку каждый механизм может привести к возникновению или усилению других [30].

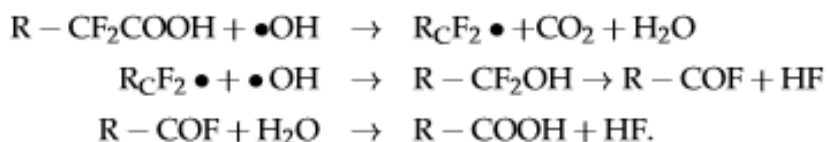
Химическая дегградация мембран является одним из основных факторов, ограничивающих «время жизни» топливных элементов. Основной причиной разрушения полимерного электролита является кроссовер кислорода и водорода через мембрану, что приводит к разрушению полимерных цепей пероксо-соединениями, образующимися в РВК [17, 20, 49, 112]. При этом отмечается возможное уменьшение толщины мембраны [102, 158] и ее обменной ёмкости [138].

Пошаговый механизм образования гидроксил-радикала в водородном ТЭ [70] представлен на рисунке 1.12.



**Рисунок 1.12** – Механизм образования гидроксил-радикалов в ТЭ

Считается, что химическая деградация мембран на основе перфторсульфокислоты в ТЭ (рис. 1.13) происходит по механизму, предложенному LaConti и соавторами [70], что приводит истончению мембраны и последующему снижению ее механической прочности. Механизм разложения мембраны описывается реакциями [71, 136]:



**Рисунок 1.13** – Механизм разложения мембраны под действием перекисных радикалов

Как сообщается авторами [94, 136], гидроксил-радикалы атакуют перфторуглеродную цепь мембраны и группы боковых цепей, что приводит к изменению ее эквивалентного веса, снижению механической прочности и уменьшению протонной проводимости. При этом боковая цепь в большей степени подвержена деградации и разрыву C-F и S-O связей. Разрушение этих связей подтверждается присутствием в воде, генерируемой в ходе работы топливного элемента, сульфокислоты и ионов фтора. Также отмечается увлечение кислотности воды, образующейся на катоде, рН которой значительно возрастает по мере увеличения нагрузки [30].

Еще одной причиной снижения проводящих и гидратных характеристик протонообменной мембраны является ее загрязнение посторонними катионами, которые попадают в МЭБ с потоком воздуха или топлива [87, 118] или образуются за счет частичного окисления его конструктивных элементов [90, 108, 159]. Примеси переходных металлов катализируют разложение перекиси водорода с образованием перекисных радикалов. Например, присутствие ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Ni$ ,  $Cu^{2+}$  значительно усиливают деградацию мембраны [135]. Авторы [159] отмечают возможность загрязнения мембран наночастицами таких элементов как Pt, Ir, Ti, Fe, Ni, катионы которых образуются в процессе

окисления частей МЭБ, мигрируют внутрь мембраны и восстанавливаются водородом, который попадает в мембрану по механизму кроссовера. В качестве источника посторонних катионов также могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится в последнее время с целью повышения их удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости электрокатализаторов [4, 80, 136]. Также в процессе коррозии платины в составе катодного катализатора катионы  $Pt^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  могут мигрировать в мембрану, и восстанавливаясь водородом, формировать платиновую полосу в мембране со стороны катода [30, 34, 35, 157, 159]. Образующиеся противоионы склонны связываться с сульфокислотными центрами полимера, что вызывает частичное высыхание мембраны и приводит к потере ее проводимости.

Также причиной необратимого выхода из строя ТЭ является механическая деградация полимерного электролита. Как сообщается в работах [30, 157], данный вид деградации приводит к разрушению функциональных групп мембраны, формированию в мембране микротрещин и локальных точечных дефектов (разрывов, проколов, пор) в результате неравномерного напряжения при прессовании МЭБ или других факторов таких как: циклическое изменение относительной влажности [55, 110], переходные процессы при напряжении разомкнутой цепи, циклирование температуры [55] и потенциала. Такие разрушения полимерного электролита повышают кроссовер газов, что является причиной снижения производительности ТЭ. Еще одной причиной деградации топливного элемента является «затопление» ячейки из-за плохого транспорта воды приводящее к деформации ГДС и их отслоению от поверхности мембраны [29, 57, 111]. Более того, затопление ячейки способствует коррозии других компонентов МЭБ, появлению посторонних катионов, восстановление которых в мембране вызывает химическую деградацию полимера. Напротив, эксплуатация топливного элемента при низкой относительной влажности или ее колебаниях [55, 110]

усиливает деградацию мембраны, а также приводит к затруднению переноса протона через мембрану к катоду и снижению характеристик МЭБ. Поэтому для эффективной работы МЭБ и топливного элемента в целом необходимо обеспечение эффективного транспорта протона и поддержание оптимального водного баланса в ячейке. Для поддержания протонной проводимости мембран проводят их модифицирование различными компонентами, в том числе для возможности их эффективного применения в условиях пониженной влажности.

В отсутствии достаточного увлажнения возникает термическая деградация полимерного электролита, возникающая из-за колебаний температуры топливного элемента, что также снижает его производительность. В ряде работ изучено влияние температуры на характеристики мембран Нафион. Как отмечалось в работе [128], при температуре более 280°C происходит отщепление и разложение сульфокислотных групп полимера. Алентьев и соавторы [5, 168] обнаружили, что уже при температуре 95°C происходит значительное снижение протонной проводимости мембран Нафион. Объяснением снижения проводимости, по их мнению, являлось разложение сульфогрупп на сульфэфир. Модифицирование мембран также позволяет получить материалы стабильные при высоких рабочих температурах ТЭ и тем самым снизить термическую деградацию полимерного электролита.

Как видно, деградация полимерного электролита при работе в составе МЭБ может быть вызвана различными факторами. Усиление деградации приводит к росту общего сопротивления МЭБ и потери мощности ТЭ. Снижение негативного воздействия, вызванного различными видами деградации, является актуальной задачей в области водородной энергетики.

### **1.6 Устойчивость полимерного электролита в окислительной среде**

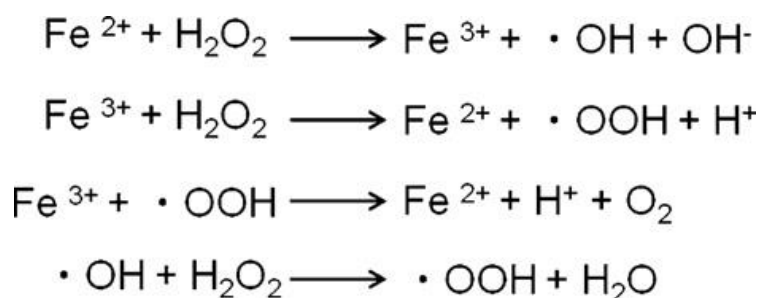
Для оценки интенсивности пероксидной деградации мембран разных типов широко применяется тест Фентона, так называемый «ex situ»-метод. [17, 30, 86, 95, 96, 157], который заключается в выдерживании полимерных



материалов в водном растворе, содержащем перекись водорода (3-30%), в присутствии катионов  $\text{Fe}^{2+}$  (3–300 ppm). Длительность контакта полимеров с реактивом Фентона составляет от нескольких часов до нескольких суток при температуре 60-90°C [24, 107]. Использование теста Фентона применительно к оценке деградации мембран считается объективным, так как деградация полимера в основном происходит пероксидным радикальным путем, как было описано ранее. Поэтому тест Фентона стал популярным ускоренным тестом для оценки стабильности полимера в окислительной среде. Авторы [71] предложили расположить в ряд ионы, увеличивающие скорость разложения полимера от самого сильного воздействия до самого слабого:



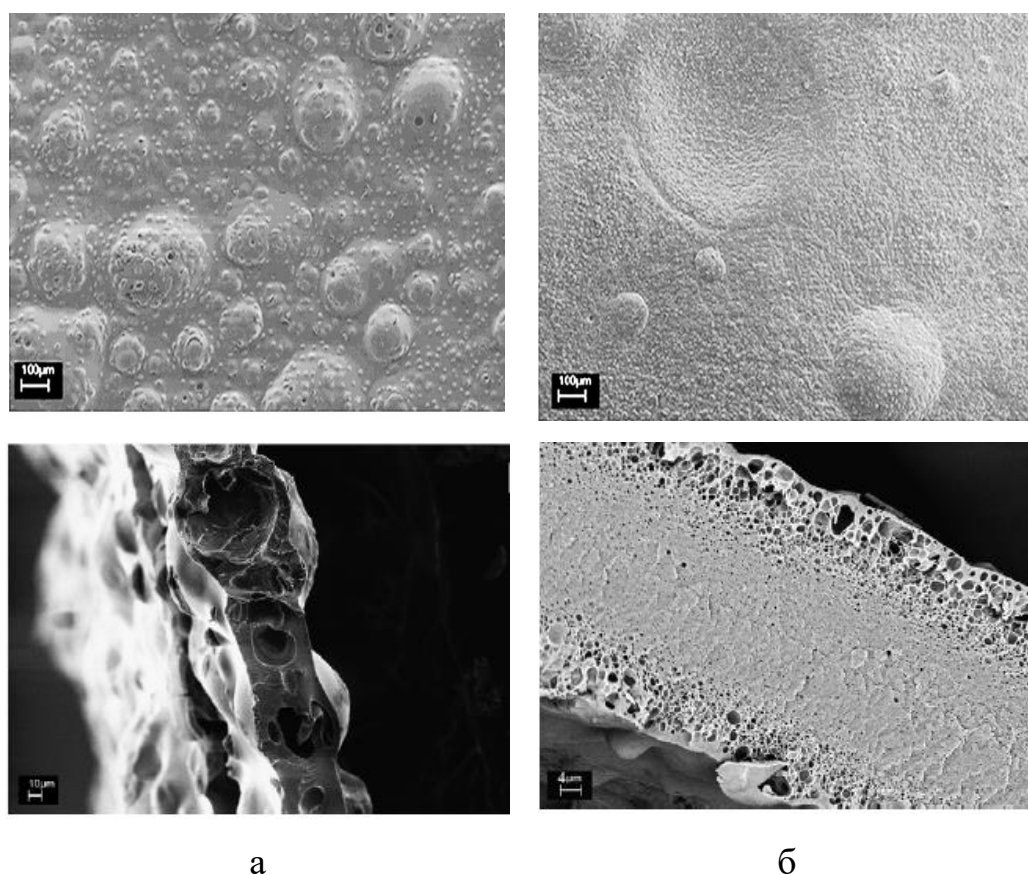
Образование химически активных гидроксил радикалов при восстановлении перекиси водорода ионами железа происходит в соответствии с реакциями (рис. 1.14) [68, 86, 107]:



**Рисунок 1.14** – Механизм образования перекисных радикалов с участием реактива Фентона

В литературе можно встретить два основных метода, используемых для изучения деградации мембран Нафион с помощью реактива Фентона: метод погружения в раствор, содержащий пероксид водорода и катионы железа [68], и второй метод заключается в предварительном насыщении мембраны катионами железа с последующим ее погружением в пероксид водорода [86]. Авторами [68, 136] отмечено, что при сравнении двух методов ускоренного стресс тестирования обнаружено, что оба метода ускоренной деградации привели к значительному ухудшению свойств мембран. При этом

существенных различий между двумя методами ускоренного стресс тестирования не отмечается. Наблюдалось, потеря веса более 20 % от первоначального, изменение механических и газопроницаемых свойств мембран, а также формирование большого количества отверстий, разрывов, пузырей на поверхности и в поперечных сечениях мембран. На рисунке 1.15 представлены СЭМ-изображения поверхности и поперечного сечения мембраны Нафион после контакта с реактивом Фентона методами погружения (а) и насыщения (б). Как видно из рисунков, при использовании метода насыщения происходит разделение полимера на две части с образованием «пенистого» слоя на поверхности мембраны.



**Рисунок 1.15** – Сравнение морфологии поверхности мембраны Нафион после ускоренного стресс теста реактивом Фентона: (а) метод погружения, (б) метод насыщения [68]

Как сообщается авторами [68], при кратковременном (10-45 мин) воздействии реактива Фентона на мембрану существенных изменений в обменной емкости и проводимости мембран не происходит, при этом происходят существенные изменения в морфологии мембран, о чем свидетельствуют появление пузырьков и трещин в мембране. Tang и соавторы [110] проводили исследование деградации мембраны Нафион в 30% растворе перекиси водорода, содержащем ионы Fe, Cr и Ni для имитации примесей, возникающих в процессе работы ТЭ. Проводя аналогичный эксперимент, авторами [61] обнаружено значительное снижение механической прочности мембраны и ее толщины.

Для оценки стабильности полимеров в результате контакта с реактивом Фентона используют гравиметрию, инфракрасную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с элементным анализом, ядерно-магнитную резонансную спектроскопию, методы определения количества ионов фтора и серы, перешедших в раствор, анализ механических характеристик полимера, определение проводимости, обменной емкости, различных физических характеристик мембран.

Рядом ученых проведено сравнение стабильности нескольких типов мембран с помощью реактива Фентона [17, 70]. Отмечено, что углеводородные полимерные сульфокислоты демонстрируют гораздо большие скорости деградации в реактиве Фентона в сравнении с перфторированными полимерными сульфокислотами. Несмотря на большое количество исследований в данной области, проблема улучшения общей химической стабильности как углеводородных, так и перфторированных полимерных материалов мембран в условиях работы топливного элемента остается весьма актуальной задачей и предметом интенсивных исследований ведущих лабораторий мира. Снизить интенсивность пероксидной деградации мембран

можно уменьшая степень загрязнения МЭБ ионами металлов, способными катализировать образование гидроксил-радикалов [157]

### **Вывод из литературного обзора:**

Таким образом, проведенный глубокий анализ литературных источников показал, что для повышения эффективности работы низкотемпературных водородных ТЭ необходима разработка как высоко эффективных и дешёвых катализаторов, так и протонпроводящих мембран. Лучшие мембраны для применения в ТЭ - перфторированные мембраны, однако их свойства могут быть существенно улучшены путем введения различных модификаторов, среди которых наиболее перспективным является дисперсия платины. Согласно обзору литературы, большое внимание уделяется изучению причин деградация катализатора и полимерного электролита в процессе работы ТЭ. Однако вопрос оценки степени деградации модифицированных мембран в ТЭ до сих пор остается открытым, что и вызвало постановку данного исследования.

## 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве объекта исследования была выбрана перфторированная мембрана МФ-4СК (производство ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург).

На основе мембраны МФ-4СК получено и исследовано более 20 гибридных мембран, модифицированных:

- платиной на поверхности (МФ-4СК/Pt);
- платиной в объеме (МФ-4СК-Pt);
- полианилином (МФ-4СК/ПАНИ);
- совместно полианилином и платиной (МФ-4СК/ПАНИ/Pt).

Модифицирование мембраны МФ-4СК проводилось методом *in situ*, т.е. синтез частиц осуществлялся внутри пор готовой мембраны. Методики получения всех композитных мембран представлены в разделе 2.2.

Также исследовались мембраны на разных этапах эксплуатации в мембранно-электродном блоке водородного ТЭ: непосредственно после прессования МЭБ (сокращение П), после ресурсных испытаний в режиме 1 (P1) и режиме 2 (P2).

В таблице 2.1 представлены характеристики образцов катализаторов, где массовая доля металлов ( $\omega(M)$ ) и платины ( $\omega(Pt)$ ) в материале, средний размер частиц ( $D_{cp}$ ) и площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП).

Таблица 2.1 – Характеристики используемых катализаторов

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

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

## 2.2 Методы модифицирования мембран

### 2.2.1 Модифицирование мембран полианилином

Для исследования были выбраны режимы модифицирования перфторированных ионообменных мембран полианилином, которые отличались наличием градиентов концентрационного и электрического полей: синтез в статических условиях (СУ) [150], методом последовательной диффузии полимеризующих растворов в воду (ПД) [151, 203] и в условиях внешнего электрического поля (ЭП) [178].

При модифицировании в *статических условиях* (рис. 2.1а) образец мембраны выдерживали в смеси растворов 0,01 М анилина и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение суток. Затем образец помещали в смесь полимеризующих растворов 0,01 М  $\text{FeCl}_3$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , где он находился 3 часа. В результате получили композит МФ-4СК/ПАНИ.

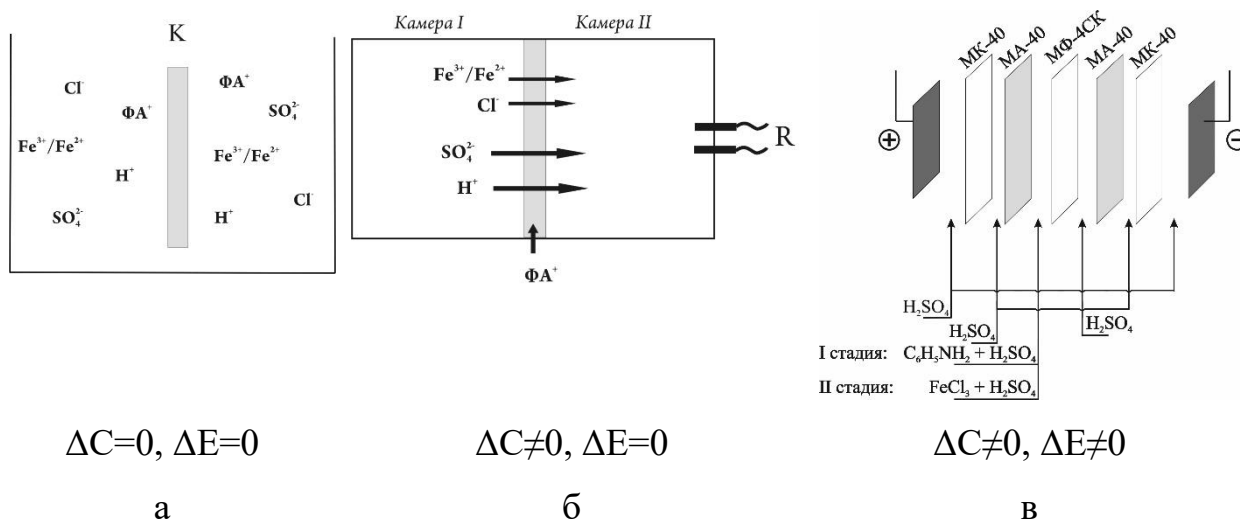
Модифицирование мембран полианилином *методом последовательной диффузии* протекает под действием градиента концентрации рабочих растворов (рис. 2.1б.) Образец исходной мембраны МФ-4СК предварительно насыщали мономером в растворе 0,01 М  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 1 суток, затем вертикально закрепляли между камерами двухкамерной ячейки. Одну камеру заполняли раствором смеси окислителя 0,01 М  $\text{FeCl}_3$  и 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а другую камеру – дистиллированной водой. Время воздействия окислителя составляло 3 часа. О формировании композита МФ-4СК/ПАНИ свидетельствовало изменение окраски мембраны от бесцветной к зеленой.

Методом *последовательной диффузии* можно также получать композиты с асимметричными свойствами. Для проведения синтезов мембран с асимметричной структурой был использован метод односторонней диффузии раствора окислителя через мембрану в воду. Для его осуществления была выбрана двухкамерная ячейка, схема которой представлена на рисунке 2.1б [151]. Перед проведением синтеза, мембраны предварительно насыщали мономером, в растворе, содержащем его количество, достаточное для полного

насыщения мембраны. В качестве окислителя во второй камере выступали персульфат-анион или катион железа, которые соответственно являются ко- и противоионом по отношению к матрице мембраны.

Ранее из работ [147, 183, 192,] было показано, что метод модифицирования с использованием концентрированных растворов окислителя позволяет получить анизотропные композиты с асимметричным диффузионным переносом и пониженной электропроводностью. Однако в случае применения композитных мембран в низкотемпературных топливных элементах требуется сохранение высоких значений протонной проводимости, сопоставимых с проводимостью исходных МФ-4СК. Поэтому модифицирование мембран выполняли с использованием разбавленных растворов окислителя. Исходными растворами для синтеза мембран были 0,1 М  $C_6H_5NH_2$ +0,5 М  $H_2SO_4$ , 0,01 М  $FeCl_3$ + 0,5 М  $H_2SO_4$ , 0,025 М  $(NH_4)_2S_2O_8$ +  $H_2O$ . Время синтеза варьировали от 0,5 до 2 часов для того, чтобы получить бислойные композиты с различной толщиной модифицирующего слоя.

Для проведения синтеза полианилина в условиях внешнего электрического поля (рис. 2.1в) была выбрана электродиализная ячейка, в которой мембрана МФ-4СК располагалась между двумя анионообменными мембранами. В приемлемую камеру со стороны катода подавался 0,005 М раствор серной кислоты, а со стороны анода подавался 0,01 М раствор анилина на фоне 0,005 М раствора серной кислоты. При плотности тока  $40 \text{ A/m}^2$  ионы протонированного анилина насыщали мембрану. Продолжительность этой стадии составила 30 мин. Затем раствор протонированного анилина в приемлемой камере со стороны анода заменяли на раствор окислителя 0,01 М раствор хлорида железа (III) на фоне 0,005 М раствора серной кислоты. При той же плотности тока  $40 \text{ A/m}^2$  ионы железа (III), перемещаясь через мембрану к катоду, инициировали полимеризацию анилина в фазе мембраны. Продолжительность второй стадии - 60 мин.



**Рисунок 2.1** – Схема химического темплатного синтеза композитов МФ-4СК/ПАНИ в статических условиях (а), методом последовательной диффузии (б), в условиях градиента электрического поля (в)

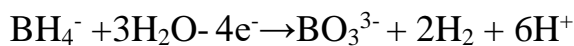
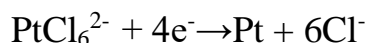
В результате модифицирования был получен ряд объемно- и поверхностно модифицированных композитов МФ-4СК/ПАНИ.

### 2.2.2 Модифицирование мембран платиной

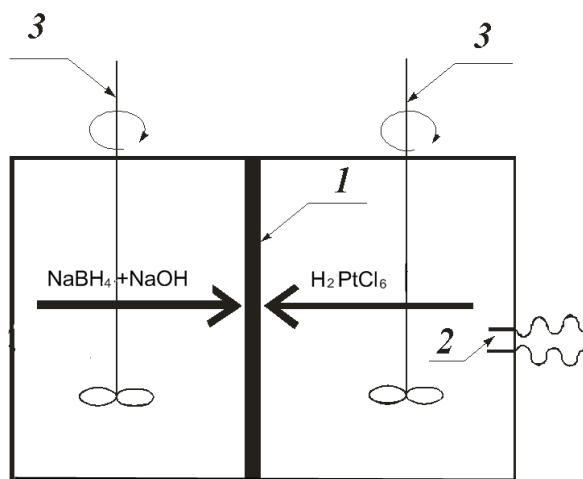
Модифицирование мембран платиной проводили на поверхности и в объеме мембраны МФ-4СК. Для получения поверхностно модифицированных композитов использовалась методика, описанная в работе [210]. Синтез проводился в двухкамерной ячейке методом встречной диффузии. Схема проведения синтеза представлена на рисунке 2.2. Для этого мембрана помещалась между двумя полукерами, заполненными рабочими растворами 0,005 М  $H_2[PtCl_6]$  и 0,05 М  $NaBH_4$ . В водных растворах  $NaBH_4$  постепенно гидролизуются, поэтому для замедления гидролиза он растворялся в 0,5 М щелочи или доводили раствор до рН=12 путем добавления по каплям 3 М раствора  $NaOH$  при перемешивании.



Получение композитов осуществлялось в соответствии с реакциями:



Общая реакция процесса



1 – исходная мембрана; 2 – платиновые электроды; 3 – мешалка

**Рисунок 2.2** – Схема синтеза платины в двухкамерной ячейке методом встречной диффузии

В течение всего времени синтеза растворы в камерах непрерывно перемешивались для удаления водорода с поверхности мембраны, который выделяется в ходе реакции. Контроль за ходом процесса восстановления платины осуществлялся путем измерения сопротивления раствора в камере с раствором  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , снабженной измерительными платинированными платиновыми электродами. Установлено, что с увеличением времени синтеза поверхность мембран приобретает металлический блеск со стороны, контактирующей с раствором  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Время осаждения платины варьировали от 0,5 до 1,5 ч. В результате был получен набор гибридных поверхностно модифицированных мембран (обозначение по тесту МФ-4СК/Pt), условия получения которых представлены в таблице 2.2.

Анализ научной литературы показал, что для стабилизации наночастиц могут использоваться ПАВ. Использование поверхностно-активных веществ в процессе электрохимического осаждения платиновой дисперсии на электроды позволяет контролировать размер образующихся наночастиц, а также способствует увеличению активной площади поверхности металла [74]. В качестве стабилизаторов используются как простые поверхностно-активные вещества, например, этиленгликоль (ЭГ) [145, 161], лимонная кислота и ее соли [146], так и ПАВ сложного строения (поливинилиденфторид [146] и т.п.) Авторами [3, 141] показано, что водно-органические среды на основе этиленгликоля могут быть эффективно использованы для получения Pt/C и PtMe/C катализаторов. При этом этиленгликоль может быть легко удален из Pt/C материала электрохимическим окислением или термообработкой без изменения свойств полученных материалов.

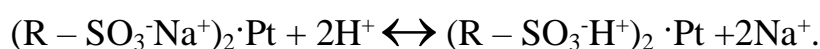
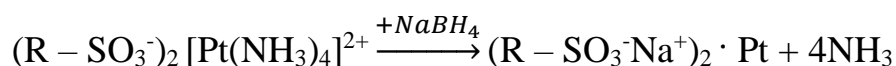
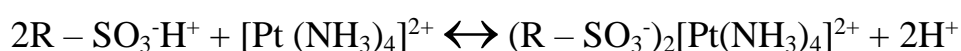
Использование ПАВ сложного состава к мембранам является неприемлемым, так как они отравляют катализатор, нарушают структуру мембраны, что делает невозможным применение таких мембран в топливном элементе. На основании изучения литературных данных в качестве стабилизатора наночастиц был выбран этиленгликоль. На основе мембраны МФ-4СК также была получена серия композитных мембран, модифицированных наночастицами платины с добавлением ЭГ в раствор окислителя.

Получение гибридных мембран с добавлением этиленгликоля проводили аналогичным методом, описанным выше, варьируя концентрации растворов восстановителя и окислителя, а также соотношение вода-ЭГ. Подробное описание условий модифицирования мембран платиновой дисперсией представлено в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Условия получения поверхностно модифицированных платиной мембран

Раствор окислителя, H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> (М)	Раствор восстановителя	Соотношение вода-ЭГ	Время синтеза, ч
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + 0,5 М NaOH	-	0,5
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + 0,5 М NaOH	-	1
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + 0,5 М NaOH	-	1,5
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + NaOH (pH=12)	-	1
0,005	0,025 М NaBH <sub>4</sub> + 0,25 М NaOH	1:1	1
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + 0,25 М NaOH	3:1	1
0,005	0,025 М NaBH <sub>4</sub> + NaOH (pH=12)	1:1	1
0,0025	0,0125 М NaBH <sub>4</sub> + NaOH (pH=12)	1:1	1
0,005	0,05 М NaBH <sub>4</sub> + NaOH (pH=12)	3:1	1

Объемное модифицирование перфторированной мембраны платиной проводили с целью создания самоувлажняющейся структуры за счет реакции между водородом и кислородом на поверхности платиновых частиц, расположенных в объеме мембраны. Модифицирование мембраны МФ-4СК наночастицами платины осуществлялось путем химического осаждения по методике, описанной в работе [175]. На первом этапе проводили насыщение мембраны МФ-4СК катионами тетрааминоплатины Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> в течение 24 часов при комнатной температуре. По истечении суток проводили восстановление платины избытком боргидрида натрия NaBH<sub>4</sub> на фоне щелочи для подавления его гидролиза. Критерием успешного модифицирования считали получение визуально однородного композита (обозначение по тесту МФ-4СК-Pt). Общая схема получения объемно-модифицированных мембран описывается реакциями [175]:



### 2.2.3 Модифицирование мембран полианилином и платиной

На основании литературных данных показано, что полианилин улучшает морфологию платиновой дисперсии на поверхности мембраны МФ-4СК. Поэтому необходимо было получить композиты, содержащие совместно как полианилин, так и платину. Композиты, содержащие оба модификатора, получали осаждением платиновой дисперсии на образцы, предварительно модифицированные полианилином в условиях внешнего электрического поля. Схема получения композитов МФ-4СК/ПАНИ/Pt представлена на рисунке 2.3.

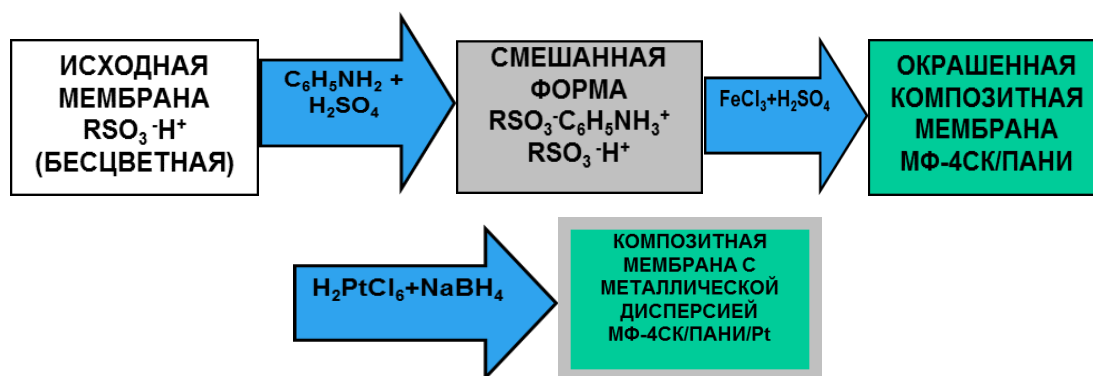


Рисунок 2.3 – Схема получения композитов МФ-4СК/ПАНИ/Pt

Время осаждения платины варьировали от 0,5 до 1,5ч. В результате синтеза был получен ряд образцов композитных мембран, которые содержали совместно полианилин и платину.

## 2.3 Методы исследования свойств мембран

### 2.3.1 Методы исследования равновесных свойств

*Обменная емкость.* Определение обменной емкости образцов мембран ( $Q$ , ммоль/г) проводили по стандартной методике методом смещения равновесия с избытком титранта. Экспериментально полученное значение  $Q$  пересчитывалось на 1 г сухой мембраны. Толщина мембраны (1, мм) измерялась микрометром МК-25 0.01.

*Метод эталонной контактной порометрии (МЭКП).* Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в

мембранах использован МЭКП, рекомендованный IUPAC [62, 97, 120, 121]. С помощью данного метода можно исследовать пористую структуру материалов в более широком диапазоне радиусов пор от 1 нм до 300 мкм по сравнению с другими структурно-чувствительными методами. В настоящее время МЭКП успешно применяется для получения порометрической кривой как гетерогенных, так и гомогенных перфторированных мембран [14, 62].

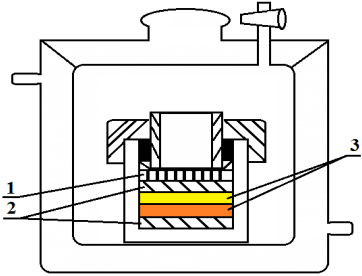
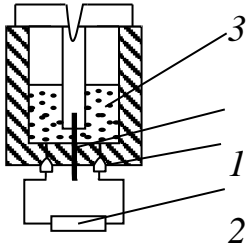
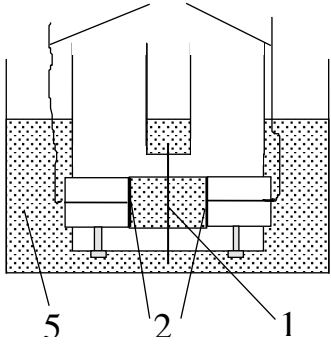
Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образца, находящегося в контакте с эталоном, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом, например методом ртутной порометрии или капиллярной конденсации. Для измерения количества жидкости (воды) в мембранах используется процесс испарения. Энергия связи жидкости с материалом ( $A$ ) связана с радиусом пор ( $r$ ) соотношением:

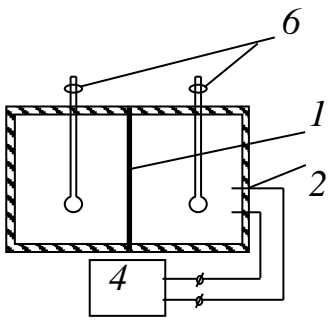
$$A = \frac{2V_m \sigma \cos \theta}{r}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды,  $V_m$  – влагосодержание мембраны,  $\theta$  – краевой угол смачивания. Поэтому радиус пор  $r$  можно считать эффективной величиной, отражающей термодинамику сорбции - десорбции влаги в образцах.

Исследуемые образцы и эталоны используются в эксперименте в виде дисков одинаковой формы. Сбор комплекта осуществляется так, чтобы все образцы мембран находились между двумя эталонами с известным распределением пор по радиусам: один – у открытой поверхности комплекта, другой – у закрытого торца (табл. 2.3). В данной работе использовались металлокерамические эталоны, полученные в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН.

Таблица 2.3 – Методы определения структурных и электротранспортных характеристик

Характеристика	Схема ячейки	Расчетные уравнения
<p><i>Распределение воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор</i></p> <p>Эталонная контактная порометрия</p>		$V = \frac{m_H - m_C}{m_C}$ <p><math>m_H</math> – масса набухшего образца,  <math>m_C</math> – масса сухого образца</p>
<p><i>Электропроводность</i></p> <p>Ртутно-контактный метод</p>		$\kappa_m = l/RS$ <p><math>l</math> – толщина мембраны,  <math>S</math> – площадь,  <math>R</math> – сопротивление.</p>
<p><i>Электропроводность</i></p> <p>Разностный метод</p>		$R_{m\bar{o}} = R_{p-p+m\bar{o}} - R_{p-pa}$ $\kappa_m = l/R_{m\bar{o}}S$ <p><math>l</math> – толщина мембраны,  <math>S</math> – площадь,  <math>R_{m\bar{o}}</math> – сопротивление мембраны.</p>

<p><i>Диффузионная проницаемость</i></p>		$P = V\Delta c / Sc\Delta \tau$ <p><math>V</math> – объем камеры, <math>c</math> – концентрация, <math>\tau</math> – время.</p>
--	---	---

Примечание. 1 – мембрана, 2 – измерительные электроды, 3 – ртуть, 4 – импедансметр, 5 – стакан с равновесным раствором; 6 – мешалки.

Сушка комплекта осуществляется постепенно через открытую поверхность, без нарушения капиллярного равновесия и только при нахождении всех образцов в комплекте. После удаления путем испарения на воздухе или в сушильном шкафу определенного количества жидкости комплект разбирается, все образцы быстро раскладываются по индивидуальным бюксам и взвешиваются. После каждого измерения рассчитывается текущее влагосодержание ( $V$ ) и с помощью порометрической кривой эталонов определяется величина радиуса пор, которая соответствует текущему влагосодержанию. Найденное значение  $r_i$  соответствует границе между порами, из которых вода уже испарилась, и порами, заполненными водой. Все указанные операции повторяются до полного высушивания эталонов и мембран.

Из полученных порометрических кривых в интегральном и дифференциальном виде определялся ряд характеристик пористой структуры. С использованием максимального значения влагосодержания ( $V_0$ ) и величины обменной емкости мембраны рассчитывалось удельное влагосодержание как количество молей воды, приходящееся на 1 моль сульфогрупп мембраны ( $n$ ,  $\text{МОЛЬ}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{МОЛЬ}_{\text{SO}_3^-}$ ).

Площадь внутренней удельной поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом более 1 нм ( $S_I$ ) рассчитывалась по формуле:

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r \max} \frac{1}{r^2} \left( \frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r \max} \frac{dV}{r}, \quad (2)$$

Вклад микропор с  $r \leq 1$  нм в площадь внутренней удельной поверхности ( $S_2$ ) приблизительно оценивался по формуле:

$$S_2 = \frac{2V_{min}}{r_{min}}, \quad (3)$$

где  $r_{min} = 1$  нм;  $V_{min}$  – соответствующий объем пор.

Общая площадь внутренней удельной поверхности ( $S$ ) складывалась из этих двух слагаемых:  $S = S_1 + S_2$ .

С привлечением данных по обменной емкости мембраны рассчитывалось также среднее расстояние между фиксированными группами ( $L$ ) и величина плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела ( $q$ ):

$$L = \sqrt{\frac{S}{Q \cdot N_A}}, \quad (4)$$

$$q = \frac{Q \cdot F}{S}, \quad (5)$$

где  $N_A$  – число Авогадро.

### 2.3.2 Методы определения электротранспортных характеристик

Для определения электротранспортных характеристик образцов (удельная электропроводность, диффузионная проницаемость) использовали методики, представленные в таблице 2.3.

#### *Удельная электропроводность*

Для оценки проводящих свойств перфторированных мембран использован ртутно-контактный [14] и разностный методы [174].

*Ртутно-контактный метод* является достаточно точным способом определения сопротивления мембран, который позволяет измерять сопротивления образцов мембран без нарушения их механической целостности и химического состояния. Кроме того, в качестве контактной среды между мембраной и платиновыми электродами ячейки используется ртуть, которая



одновременно предохраняет мембрану от высыхания и обеспечивает полный электрический контакт с полимерной пленкой. Для измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности проводили подготовку образцов, которая заключалась в их приведении в равновесие с растворами серной кислоты различных концентраций. Сопротивление мембран определяли по активной части импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц. Методика определения электропроводности ртутно-контактным методом подробно описана в работах [14]. Величина относительной систематической погрешности определения сопротивления образцов не превышала 5 %.

Для определения проводимости *разностным методом* была использована пинцетная ячейка, состоящая из двух симметричных частей, схема которой представлена в таблице 2.3. При этом измеряется сопротивление ячейки с мембраной находящейся в равновесном растворе и сопротивление ячейки с этим же раствором, но без мембраны. Разность этих двух измерений дает сопротивление мембраны и не включает переходных границ электрод – раствор. Измерение сопротивления в ячейке проводилось с помощью моста переменного тока Е7-13 на частоте 1Гц. Погрешность определения сопротивления разностным методом не превышала 10%.

#### *Диффузионная проницаемость*

Изучение кинетики диффузионного переноса электролита через полупроницаемую мембрану проводится в ячейке периодического действия, представленной в таблице 2.3. [16]. Ячейка состоит из двух полукамер, изготовленных из оргстекла, объем каждой 100 мл. Герметизацию ячейки обеспечивают прокладкой из вакуумной резины. Исследуемую мембрану закрепляют между двумя полукамерами, одну камеру заполняют раствором электролита заданной концентрации, другую – дистиллированной водой. Растворы по обе стороны мембраны перемешиваются мешалками. Перемешивание растворов необходимо для создания стационарных условий процесса. Ячейка термостатируется в воздушном термостате при температуре

25°C. Регистрация изменения концентрации электролита в результате переноса его через мембрану осуществляется кондуктометрическим методом с помощью платиновых электродов, которые подключаются к мосту переменного тока Е 7-21.

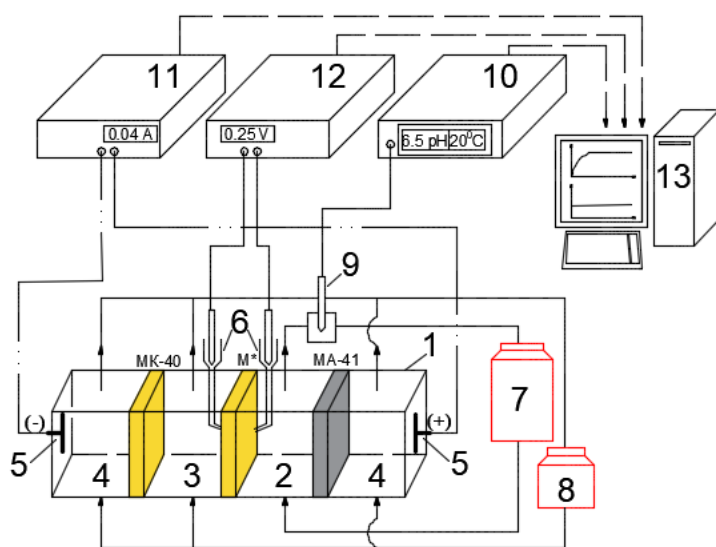
Количественной характеристикой диффузионной проницаемости является интегральный коэффициент  $P_m$ , который рассчитывается по формуле

$$P = \frac{Vl}{SC} \frac{\Delta C}{\Delta t}, \quad (7)$$

где  $\frac{\Delta C}{\Delta t}$  – изменение концентрации в камере с водой во времени;  $V$  – объем электролита;  $l$  – толщина мембраны, м;  $S$  – площадь мембраны, м<sup>2</sup>;  $C$  – концентрация электролита, моль/л.

#### *Мембранная вольтамперометрия*

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) мембран проводили в проточной четырехкамерной электродиализной ячейке, представленной на рисунке 2.4. При проведении эксперимента исследуемая мембрана была отделена от электродных камер вспомогательной катионообменной (МК-40) и анионообменной (МА-41) мембранами. Раствор серной кислоты с концентрацией 0,05 моль-экв/л прокачивался через все камеры электродиализной ячейки со скоростью 10 мл/мин. Межмембранное расстояние составляло 0,73 см, поляризуемая площадь мембран составляла 2,38 см<sup>2</sup>. На платиновые поляризующие электроды подавался постоянный ток. Мембранный потенциал измерялся при помощи капилляров Луггина, соединенных с хлоридсеребряными электродами, подведенными к геометрическим центрам поляризуемых участков исследуемой мембраны и находившимися на расстоянии около 0,8 мм от ее поверхности. ВАХ были получены из хронопотенциограмм, как зависимости среднего во времени скачка потенциала в стационарном состоянии от плотности тока. Методика получения ВАХ подробно описана в работе [13].



**Рисунок 2.4** – Ячейка и схема для измерений ВАХ мембран

1. Ячейка для измерения вольтамперных характеристик;
2. Камера обессоливания;
3. Камера концентрирования;
4. Приэлектродные камеры;
5. Платиновые поляризующие электроды;
6. Хлоридсеребряные электроды;
- 7, 8. Емкости с раствором серной кислоты;
9. рН-метр;
10. Измеритель E7-21;
11. Источник тока;
12. Потенциостат;
13. Компьютер.

### 2.3.3 Физические методы исследования

Измерение электронных и ИК-спектров мембран проводили с различной периодичностью для исследования количества полианилина в мембране и кинетики его полимеризации.

*Спектры поглощения мембран в УФ- и видимой областях.* Для оценки количества полианилина, введенного в матрицу МФ-4СК в результате синтеза, выполнили измерение спектров поглощения набухших образцов исходной и композитных мембран в УФ и видимой областях. Измерение спектров в УФ и видимой области композитов выполнили на спектрометре LEKI SS2109UV в диапазоне длин волн 200-1100 нм с шагом 1 нм относительно исходной мембраны.

*Измерение ИК-спектров поверхностей мембран.* Измерение ИК-спектров поверхностей композитов выполняли на ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле алмаза. Перед исследованием методом ИК-спектроскопии образцы отмывали

от фонового электролита, контролируя сопротивления воды над мембраной, а затем приводили в воздушно-сухое состояние, чтобы убрать мешающее действие воды набухания. Для анализа использовали участок мембраны размером 1 мкм x 1 мм.

*Исследование образцов методом СЭМ.* Исследование морфологии мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа. Для получения среза воздушно-сухих образцов мембран проводили их замораживание в жидком азоте с последующим расколом мембраны микротомом. Анализ оптических изображений образцов позволяет оценить размер и распределение наночастиц на поверхности мембраны. Расчет размера наночастиц проводился по методике, описанной в учебном пособии [185]. Для обработки микрофотографий можно использовать специальные программы, например, Image Tool или ImageJ, а также ПО Adobe Photoshop 6. Результаты микроскопического дисперсионного анализа как правило оформляют в виде гистограмм или интегральных и дифференциальных кривых численного распределения частиц по размерам.

## **2.4 Методы тестирования мембранно-электродного блока**

Испытания работы МЭБ с применением в качестве полимерного электролита исходной МФ-4СК и модифицированных композитных мембран, полученных по методикам, описанным в разделе 2.2, проводились в Лаборатории мембранного материаловедения Кубанского государственного университета.

### **2.4.1 Изготовление мембранно-электродного блока топливного элемента**

Изготовление МЭБ состояло нескольких этапов: подготовка мембран, приготовление каталитических чернил, нанесении их на углеродную бумагу,

которая служит электродами, прессование воздушно-сухих образцов между электродами с нанесёнными на них каталитическими слоями. Далее проводили испытания образцов в низкотемпературном водородном ТЭ.

*Подготовка мембран.* Перед испытанием композитных мембран в составе МЭБ топливного элемента мембраны в  $H^+$  форме отмывали водой от фонового электролита, а затем приводили в воздушно-сухое состояние.

*Изготовление каталитических чернил.* Для расчета количества катализатора E-ТЕК-С1-40 (40% Pt на саже Vulcan XC-72) при изготовлении каталитических чернил учитывали загрузку электродов платиной  $0,4 \text{ мг/см}^2$ . Каталитическая смесь состояла из навески катализатора, 10% дисперсии Нафион в изопропанол (содержание Нафион составляло 12,5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 8:1. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 минут.

Рецептура приготовления каталитических чернил с коммерческим катализатором оказалась непригодной при изготовлении чернил с биметаллическим катализатором  $PtCu_2/C$ . В результате было скорректировано количество добавляемого изопропанола и дистиллированной воды.

Расчет количества катализатора  $PtCu_2/C$  проводили с учетом содержания металлов в катализаторе и необходимой загрузки электродов платиной  $0,4 \text{ мг/см}^2$ . Каталитическая смесь для нанесения на электроды состояла из рассчитанного количества катализатора, 10% дисперсии Нафион в изопропанол (содержание Нафион составляло 12,5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 2:1. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 минут.

*Сборка мембранно-электродного блока.* После изготовления каталитических чернил, углеродную бумагу «Toray EC-TP1-090T» толщиной 280 мкм помещали на предварительно обезжиренную плитку, поверхность которой нагрета до  $40^\circ\text{C}$ , и равномерно наносили каталитические чернила на одну из ее поверхностей. Площадь каждого электрода составляла  $5 \text{ см}^2$ . МЭБ

получали путем горячего прессования ГДС, с предварительно нанесенными на них каталитическим слоем, и воздушно-сухой мембраны при температуре 117-120°C. Прессование осуществлялось в течение 3 минут при давлении 80 атм.

#### 2.4.2 Ресурсные испытания

Ресурсные испытания МЭБ водородного топливного элемента проводились при 25°C без дополнительного увлажнения газов в двух режимах:

- режим 1 - 100 ч при нагрузочном напряжении 0,5 В. Данный режим тестирования обеспечивал мягкие условия тестирования, позволяющие частично регенерировать мембрану после стадии прессования.

- режим 2 - 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. Режим 2 предполагал тестирование в жестких условиях, позволяющих подвергнуть все компоненты МЭБ ощутимому негативному воздействию. Следует отметить более жесткие условия методики тестирования катода в составе МЭБ по сравнению с протоколом DOE, который предполагает циклирование в интервале потенциалов 0,6–1,0 В со скоростью развертки 0,05 В/с [105]. Наложение 2500 циклов в выбранном режиме эквивалентно проведению ресурсных испытаний в течение 1010 ч [138].

Вольтамперные характеристики МЭБ измеряли в потенциостатическом режиме до и после ресурсных испытаний в диапазоне потенциалов 0 - 950 мВ: с шагом 25 мВ в интервале потенциалов 800 - 950 мВ, с шагом 50 мВ в интервале 0 - 800 мВ. Время выдерживания на каждой ступени составляло 120 с. Перед измерением ВАХ мембран МФ-4СК/Pt и МФ-4СК/ПАНИ/Pt проводили выдерживание ячейки при потенциале 0,5 В в течение 3600 с. Измерение спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот 0,1 Гц - 500 кГц до начала тестирования и каждые 2000 циклов. На основании спектров импеданса определяли омическое сопротивление МЭБ. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических

характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 л/ч и 180 л/ч, соответственно. Электрохимические характеристики МЭБ изучали с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302N. После ресурсных испытаний мембрану помещали в дистиллированную воду и тщательно удаляли катализатор с ее поверхности.

Основными характеристиками ТЭ являлись зависимость его выходного напряжения от плотности приложенного тока ( $ВАХ$ ) и зависимость выходной мощности от плотности тока или напряжения. Удельная мощность  $W$  определялась по формуле:

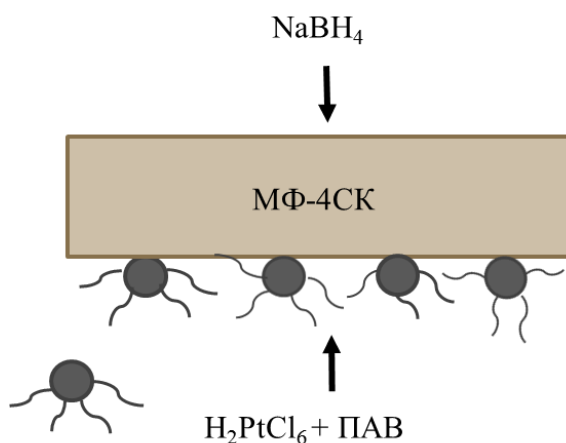
$$W = i \cdot E, \quad (7)$$

где,  $i$  – плотность тока,  $A/cm^2$ ;  $E$  – напряжение, В.

### 3 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ

#### 3.1 Влияние этиленгликоля на характеристики мембран МФ-4СК, поверхностно модифицированных платиной

Было исследовано влияние стабилизатора дисперсии на распределение платины на поверхности мембраны. Предпосылками для добавления этиленгликоля в рабочие растворы при синтезе платиновых частиц является их стабилизация и предотвращения их агрегации. Таким образом, распределение частиц платины на поверхности мембраны, полученной с добавлением этиленгликоля, должно быть более однородным, чем без него (рис. 3.1).



**Рисунок 3.1** – Схема получения гибридных мембран МФ-4СК/Рt с добавлением этиленгликоля

#### 3.1.1 Электротранспортные свойства и морфология гибридных мембран МФ-4СК/Рt

Поскольку органические растворители оказывают существенное влияние на структуру кластерных несшитых мембран, а именно раздвижение полимерных цепей и увеличение порового пространства [210] перед модифицированием в смешанном водно-органическом растворе изучили влияние выдерживания перфторированной мембраны в течение 1 часа в



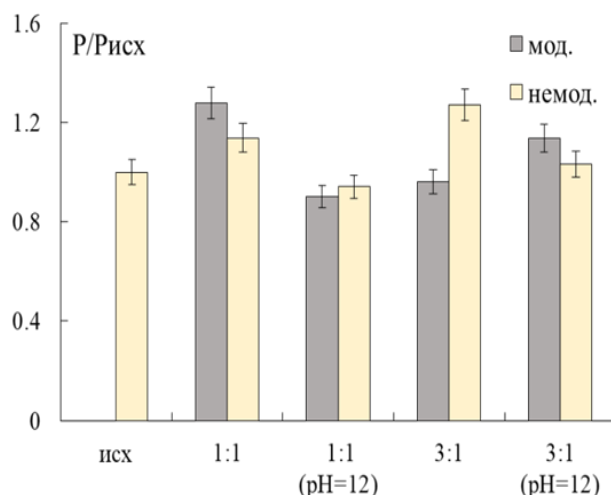
растворах состава 1:1 и 3:1 вода:этиленгликоль при комнатной температуре на диффузионную проницаемость МФ-4СК в 0,5 М серной кислоте. В результате обнаружено, что выдерживание в смеси 3:1 не приводит к изменению величины диффузионной проницаемости, а после смеси 1:1 возрастает на  $\approx 15$  %.

В результате модифицирования с использованием этиленгликоля было получено 5 образцов мембран, которые визуальнo имели различную степень однородности покрытия платиной. Следует отметить, что для образцов, полученных путем доведения рН раствора восстановителя до 12 наблюдалось не только осаждение платины на мембране, но и образование наночастиц металла в растворе.

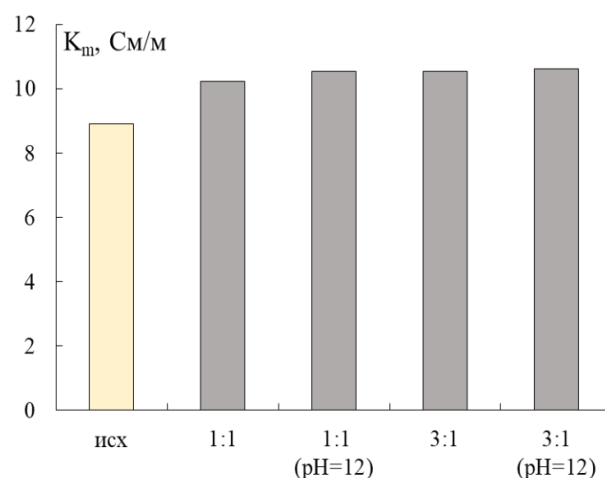
Поскольку осаждение металлической дисперсии проводили в асимметричных условиях, диффузионную проницаемость гибридных мембран измеряли при различной ориентации модифицированной поверхности к потоку электролита.

На рисунке 3.2 представлены результаты измерения диффузионной проницаемости гибридных мембран в приведенных координатах относительно проницаемости исходной мембраны ( $P_{исх}$  соответствует диффузионной проницаемости исходной мембраны, а  $P$  – мембраны после модифицирования). Диффузионная проницаемость для исходных образцов составила 2,6-3,05 м<sup>2</sup>/с. Результаты измерения показали, что для образца, полученного с использованием водно-этиленгликольной смеси состава 1:1 наблюдается асимметрия диффузионной проницаемости. Аналогичная зависимость была описана в работе Казак Е. [173]. Диффузионная проницаемость образца, полученного с использованием смеси вода-этиленгликоль состава 1:1 увеличивается на  $\approx 20\%$  по сравнению с исходной мембраной, что является предсказуемым эффектом в связи с увеличением межцепного расстояния в мембране и как следствие увеличением доли свободного раствора внутри нее. Для остальных образцов значения диффузионной проницаемости модифицированной и немодифицированной стороны лежат в пределах

погрешности эксперимента 5%. Обнаружено, что в случае корректировки рН проницаемость несколько ниже, чем без нее, что возможно связано с образованием большего количества платины на поверхности мембраны.



**Рисунок 3.2** – Относительная диффузионная проницаемость мембран МФ-4СК/Pt, полученных с использованием этиленгликоля



**Рисунок 3.3** – Зависимость электропроводности мембран в 0,5М растворе  $H_2SO_4$  от соотношения вода-этиленгликоль при изготовлении гибридных мембран МФ-4СК/Pt

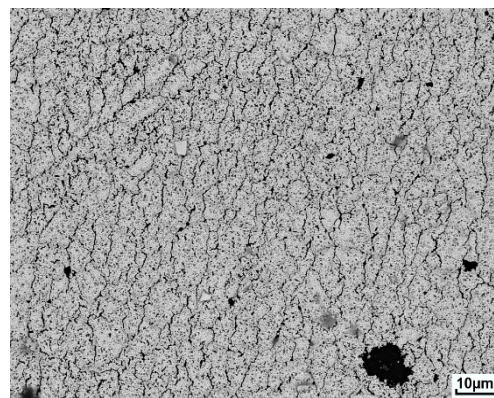
Измерение электропроводности образцов в 0,5 М  $H_2SO_4$  (рис. 3.3) показало, что добавление этиленгликоля в рабочие растворы в процессе осаждения платины приводит к увеличению проводимости всех гибридных мембран по сравнению с исходной мембраной. Это связано с влиянием этиленгликоля на базовую матрицу мембраны и как следствие увеличением объемной доли свободного раствора внутри нее.

На рисунке 3.4 представлены оптические изображения поверхностей образцов, полученных с добавлением этиленгликоля в раствор окислителя в процессе осаждения платиновой дисперсии. Видно, что использование водно-органической смеси состава 1:1 приводит к получению неоднородного гибридного материала. При использовании водно-органической смеси состава 3:1 формируется более однородное покрытие. При этом корректировка рН

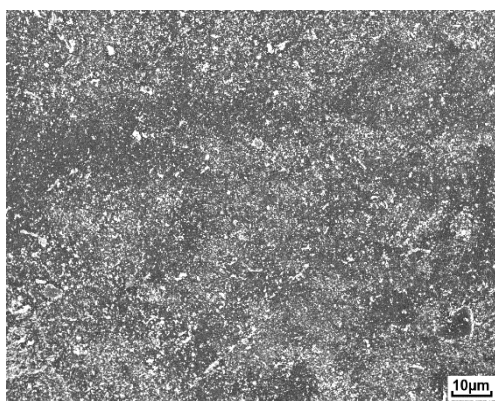
раствора восстановителя в обоих случаях приводит к существенному увеличению содержания платины и однородности распределения на поверхности мембраны, а также ее частичному выпадению в раствор.



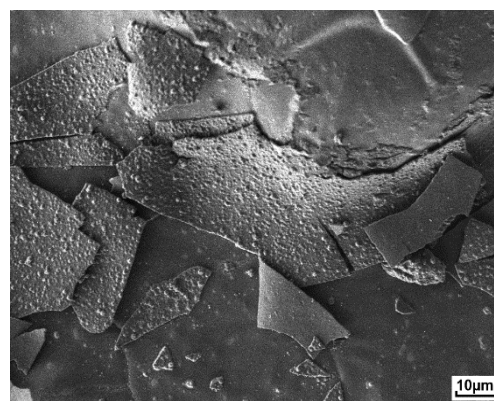
МФ-4СК/Pt - 1 ч (1:1)



МФ-4СК/Pt - 1 ч (1:1, pH=12)



МФ-4СК/Pt - 1 ч (3:1)



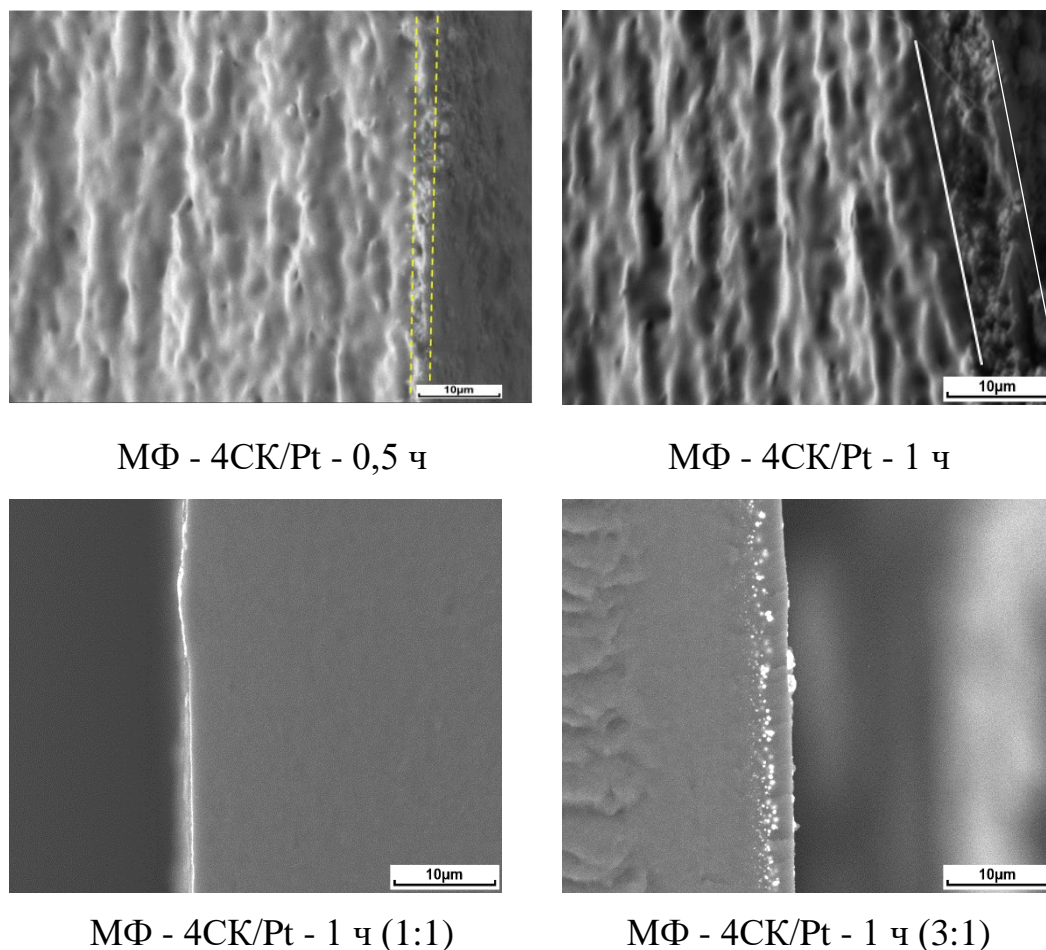
МФ-4СК/Pt - 1 ч (3:1, pH=12)

**Рисунок 3.4** – Оптические изображения поверхности образцов, полученных с использованием этиленгликоля [180]

Таким образом, можно сделать вывод, что коррекция pH раствора восстановителя увеличивает скорость переноса боргидрида натрия через мембрану, что приводит к формированию большего количества платины на поверхности мембраны, контактировавшей с раствором гексахлорплатиновой кислоты, по сравнению с применением раствора с концентрацией щелочи 0,5 М. Кроме того, использование большего количества этиленгликоля приводит к выпадению платины в раствор и плохой ее адгезии на поверхности мембраны, что подтверждается СЭМ-изображениями. Можно предположить, что

этиленгликоль действует как сильный стабилизатор в растворе окислителя и происходит частичное осаждение платины в раствор, при этом удается получить слой платины, различной степени однородности зависящей от содержания этиленгликоля.

На рисунке 3.5 представлены оптические изображения срезов гибридных мембран МФ-4СК/Pt.



**Рисунок 3.5** – Оптические изображения срезов гибридных мембран МФ-4СК/Pt

Видно, что для гибридных мембран МФ-4СК/Pt, полученных в течение 0,5 и 1 ч без использования этиленгликоля толщина модифицированного слоя составляет 150 и 200 нм соответственно, что менее 0,1 % от толщины мембраны. Таким образом, можно говорить о наноразмерном модифицированном слое мембраны. Для образца, полученного с использованием смеси вода-

этиленгликоль состава 3:1 наблюдается формирование слоя платины под поверхностью мембраны и толщина модифицированного слоя составляет 1,5 мкм, увеличение содержания этиленгликоля в растворе окислителя до 50% приводит к снижению толщины до 200 нм.

Также обнаружено, что добавление этиленгликоля (табл. 3.1) приводит к уменьшению содержания платины на поверхности мембраны, что может быть обусловлено уменьшением скорости переноса раствора окислителя к поверхности мембраны за счет увеличения вязкости среды. Так, образец, полученный с использованием водно-органической смеси состава 1:1 имеет содержание платины в 2 раза меньше, чем образец состава 3:1. В случае модифицирования без этиленгликоля при тех же концентрациях и времени синтеза содержание платины на поверхности составляет 37% (табл. 3.2)

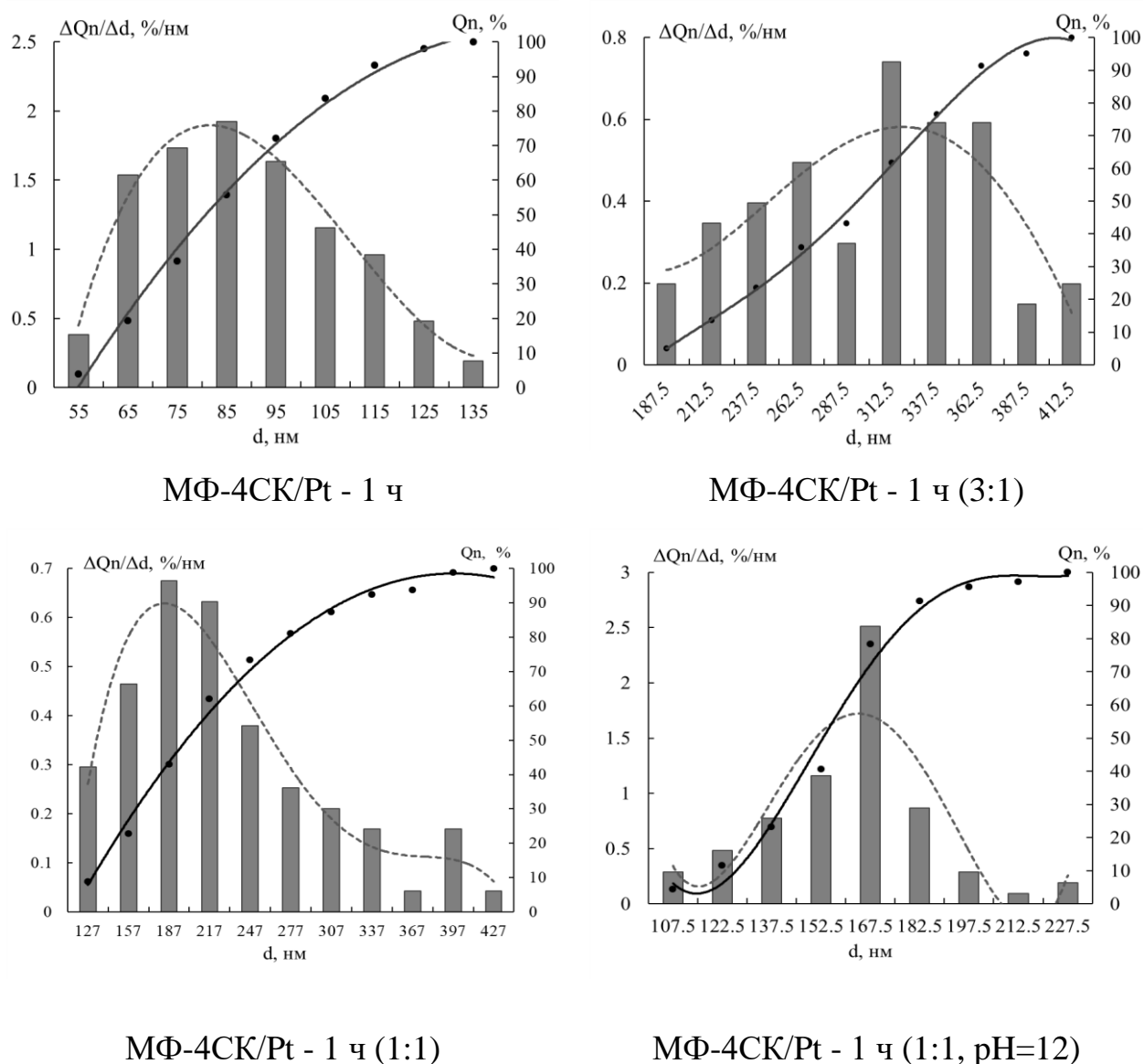
Таблица 3.1 – Содержание различных химических элементов (весовые %) на поверхности мембран, полученных с добавлением этиленгликоля

Элемент	МФ-4СК/Pt – 1 ч (1:1)	МФ-4СК/Pt – 1 ч (3:1)
	модифицированная сторона	модифицированная сторона
<b>C</b>	15,4±2,7	19,2±1,5
<b>O</b>	8,4±1,5	8,0±0,9
<b>F</b>	67,7±0,3	57,5±0,2
<b>Pt</b>	8,4±1,5	15,3±0,4
<b>S</b>	-	-

Анализ оптических изображений позволяет оценить форму и размер наночастиц и агломератов платины. На рисунке 3.6 представлены результаты расчетов распределения частиц по размерам для нескольких образцов гибридных мембран. Время синтеза всех образцов, для которых проведен расчет, составил 1 час. Видно, что для образца МФ-4СК/Pt-1 несмотря на большое содержание платины (37 вес.%) на поверхности формируются преимущественно сферические агломераты наночастиц размером 50-150 нм.

В случае использования смеси вода-этиленгликоль распределение становится шире и средний размер агломератов частиц увеличивается.

Необходимо отметить, что применение раствора состава 1:1 наблюдается более узкое распределение с меньшим размером агломератов частиц, чем в случае использования смеси 3:1.



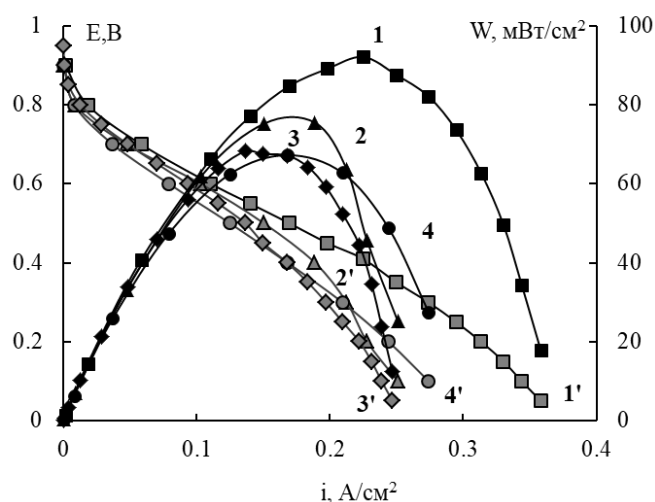
**Рисунок 3.6** – Результаты расчётов размеров агломератов наночастиц платины на поверхности гибридных мембран

Коррекция рН для образца состава вода:этиленгликоль 1:1 позволяет получить более узкое распределение агломератов частиц по размерам, чем без его корректировки, и размер агломератов наночастиц для данного образца составляет 100-220 нм. Для остальных образцов оценка распределения частиц

по размерам является невозможным из-за большой погрешности расчетов агломератов по оптическим изображениям.

### 3.1.2 Эксплуатационные характеристики мембранно-электродного блока с композитными мембранами МФ-4СК/Pt

Полученные мембраны были испытаны в качестве полимерных электролитов с каталитической функцией в составе МЭБ водородного топливного элемента. Тестирование топливного элемента проводилось при температуре 25°C при различной ориентации платиновой поверхности образца к подаваемым газам. Было выполнено исследование вольтамперных и мощностных характеристик МЭБ с исходной и композитными мембранами, результаты которого представлены на рисунке 3.7.



1 - МФ-4СК/Pt - 1 ч, 2- МФ-4СК/Pt - 1 ч (3:1), 3 - МФ-4СК/Pt - 1 ч (1:1),  
4 - МФ-4СК

**Рисунок 3.7** – Вольтамперные и мощностные характеристики исходной и гибридных мембран

Стоит отметить, что мощность МЭБ со всеми модифицированными мембранами превосходит мощность МЭБ с исходной мембраной МФ-4СК. За счет более равномерного распределения платины у образца, полученного с использованием водно-этиленгликольной смеси состава 3:1 удельная мощность

выше, чем для в случае использования соотношения 1:1. Однако, наибольшее значение удельной мощности (92 мВт/см<sup>2</sup>) имеет МЭБ с мембраной, полученной без добавления этиленгликоля при синтезе платины на поверхности мембраны. Видно, что увеличение содержания этиленгликоля, снижает удельную мощность ТЭ. Это согласуется с результатами детального исследования морфологии платиновой дисперсии на поверхности образцов, а также результатами исследования элементного состава поверхности. Таким образом, на основании проведенного исследования можно заключить, что оптимальным режимом осаждения платиновой дисперсии на поверхность перфторированной мембраны является уменьшение концентраций рабочих растворов, коррекция рН и отсутствие ПАВ.

### **3.2 Кинетические особенности синтеза полианилина в матрице перфторированной мембраны**

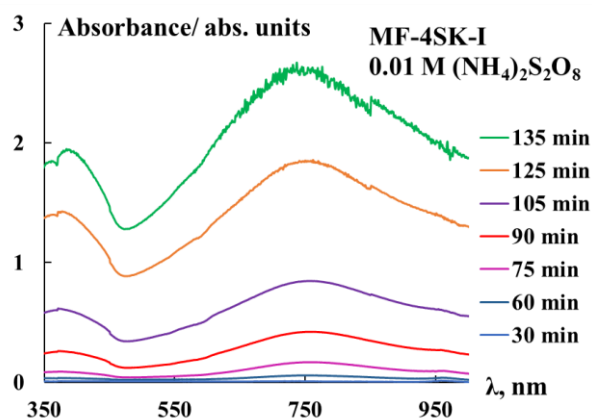
Характеристики композиционных мембран, модифицированных полианилином, зависят не только условий их получения (например, метод получения, рН растворов, концентрации и природа окислителя и мономера), но и от особенностей распределения ПАНИ в перфторированной матрице. Многочисленные исследования электротранспортных свойств композитов МФ-4СК/ПАНИ показали, что увеличение содержания ПАНИ внутри перфторированной мембраны приводит к снижению электроосмотической и диффузионной проницаемости мембраны за счет существенных изменений ее структуры и морфологии. В связи с этим возникает необходимость изучения механизмов образования ПАНИ в матрице перфторированных мембран, что позволяет получать композиты с заданным набором свойств, наиболее подходящих для конкретной задачи.



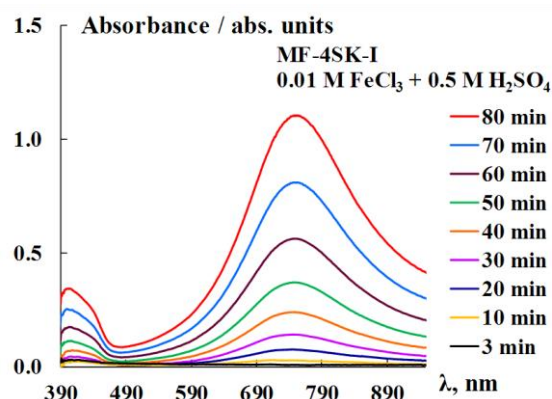
### 3.2.1 Кинетика окислительной полимеризации анилина *in situ* в мембранах МФ-4СК

Проведено изучение кинетики полимеризации анилина в мембране МФ-4СК под действием двух различных окислителей: противоиона ( $\text{Fe}^{3+}$ ) и коиона ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) по отношению к базовой матрицы мембраны. Для исследования были выбраны образцы мембран разной толщины: МФ-4СК-I (240 мкм), МФ-4СК -II (60 мкм) и МФ-4СК -III (60 мкм). Мембрана МФ-4СК-III имела искусственно созданную шероховатую поверхность из-за обработки исходной мембраны мелкодисперсной наждачной бумагой. Изучение кинетики полимеризации проводили следующим образом: образец мембраны МФ-4СК-I, предварительно насыщенный мономером, помещали в кювету, заполненную раствором окислителя 0,01 М  $\text{FeCl}_3$  + 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или 0,01 М  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и измеряли электронные спектры поглощения через заданные промежутки времени, указанные на рисунке 3.8 а, б. 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 [27, 196]. Таким образом, степень окисления ПАНИ не зависит от окислительно-восстановительного потенциала окислителей  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ .

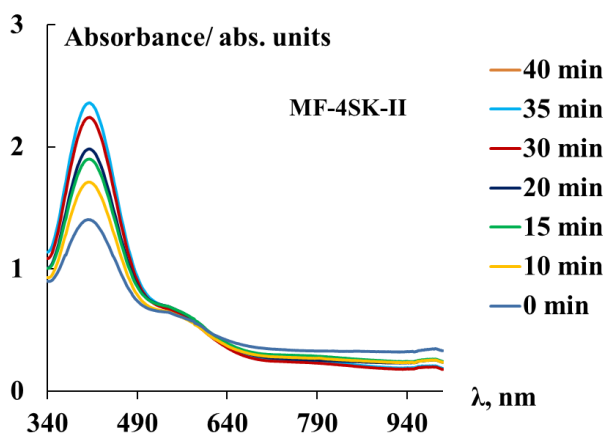
Анализ полученных данных показывает, что скорость образования ПАНИ значительно выше при использовании в качестве окислителя противоиона, что связано с различными лимитирующими стадиями полимеризации анилина. Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  могут проникать через мембрану, как по ионообменному, так и по диффузионному механизму, в то время как ионы  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , являясь коионами по отношению к мембране, проникают внутрь мембраны только по диффузионному механизму.



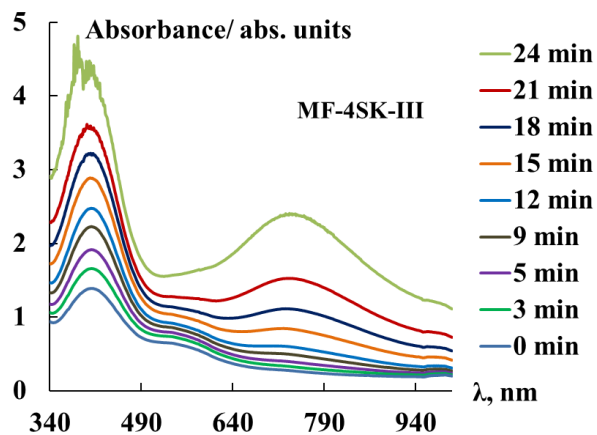
а



б



в

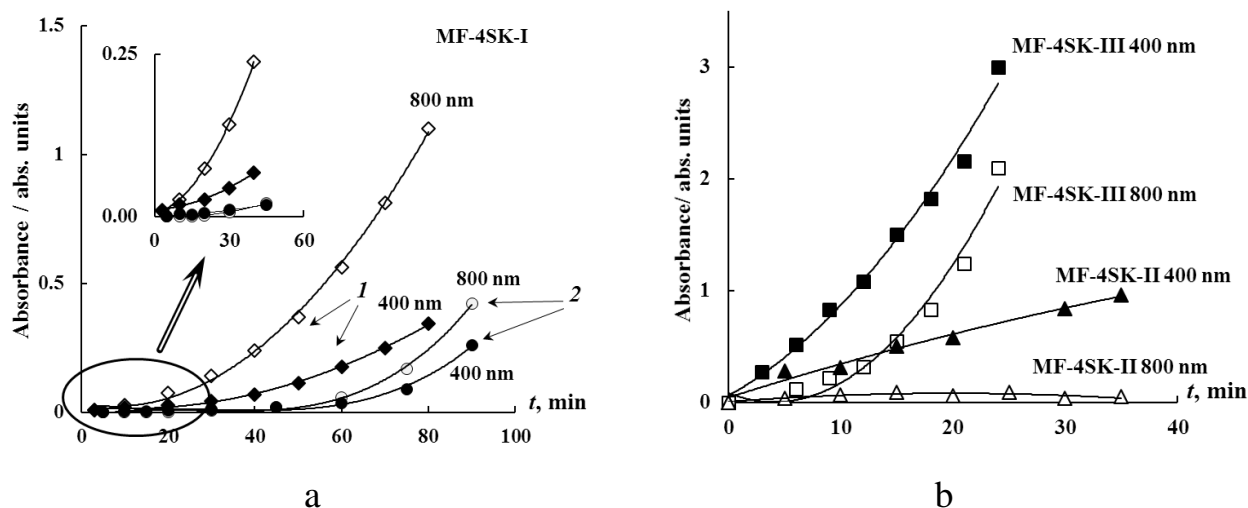


г

**Рисунок 3.8** – Электронные спектры поглощения мембран МФ-4СК-I (а, б), МФ-4СК-II (в) и МФ-4СК-III (г) 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  $\text{FeCl}_3 + 0,5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (б) и мономер + 0,0025 М  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (в, г). Легендой отмечена продолжительность контакта мембраны с раствором окислителя.

На рисунке 3.8 в,г представлены спектры мембран МФ-4СК-II и МФ-4СК-III с гладкой и шероховатой поверхностью. Для обеих мембран пик при 400 нм более интенсивен, чем при 800 нм, что указывает на образование анилиновых олигомеров, особенно в случае мембраны с гладкой поверхностью. Кроме того, скорость полимеризации у мембраны с гладкой поверхностью значительно ниже, чем у мембраны с шероховатой.

Для более детального изучения кинетики образования ПАНИ были определены оптические плотности максимумов поглощения на электронных спектрах композитов и выражена их зависимость от времени контакта образцов с раствором окислителя (рис. 3.9 а,б). Видно, что ПАНИ начинает образовываться практически в первые минуты контакта мембраны, насыщенной мономером, с раствором окислителя.



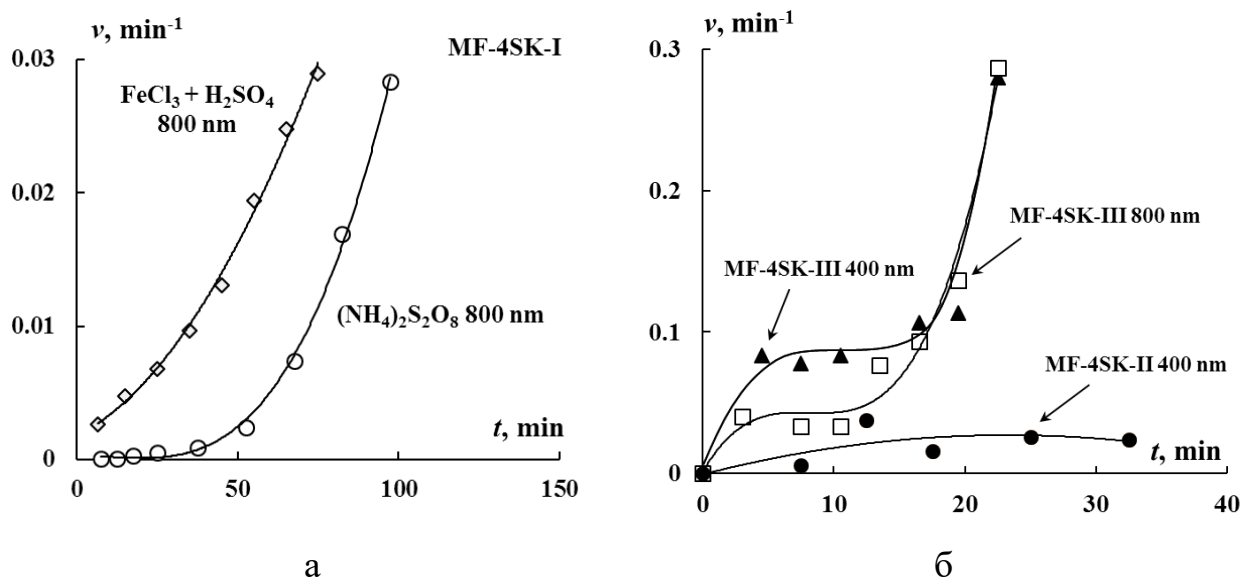
**Рисунок 3.9** – Кинетические зависимости оптической плотности мембран МФ-4СК-I (а), МФ-4СК-II (б) и МФ-4СК-III (б) при окислительной полимеризации методом *in situ* от времени нахождения образцов в контакте с растворами 0,01 М FeCl<sub>3</sub> + 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1), 0,005 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (2) и 0,01 М анилина + 0,005 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,05 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (б)

На основании кинетических данных рассчитана средняя относительная скорость реакции полимеризации анилина для каждого интервала времени по формуле:

$$v = \frac{\Delta A}{\Delta t}, \quad (8)$$

где  $\Delta A$  — изменение оптической плотности образца мембраны за период времени  $\Delta t$ . На рисунке 3.10 показана относительная скорость полимеризации с использованием ионов Fe<sup>3+</sup> и S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> в качестве окислителя. Как видно из рисунка, обе зависимости имеют ярко выраженный степенной характер и

скорость образования полимера на начальной стадии значительно ниже, чем на конечной. Возрастающий участок кинетических кривых свидетельствует о том, что лимитирующей стадией реакции полимеризации является диффузия.



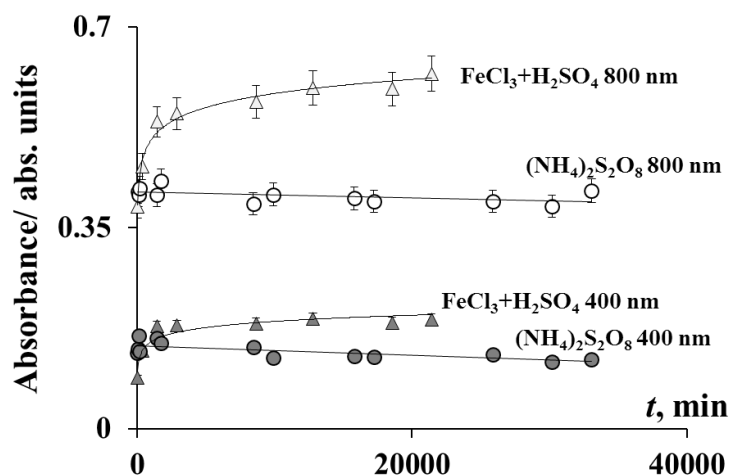
**Рисунок 3.10** – Зависимости относительной скорости полимеризации анилина в мембранах МФ-4СК-I (а), МФ-4СК-II и МФ-4СК-III (б) от времени при использовании в качестве окислителей  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

В начальный момент времени мембрана, предварительно насыщенная катионами анилиниума, содержит большое количество мономера (около 1,2 моль/л) и не содержит окислителя, который поступает в мембрану по диффузионному механизму. По мере диффузии окислителя в фазу мембраны скорость реакции полимеризации анилина увеличивается. Диффузионная область для образца МФ-4СК-II с гладкой поверхностью не наблюдается (рис. 3.10б). По-видимому, зародышеобразованию способствует шероховатость поверхности, и полимеризация анилина происходит в растворе вблизи поверхности мембраны аналогично синтезу ПАНИ на инертной подложке [124].

### 3.2.2 Влияние природы окислителя на распределение полианилина в мембране

Ранее было показано, что при получении объемно-модифицированных мембран МФ-4СК/ПАНИ происходит увеличение интенсивности их окраски даже после прекращения их контакта с раствором окислителя. Это косвенно свидетельствует о том, что процесс полимеризации оставшегося в мембране мономера продолжается. Для исследования возможности контролируемой приостановки реакции полимеризации анилина с использованием ко- и противоионов были измерены спектры мембран в видимой и УФ-области через различные промежутки времени после прекращения контакта образца с раствором окислителя и погружения в 0,5 М раствор серной кислоты. Как видно из рисунка 3.11, при использовании в качестве окислителя  $S_2O_8^{2-}$  значения оптической плотности в максимумах поглощения не изменяется в пределах погрешности эксперимента. Это ясно свидетельствует о том, что реакция полимеризации анилина прекращается практически сразу после прекращения контакта мембраны с раствором окислителя и погружения мембраны в раствор кислоты. Концентрация коионов в ионообменной мембране определяется содержанием необменного электролита, а погружение образца в раствор кислоты вызывает достаточно быстрое вытеснение персульфата аммония из мембраны.

В то же время при использовании в качестве окислителя  $Fe^{3+}$  поглощение максимумов пиков при 400 и 800 нм увеличивается в 2 и 1,4 раза в первые сутки после прекращения контакта образца с раствором окислителя и на 15-20% в течение следующих двух недель. По-видимому, десорбция ионов  $Fe^{3+}$  происходит достаточно медленно из-за сильного электростатического взаимодействия этих ионов с закрепленными сульфогруппами мембраны. В результате полимеризация анилина внутри ионообменного материала продолжается, несмотря на замену раствора окислителя на 0,5 М раствор  $H_2SO_4$ .

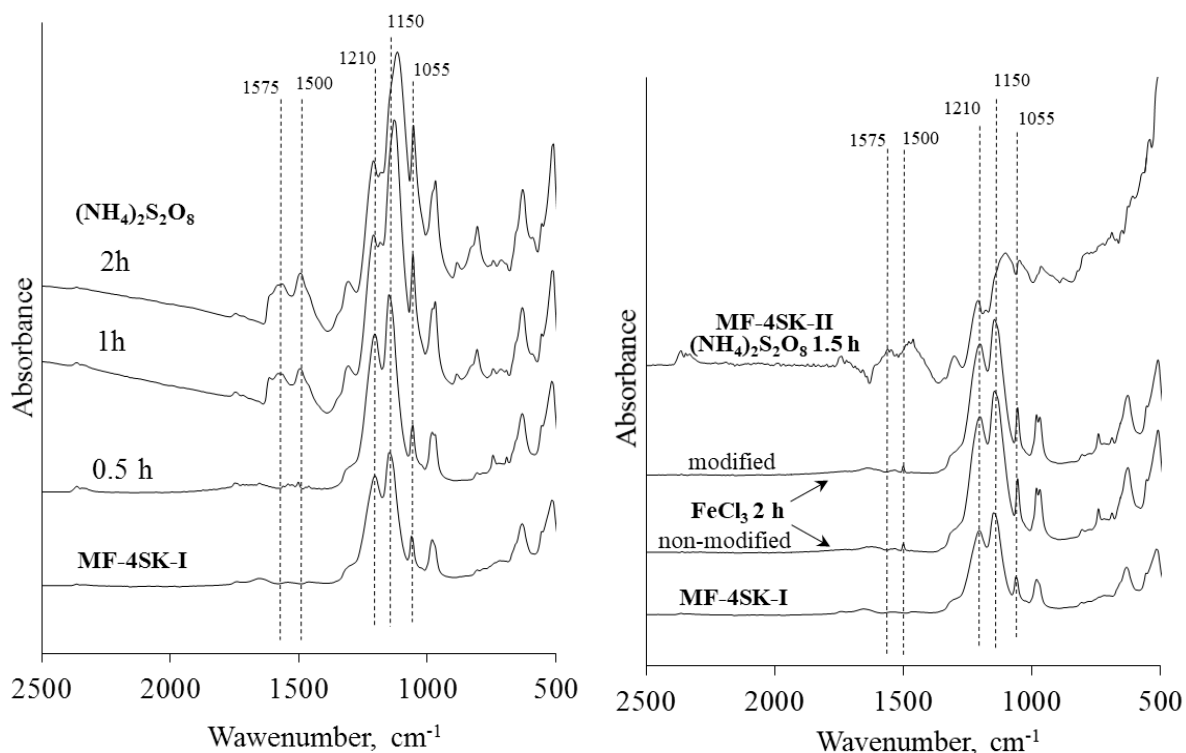


**Рисунок 3.11** – Оптическая плотность образцов МФ-4СК-I /ПАНИ, полученных с использованием  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  в качестве окислителя, при их хранении в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Для оценки влияния природы окислителя на распределение полианилина в структуре композитной мембраны МФ-4СК-I/ПАНИ, полученной методом диффузии раствора окислителя через мембрану, предварительно насыщенную мономером, изготовлена серия композиционных мембран. Известно, что синтез в асимметричных условиях с использованием коиона в качестве окислителя приводит к анизотропному или градиентному распределению ПАНИ в мембране, а поверхность мембраны будет содержать различное количество модификатора. Синтез композитных мембран проводили в течение 0,5, 1 и 2 часов с 0,025 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 0,5 часа с 0,05 М  $\text{FeCl}_3$  в 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . У синтезированных композитных мембран были измерены ИК - спектры поверхностей. Так, спектр исходной мембраны (рис. 3.12а) содержит пики, характерные для перфторированных мембран при  $1210 \text{ см}^{-1}$  и  $1150 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям -  $\text{CF}_2$ -связей и при  $1055 \text{ см}^{-1}$  – колебаниям  $\text{SO}_3^-$  связей [69]. ИК-спектры композитных мембран, полученных с использованием персульфата аммония, также представлены на рисунке 3.12а. В спектрах поверхностей, контактировавших с раствором окислителя в процессе синтеза, присутствуют пики при  $1500 \text{ см}^{-1}$  и  $1575 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебанию

бензольных и хиноидных колец, характерных для ПАНИ [69, 99], в то время как ИК-спектры обратных сторон мембран идентичны спектру исходной мембраны. Увеличение времени контакта мембраны с раствором окислителя с 0,5 до 2 часов вызывает пропорциональный рост пиков поглощения, соответствующих ПАНИ, и свидетельствует о накоплении модификатора в поверхностном слое мембраны. Это подтверждается смещением пика  $-CF_2$ -связей с  $1150\text{ см}^{-1}$  до  $1120\text{ см}^{-1}$  за счет наложения пиков ПАНИ, расположенных в этом диапазоне [116]. Значимое содержание полианилина на обращенной к воде стороне при модифицировании не фиксировалось даже через 2 часа синтеза, а это значит, что ПАНИ не проникал сквозь мембрану.

На рис. 3.12 б представлены ИК-спектры модифицированной поверхности мембраны МФ-4СК-П/ПАНИ (60 мкм), полученные с использованием персульфат аниона в течение 1,5 часов синтеза. Как видно из рисунка, имеет место значительное снижение оптической плотности пиков, соответствующих перфторированной матрице, и одновременное увеличение оптической плотности пиков полианилина. Это подтверждает предположение о том, что образование ПАНИ происходит у поверхности мембран аналогично синтезу ПАНИ на инертной подложке. При использовании коиона  $Fe^{3+}$  в качестве окислителя при синтезе полианилина уже в течение 2 ч происходит проникновение цепей ПАНИ через мембрану, и спектры обеих сторон композита идентичны.



а

б

**Рисунок 3.12** – ИК-НПВО спектры исходной мембраны МФ-4СК, композитов МФ-4СК-І/ПАНИ, полученных с: а – раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в течение 0,5, 1 и 2 ч (модифицированные поверхности); б – с 0,05 М  $\text{FeCl}_3$  в 0,5 М растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 2 ч (модифицированная и немодифицированная поверхности) и композитов МФ-4СК-ІІ/ПАНИ, полученных с использованием  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  в течение 1,5 ч (модифицированная поверхность) [76]

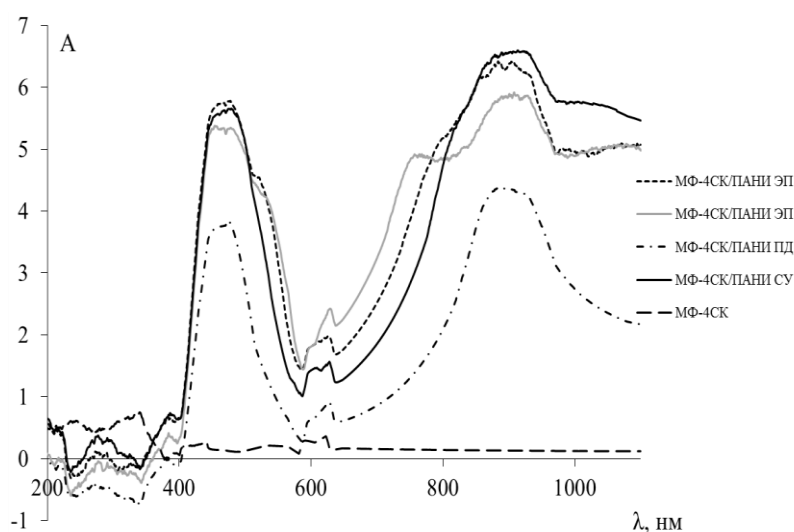
Таким образом, синтез ПАНИ в матрице перфторированной мембраны протекает по-разному в зависимости от природы используемого окислителя. Если окислитель является коионом по отношению к базовой матрице мембраны, то реакция протекает в растворе у ее поверхности аналогично синтезу ПАНИ на инертной подложке [124]. В случае, когда окислитель является противоионом, полимеризация происходит в объеме мембраны МФ-4СК. Эти результаты дают возможность получать композитные мембраны с заданным распределением ПАНИ за счет выбора соответствующего окислителя полимеризации.



### 3.2.3 Влияние различных факторов на характеристики композитов МФ-4СК/ПАНИ

Для исследования влияния условий синтеза ПАНИ в матрице перфторированных мембран на однородность его распределения, при выборе методов модифицирования учитывали наличие концентрационного и электрического полей. Поэтому были использованы следующие методы: в статических условиях, методом последовательной диффузии и в условиях внешнего электрического поля.

Для оценки количества ПАНИ, которое входит в объем мембраны в процессе синтеза были сняты спектры поглощения в видимой и УФ-области, которые представлены на рисунке 3.13. Ввиду высокой оптической плотности полученных образцов композитных мембран измерение спектров последних проводили относительно наименее окрашенного образца МФ-4СК/ПАНИ (толщиной 0,13 мм), полученного в статических условиях, спектр которого в свою очередь снимали относительно исходной мембраны. Образцы находились в набухшей форме, предварительно уравновешенные с раствором серной кислоты. На всех спектрах наблюдаются широкие пики при длинах волн  $\sim 450$  нм и  $>800$  нм, соответствующие переходам полярон- $\pi^*$  и  $\pi$ -полярон, характерные для ПАНИ в форме эмеральдин-соль.



**Рисунок 3.13** – Спектры поглощения композитных мембран в видимой и УФ- области

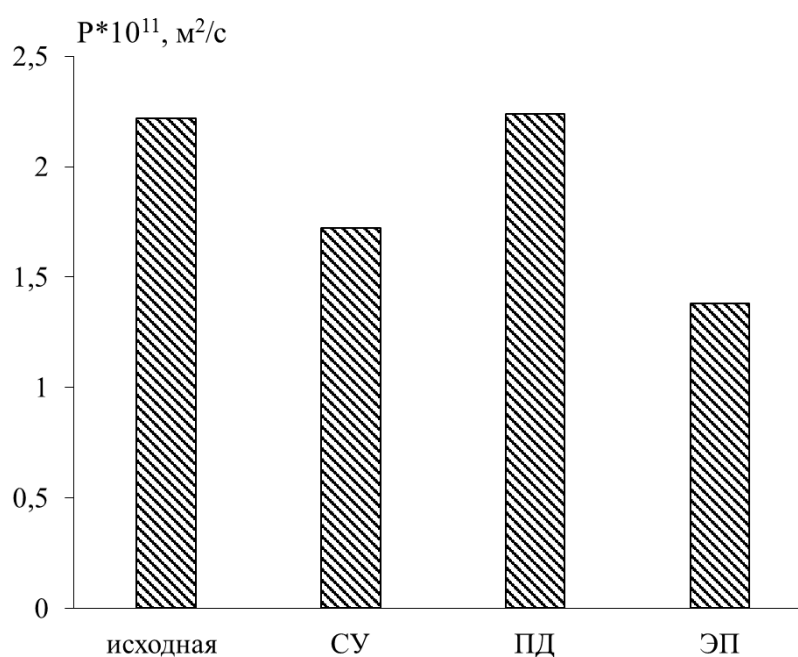
На основании анализа спектральных данных можно сказать, что для образцов, полученных в статических условиях и в условиях внешнего электрического поля оптическая плотность образцов одинакова, что может указывать на одинаковое количество полианилина в образцах. В то же время оптическая плотность образца, полученного методом последовательной диффузии, примерно на 30% ниже, чем для упомянутых выше композитов.

Для оценки однородности распределения модификатора было проведено изучение ИК-спектров поверхностей исходной и композитных мембран. По данным ИК-спектроскопии, обе поверхности образца исходной мембраны МФ-4СК идентичны и на них присутствуют пики, типично наблюдаемые для перфторированных мембран. В то же время в композитных мембранах появляются пики при  $1500\text{ см}^{-1}$  и  $1581\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям бензольных и хиноидных колец. Кроме того, появляется пик при  $1017\text{ см}^{-1}$ , соответствующий колебаниям сульфат-анионов – противоионов по отношению к протонированному полианилину, а также повышается интенсивность пиков при  $1620\text{ см}^{-1}$ , отвечающих деформационным колебаниям молекул воды, что указывает на увеличение числа зарядов на поверхности мембраны [69, 99].

Как и следовало ожидать для образца, полученного в статических условиях, заметных различий в спектрах поверхностей не наблюдается. В то же время образец, полученный методом последовательной диффузии характеризуется существенным отличием сторон. Так сторона, обращенная к воде в процессе синтеза, практически идентична поверхности исходной мембраны, в то время как для стороны, обращенной к растворам, появляются пики, характерные для полианилина в форме эмералдина. Для образца, полученного в условиях внешнего электрического поля, спектры поверхностей, отличаются незначительно.

Так как основным требованием к мембране для низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента является высокая протонная проводимость, электротранспортные свойства исходной и композитных

мембран исследовали в  $H^+$ -форме. На рисунке 3.14 видно, что диффузионная проницаемость композитов ниже на 15-30% по сравнению с исходной мембраной, причем это снижение сильнее для образца, полученного в условиях внешнего электрического поля. Полученные композиты с пониженной диффузионной проницаемостью являются перспективными для использования в топливном элементе с целью предотвращения возможного кроссовера газов.

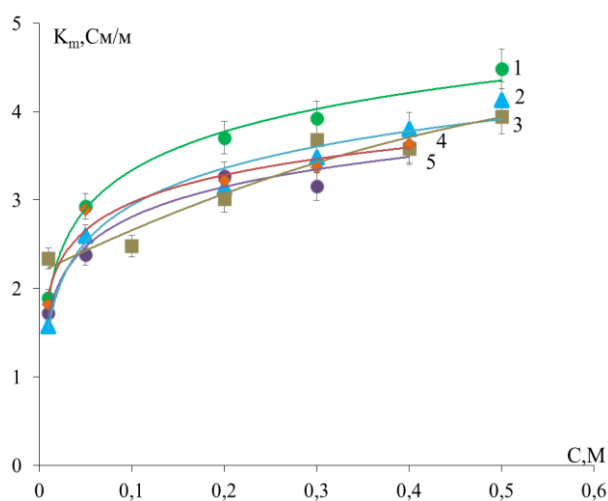


**Рисунок 3.14** – Диффузионная проницаемость исходной и композитных мембран

Было выполнено измерение концентрационных зависимостей электропроводности мембран, результаты которых представлены на рисунке 3.15. Исследование показало, что все композиты имеют электропроводность, сопоставимую с таковой для исходной мембраны. Измерение электросопротивления образцов мембран, отмытых дистиллированной водой (рис. 3.16), показало, что независимо от выбранного метода модифицирования, электропроводность композитов выше, чем исходной мембраны на 25-30 %.

Поскольку вклад проводимости раствора в общую проводимость мембраны в этом случае отсутствует, то вероятно такое возрастание указывает на вклад протонной проводимости полианилина в суммарную проводимость

композиата и является положительным свойством для полиэлектролита, который работает в условиях отсутствия фонового электролита в составе МЭБ топливного элемента.



1-МФ-4СК,

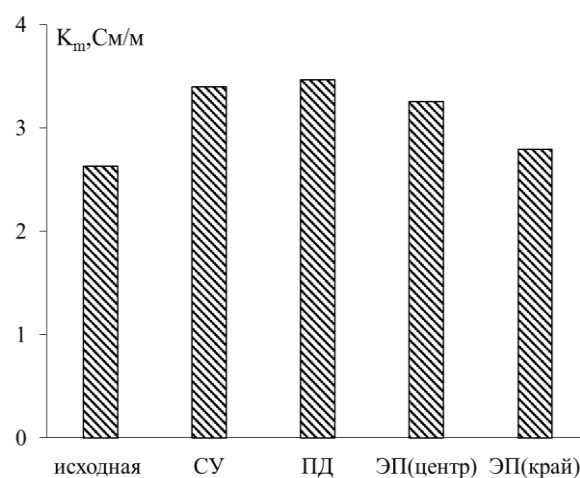
2-МФ-4СК/ПАНИ ПД,

3-МФ-4СК/ПАНИ ЭП край,

4-МФ-4СК/ПАНИ СУ,

5- МФ-4СК/ПАНИ ЭП центр

**Рисунок 3.15** – Концентрационные зависимости электропроводности исходной и композитных мембран в растворе  $H_2SO_4$



**Рисунок 3.16** – Данные по электропроводности образцов, отмытых дистиллированной водой

Согласно основным требованиям, предъявляемым к полимерным электролитам в НТЭ, протонообменная мембрана должна обладать следующими свойствами: высокая протонная проводимость, в том числе в условиях пониженной влажности и повышенной температуры, а также пониженная газопроницаемость. Снижение диффузионной проницаемости косвенно указывает на снижение газопроницаемости мембраны и должно привести к подавлению кроссовера через мембрану.

Таким образом, наиболее перспективным для применения в качестве полимерного электролита в НТЭ является, композит, полученный в условиях внешнего электрического поля.

### **3.3 Влияние предварительного модифицирования мембран полианилином на характеристики мембран, содержащих платину**

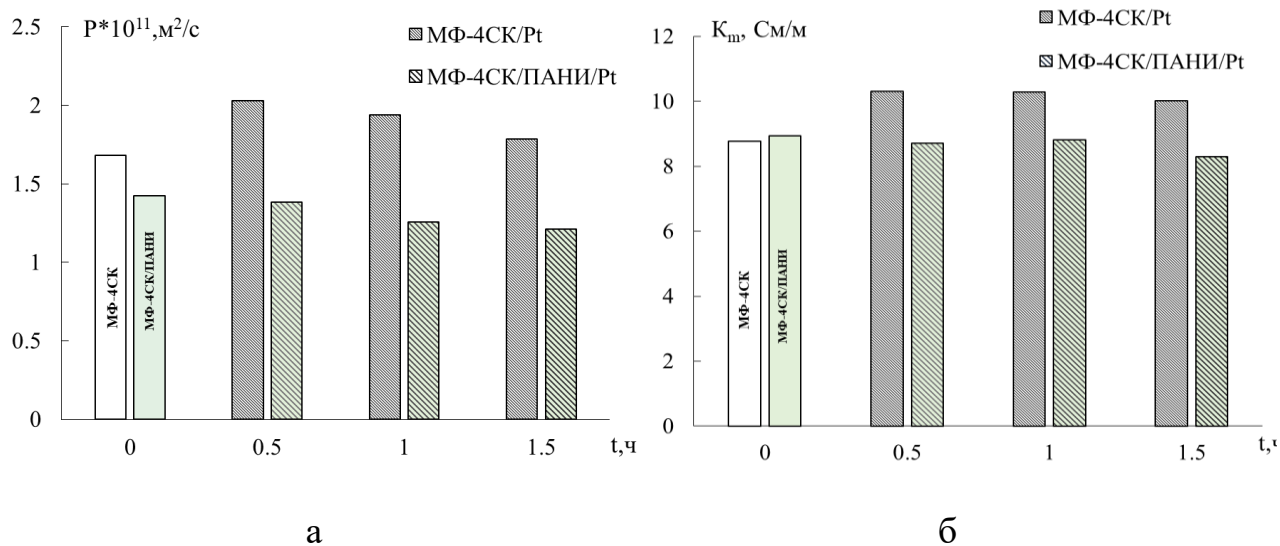
#### **3.3.1 Электротранспортные характеристики мембран МФ-4СК/Pt и МФ - 4СК/ПАНИ/Pt**

Для исследования электротранспортных свойств были взяты две серии образцов приготовленных в одинаковых условиях, в которых платиновая дисперсия формировалась только со стороны, контактировавшей с раствором гексахлорплатиновой кислоты. Время осаждения платины варьировали от 0,5 до 1,5 ч. Взяты две серии образцов с целью подбора оптимальных условий синтеза для применения в низкотемпературном топливном элементе. В этих образцах платиновая дисперсия наносилась на чистую МФ-4СК и мембрану, предварительно модифицированную полианилином в условиях внешнего электрического поля. Во второй серии образцов полианилин служил в качестве носителя платиновой дисперсии

Измерение электротранспортных характеристик образцов в 0,5М растворе  $H_2SO_4$  проводили на всех этапах модифицирования для выявления влияния каждого модификатора на свойства полученного композита. По результатам исследования диффузионной проницаемости (рис. 3.17а) обнаружено, что модифицирование платиной приводит к незначительному ее повышению по сравнению с исходной мембраной, которое снижается при увеличении продолжительности синтеза, что может быть связано с расклиниванием кластерной области мембраны частицами металла. В то же время в случае нанесения платиновой дисперсии на мембрану, предварительно модифицированную полианилином, эффект расклинивания не наблюдается, и диффузионная проницаемость композитов, содержащих оба модификатора,

сохраняет значения такие же как для мембраны, модифицированной только ПАНИ, то есть на 20 % ниже, чем для исходной мембраны.

Исследование электропроводности образцов (рис. 3.17б) показало, что проводимость образцов после модифицирования сохраняет значения близкие к проводимости исходной мембраны.



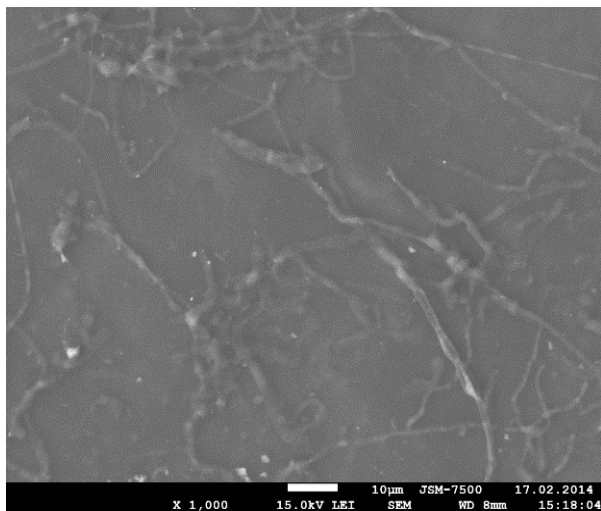
**Рисунок 3.17** – Зависимость диффузионной проницаемости (а) и электропроводности (б) мембран в 0,5М растворе  $H_2SO_4$  от времени модифицирования платиной

### 3.3.2 Морфология платиновой дисперсии на поверхности мембраны МФ-4СК

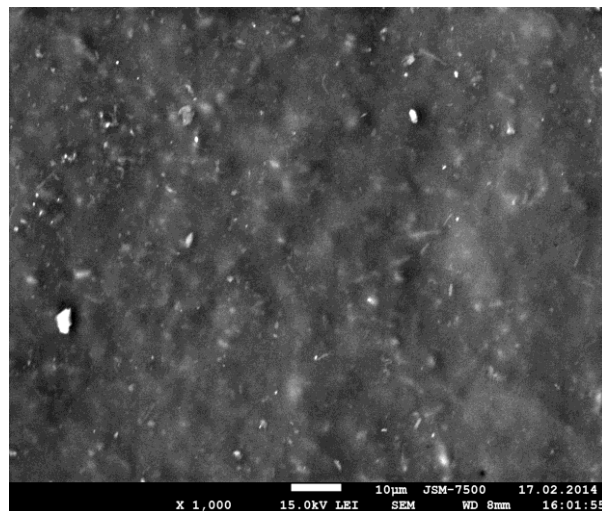
Для оценки однородности распределения платиновой дисперсии на поверхности мембран, полученных с использованием этиленгликоля и без него, были изучены оптические изображения поверхностей, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM – 7500 (ЦКП «Диагностика структуры и свойств наноматериалов»).

На рисунке 3.18 представлены оптические изображения поверхностей исходной и композитных мембран, полученных при различном времени синтеза без использования этиленгликоля. В выбранных условиях модифицирования происходит осаждение платины на поверхности мембраны, и сторона,

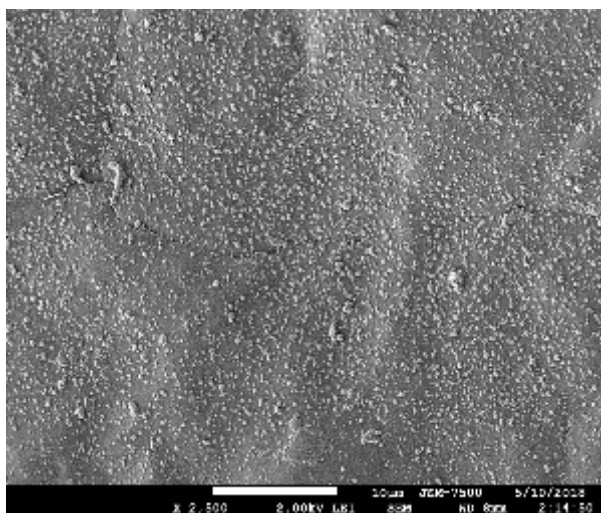
контактировавшая с раствором восстановителя в процессе синтеза идентична поверхности исходной мембраны.



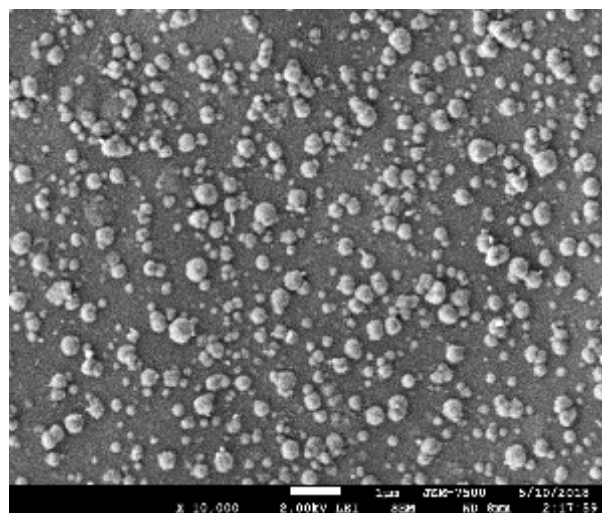
МФ-4СК



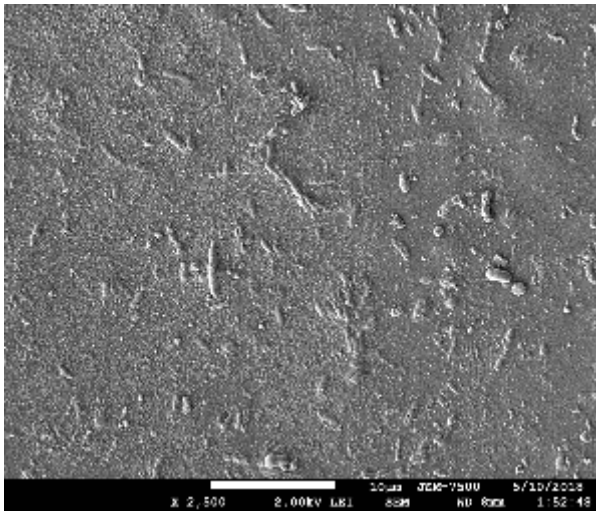
МФ-4СК/Рt немодифицированная  
сторона



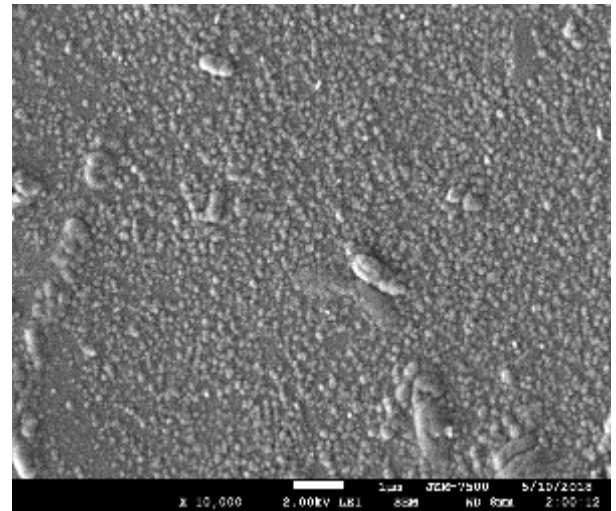
МФ-4СК/Рt - 0,5 ч



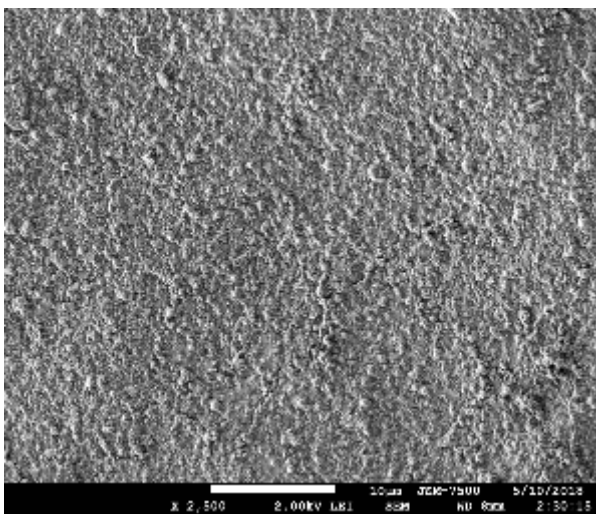
МФ-4СК/Рt - 0,5 ч



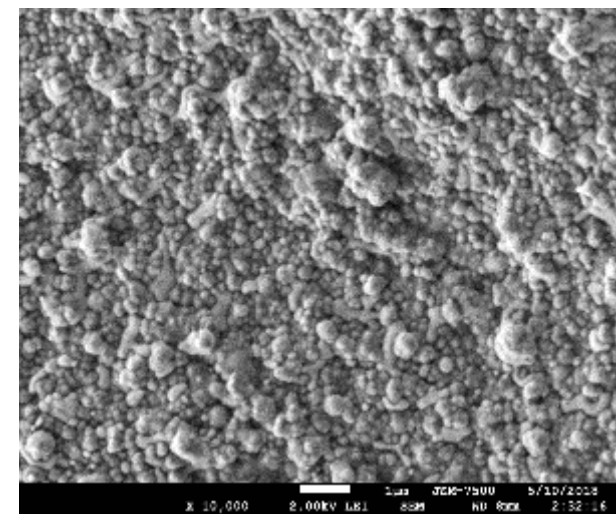
МФ-4СК/Pt - 1 ч



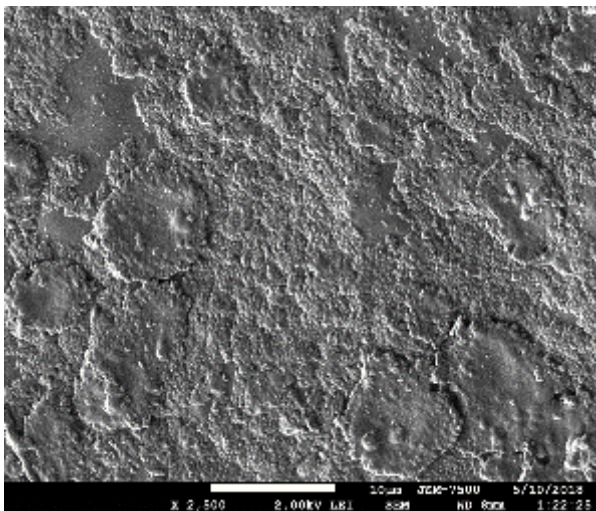
МФ-4СК/Pt - 1 ч



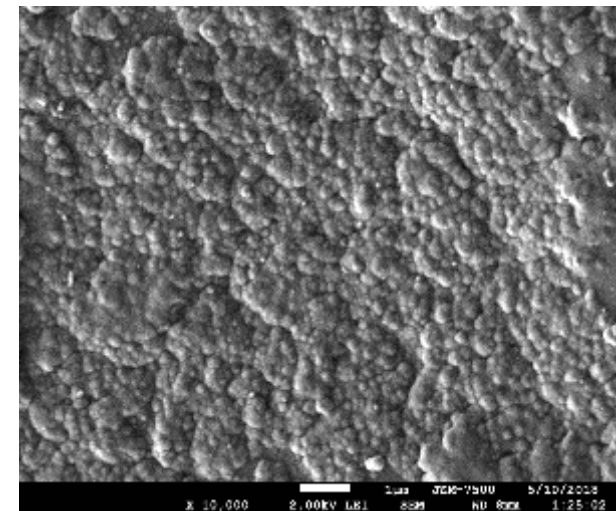
МФ-4СК/Pt - 1 ч (pH=12)



МФ-4СК/Pt - 1 ч (pH=12)



МФ-4СК/Pt - 1,5 ч



МФ-4СК/Pt - 1,5 ч

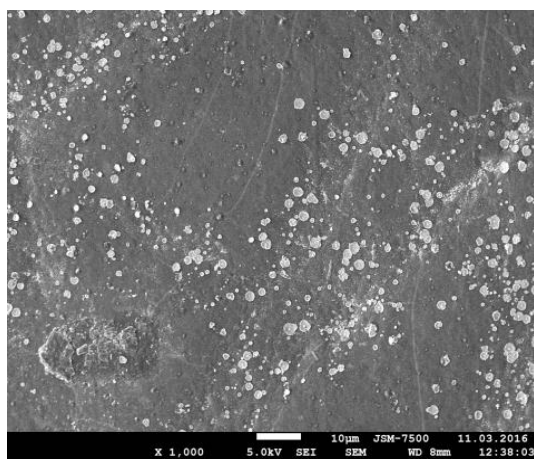
**Рисунок 3.18** – Оптические изображения поверхностей исходной и композитных мембран МФ-4СК/Pt



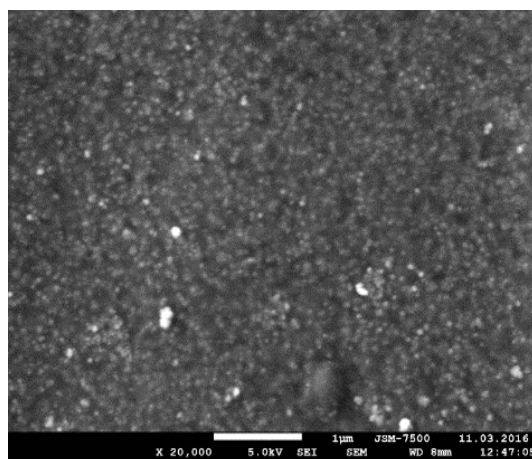
В тоже время для поверхности, обращенной к раствору гексахлорплатиновой кислоты, образуется покрытие металлической платины, плотность которого зависит от условий осаждения. Видно, что в образце МФ-4СК/Pt, полученном в течение 30 минут на поверхности мембраны наблюдаются как отдельные сферические частицы, так и небольшие их агломераты. При увеличении длительности синтеза до 1 часа количество платины на поверхности растет, характер распределения платины на поверхности становится однородным, и также наблюдаются отдельные частицы размером 60-150 нм. При доведении рН раствора до 12 при том же времени синтеза образуется однородное плотное покрытие с металлический блеском, которое не наблюдалось для других образцов. При увеличении времени синтеза до 1,5 часов поверхность мембраны имеет сплошное покрытие, образованное крупными агломератами.

При нанесении платиновой дисперсии на мембрану, предварительно модифицированную анионообменником – полианилином (рис. 3.19), характер распределения металла изменяется и носит островную структуру. Размер частиц также составляет порядка 100 нм, однако при продолжительности синтеза до 1 ч на поверхности мембраны наблюдается наличие преимущественно отдельных частиц платины.

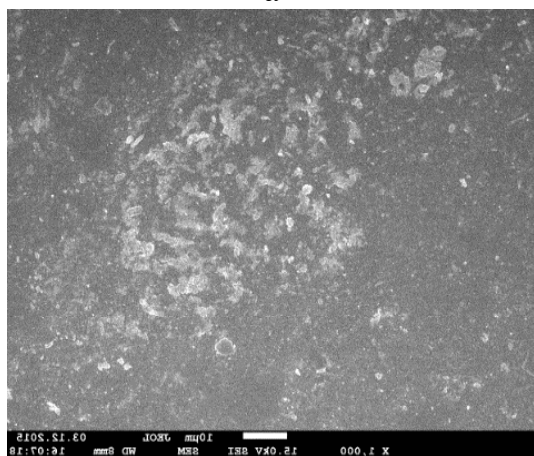
Описанные наблюдения подтверждаются результатами элементного анализа, выполненного энергодисперсионным методом. На рисунке 3.20 представлена зависимость содержания платины от времени контакта с рабочими растворами. Как видно из рисунка, для образцов, модифицированных платиной, эта зависимость носит практически линейный характер и изменяется от 25 до 50%. В то время как для образцов, предварительно модифицированных полианилином, зависимость отличается от линейной и содержание платины в этих образцах значительно ниже и составляет 1,2, 2,2 и 19,9 % при продолжительности синтеза 0,5, 1 и 1,5 часа соответственно (табл. 3.2). Это связано с тем, что при переносе боргидрида



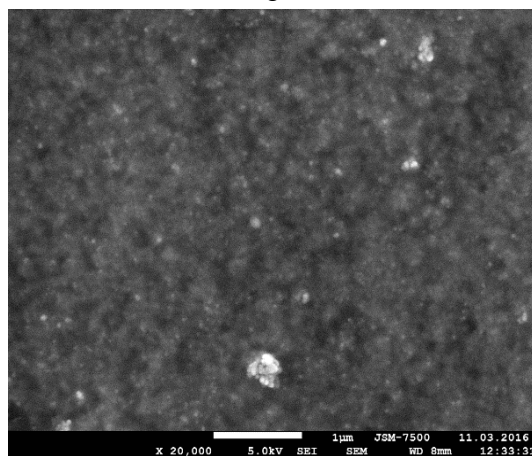
а



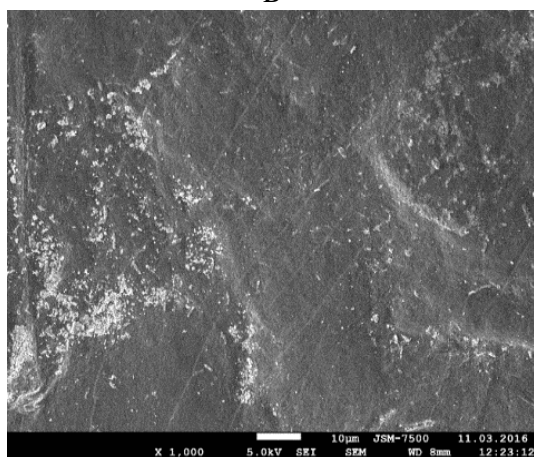
б



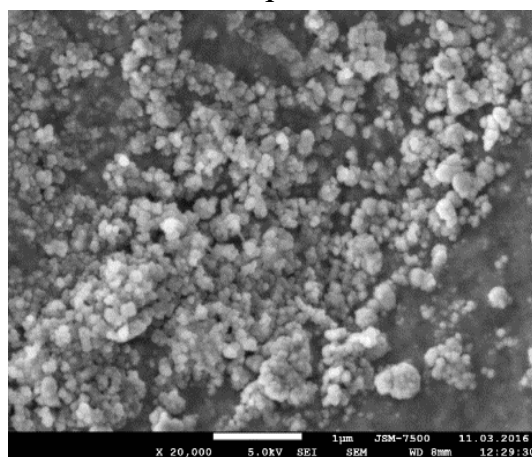
в



г



д

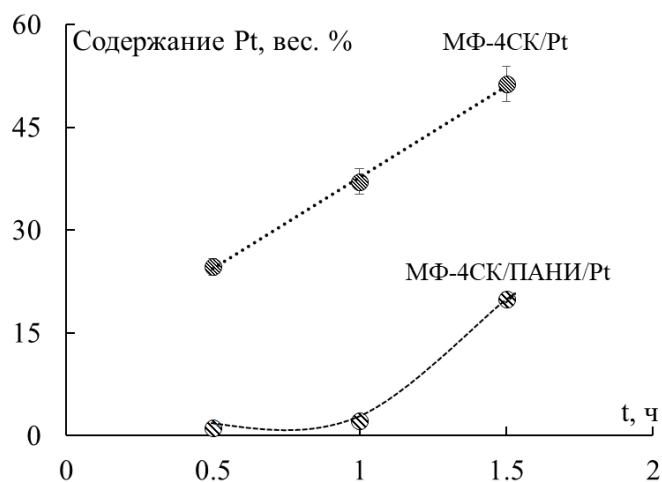


е

а, б – МФ-4СК/ПАНИ/Pt-0,5; в, г – МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1; д, е – МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1,5; а, в, д – кратность увеличения 1 000; б, г, е – кратность увеличения 20 000.

**Рисунок 3.19** – Оптические изображения поверхностей композитных мембран МФ-4СК/ПАНИ/Pt

натрия через мембрану происходит восстановление полианилина до формы лейкоэмеральдина.



**Рисунок 3.20** – Содержание платины (вес. %) от времени контакта с рабочими растворами

Таким образом, обнаружено, что нанесение платиновой дисперсии на поверхность мембраны, предварительно модифицированной полианилином, приводит к уменьшению количества платины на поверхности мембраны по сравнению с нанесением платины непосредственно на поверхность мембраны МФ-4СК.

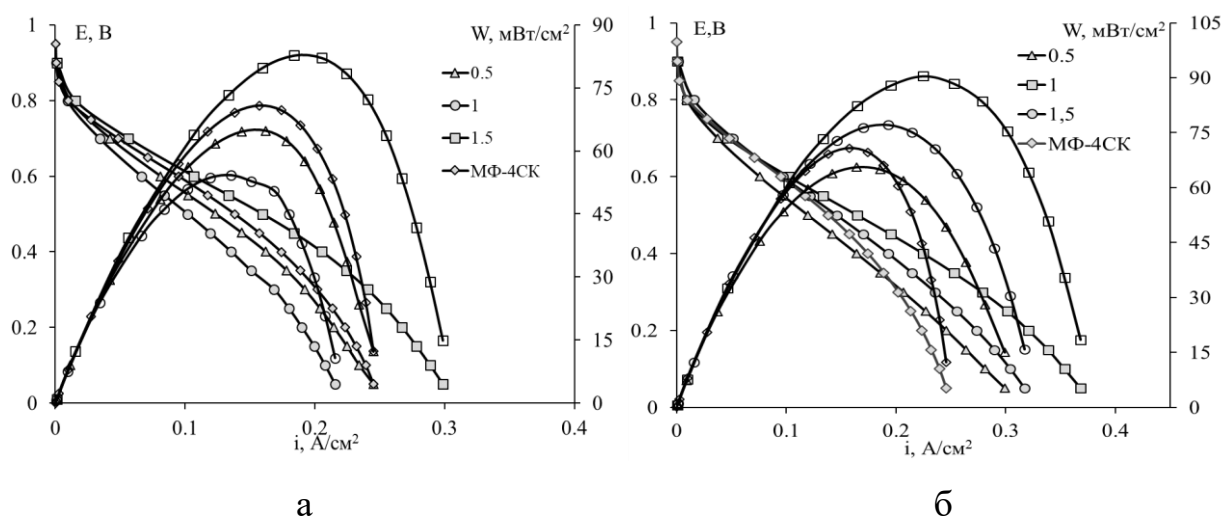
Таблица 3.2 – Содержание различных химических элементов (весовые %) на поверхности композитных мембран

Элемент	МФ-4СК	МФ4СК/Pt-0,5		МФ4СК/Pt-1		МФ4СК/Pt-1,5	
	исходная	мод.	немод.	мод.	немод.	мод.	немод.
<b>C</b>	34±6	8,2 ± 0,8	16,6 ± 0,2	8,8 ± 0,3	19,8 ± 1,7	7,2 ± 1,1	17,6 ± 1,4
<b>O</b>	-	4,7 ± 0,4	7,7 ± 0,6	6,5 ± 0,1	7,1 ± 0,6	3,6 ± 0,2	7,6 ± 0,2
<b>F</b>	64±7	37,2 ± 5,6	73,5 ± 0,6	45,7 ± 1,7	71,2 ± 1,0	20,7 ± 3,8	72,6 ± 0,9
<b>S</b>	2±0,6	1,4 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,9 ± 0,3	1,9 ± 0,3	1,2 ± 0,1	2,3 ± 0,6
<b>Pt</b>	-	24,7 ± 1,7	-	37,1±2,6	-	51,4 ± 4,2	-

Элемент	МФ-4СК/ПАНИ/Pt-0,5	МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1	МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1,5
	мод.	мод.	мод.
<b>C</b>	18,4±0,3	17,1±0,6	14,5±1,0
<b>O</b>	14,8±0,3	13,7±1,1	13,4±0,2
<b>F</b>	65,6±0,3	61,9±2,3	52,1±3,6
<b>Pt</b>	1,2±0,1	2,2±0,4	19,9±4,3
<b>S</b>	-	2,9±0,1	-

### 3.3.3 Испытание композитных мембран МФ-4СК/Pt и МФ-4СК/ПАНИ/Pt в водородном топливном элементе

Было выполнено исследование вольтамперных и мощностных характеристик МЭБ с исходной и композитными мембранами, результаты которого представлены на рисунке 3.21. Из рисунка 3.21а видно, что практически во всех случаях в результате модифицирования исходной мембраны наблюдается снижение удельной мощности ТЭ на 10-20%. Это вероятно, связано с ограничением переноса протона с мембраны на катализатор. Исключение составляет МЭБ с мембраной, полученной в течение 1,5 ч синтеза, удельная мощность которого выше, чем для исходной мембраны.

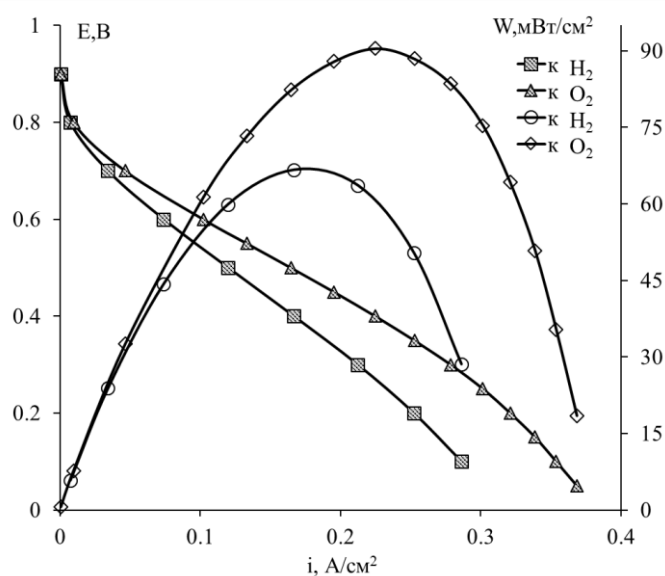


**Рисунок 3.21** – Вольтамперные и мощностные характеристики исходной и композитных мембран МФ-4СК/Pt (а), МФ-4СК/ПАНИ/Pt (б)

В то же время для МЭБ с мембранами, модифицированными как платиной, так и полианилином (рис. 3.21б) обнаружено существенное повышение удельной мощности по сравнению с исходной мембраной, и образец полученный в течение 1 ч, имеет удельную мощность 90 мВт/см<sup>2</sup>.

Таким образом, для образцов, модифицированных платиной, необходимо значительное содержание металла на поверхности мембраны для повышения эффективности топливного элемента, в то время как в присутствии полианилина это количество значительно ниже.

Известно, что электроокисление водорода на платиновом катализаторе является быстрой реакцией. Лимитирующей стадией реакции, протекающей в водородно-воздушном топливном элементе, является РВК. Поэтому измерение вольтамперных и мощностных характеристик проводили при различной ориентации потоков газов к платинированной поверхности образца. На рисунке 3.22 приведены вольтамперные и мощностные кривые для образца МФ-4СК/ПАНИ/Pt при различной ориентации платинированной поверхности к потокам газов.



**Рисунок 3.22** – Поведение композитных мембран МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1 при различной ориентации платиновой поверхности образца к подаваемым газам

Из рисунка 3.22 видно, что для образца МФ-4СК/ПАНИ/Pt-1, в случае, когда немодифицированная сторона обращена к окислителю, максимальная удельная мощность сохраняется на уровне исходной мембраны (67 мВт/см<sup>2</sup>), а при обратной ориентации она выше на 26%, что указывает на повышение эффективности катализа РВК.

Таким образом, обнаружено возрастание удельной мощности топливного элемента благодаря каталитической активности слоя платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности протон-проводящей мембраны, в РВК.

## **4 ДЕГРАДАЦИЯ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ В РЕЗУЛЬТАТЕ ЕЕ РАБОТЫ В ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ**

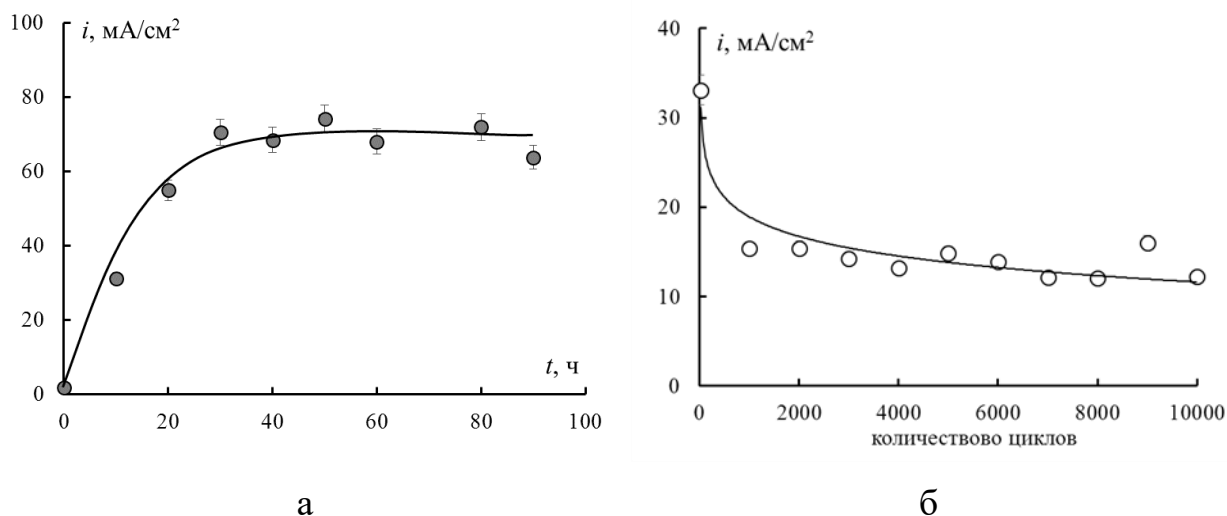
### **4.1 Изучение степени деградации мембраны МФ-4СК на разных стадиях эксплуатации в водородном топливном элементе с коммерческим катализатором**

Как известно, основными причинами снижения характеристик водородных ТЭ являются изменение свойств катализатора, а также ухудшение свойств полимерного электролита, входящего как в состав активных слоев, так и самой полимерной протонпроводящей мембраны. Протекающие в мембране деградационные процессы можно разделить на две группы: разрушение самого полимера и появление примесей, снижающих транспортные характеристики мембраны. Основными процессами, влияющими на изменение свойств мембраны может являться: термическое и механическое воздействие в процессе изготовления МЭБ, а также ресурсные испытания МЭБ в жестких условиях. Более подробно причины деградации полимерного электролита описаны в разделе 1.5.2. Поэтому выявление основных стадий, оказывающих наиболее негативное воздействие на полимерный электролит, требует детального изучения.

#### **4.1.1 Ресурсные испытания мембранно-электродного блока с мембраной МФ-4СК**

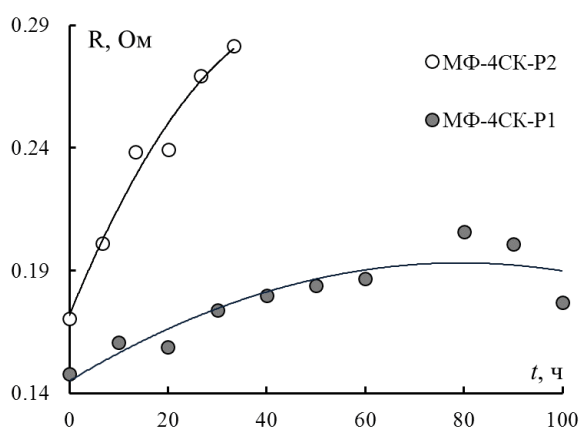
Результаты ресурсных испытаний МЭБ в мягких условиях тестирования (режим 1), позволяющих частично регенерировать мембрану после стадии прессования, и более жестких (режим 2), эквивалентным длительным ресурсным испытаниям, представлены на рис. 4.1а,б. Для режима 2 представлена плотность тока при наложенной разности потенциалов 0,6 В. Как видно из рис. 4.1а, в режиме тестирования 1 наблюдается увеличение плотности тока в процессе работы МЭБ до величины 70 мА/см<sup>2</sup>. В то же время

при работе МЭБ в режиме 2 плотность тока существенно снижается уже после 1000 циклов и при дальнейшей работе остается практически постоянной.



**Рисунок 4.1** – Изменение плотности тока в процессе тестирования МЭБ в режимах 1 (а) и 2 (б)

Результаты измерения сопротивления МЭБ в процессе тестирования в различных условиях представлены на рис. 4.2 с учетом реального времени проведения эксперимента в режиме стресс-тестирования. Как видно из рисунка, сопротивление МЭБ существенно выше при его работе в потенциодинамическом режиме по сравнению с потенциостатическим режимом.



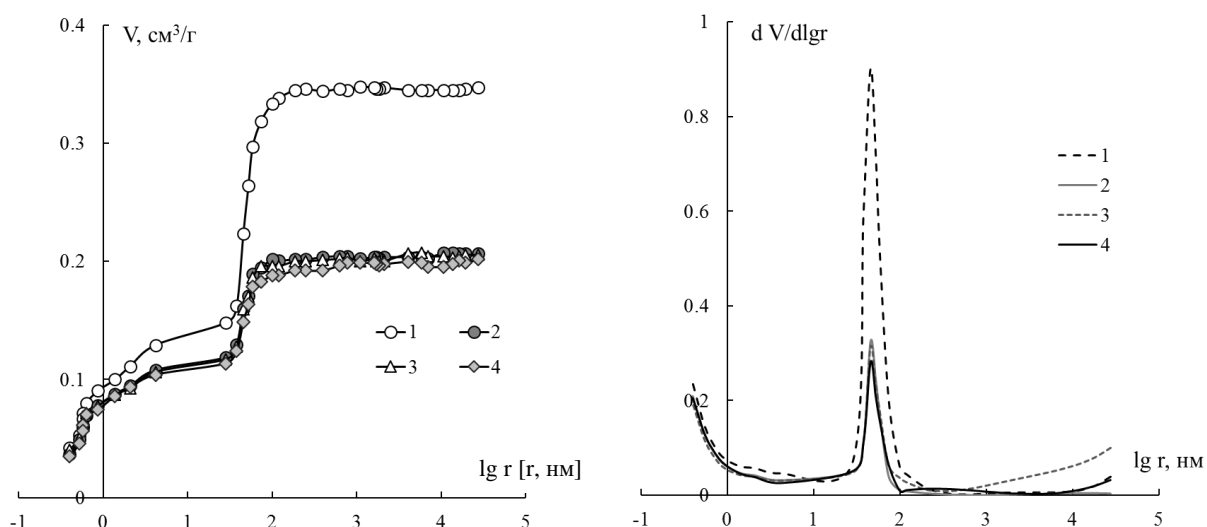
**Рисунок 4.2** – Зависимость сопротивления мембраны от времени испытаний в режимах 1 и 2



#### 4.1.2 Физико-химические и структурные свойства мембран на разных стадиях изготовления и эксплуатации МЭБ

Физико-химические характеристики мембраны определялись на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ. В таблице 4.1 представлены значения толщины четырех образцов исходной мембраны МФ-4СК в набухшем состоянии ( $l_0$ ). Несмотря на то, что образцы были вырезаны из одного листа, их толщина варьируется от 0,20 до 0,23 мм. Толщина мембраны после ее использования в МЭБ ( $l_1$ ) в набухшем состоянии также представлена в таблице 4.1. Как видно из таблицы, термическое и механическое воздействие на мембрану в процессе прессования при изготовлении МЭБ приводит к уменьшению толщины мембраны примерно на 10 %. При дальнейшей эксплуатации мембраны в составе МЭБ ее толщина практически не изменяется. В то же время на обменную емкость мембраны стадия прессования МЭБ влияния не оказывает (табл. 4.1). Снижение обменной емкости на 8 % отмечено для мембраны МФ-4СК-Р2 после эксплуатации ее в жестких условиях стресс-тестирования. Причиной этого может быть отщепление части функциональных  $SO_3$ -групп пероксо-соединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода.

На рисунке 4.3 для всех исследованных образцов мембраны представлены кривые распределения воды по эффективным радиусам пор, рассчитанные из них структурные характеристики приведены в таблице 4.1. Как видно из приведенных результатов, наиболее существенные изменения в структуре мембраны МФ-4СК происходят в процессе прессования при изготовлении МЭБ. Оказываемое при этом термическое и механическое воздействие на мембрану приводит к снижению общего объема пор на 28%. В результате этого удельное влагосодержание мембраны снижается также на 28 %.



б

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

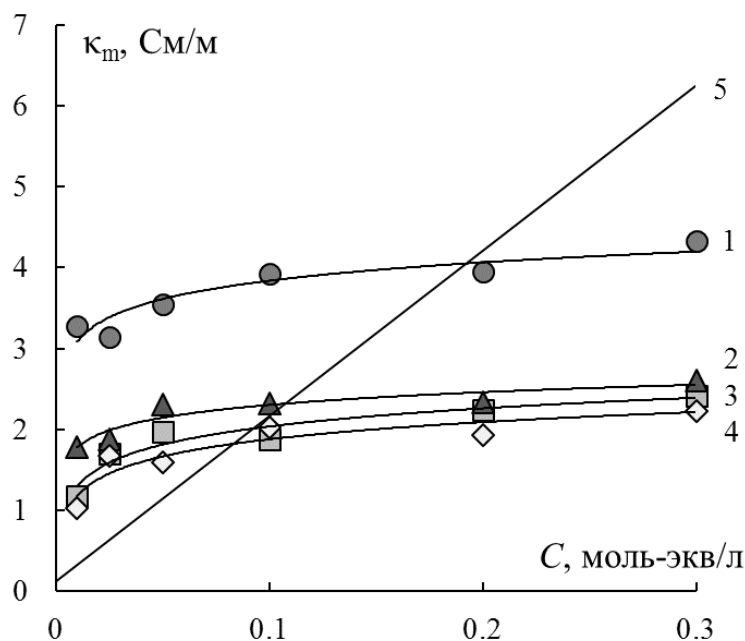
**Рисунок 4.3** – Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по радиусам пор

Происходящее при этом уменьшение площади внутренней удельной поверхности сопровождается закономерным уменьшением расстояния между функциональными группами и увеличением плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела. Дальнейшего изменения структурных характеристик мембраны в процессе ее работы в ТЭ практически уже не происходит.

Таблица 4.1 – Физико-химические и структурные характеристики мембраны МФ-4СК на различных этапах ее работы в топливном элементе

№	Мембрана	$l_0$ , мм	$l_1$ , мм	Q, ммоль/г <sub>сух</sub>	$V_0$ , см <sup>3</sup> /г	n, моль H <sub>2</sub> O/мольSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	S, м <sup>2</sup> /г	L, нм	q, Кл/м <sup>2</sup>
1	МФ-4СК	0,235±0,003	0,235±0,003	0,87	0,36	23,0	236	0,65	0,38
2	МФ-4СК-П	0,204±0,007	0,183±0,006	0,86	0,26	16,8	195	0,61	0,43
3	МФ-4СК-Р1	0,211±0,007	0,202±0,004	0,87	0,24	15,3	198	0,61	0,42
4	МФ-4СК-Р2	0,207±0,006	0,182±0,004	0,80	0,24	16,7	188	0,63	0,41

На рисунке 4.4 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Анализ полученных зависимостей показал, что электропроводность всех образцов снижается 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.



1 - МФ-4СК, 2 - МФ-4СК-Р1, 3 - МФ-4СК-П, 4 - МФ-4СК-Р2,  
5 - раствор  $H_2SO_4$

**Рисунок 4.4** – Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов мембран в растворе серной кислоты

На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели ионообменной мембраны. Согласно указанной модели [14], структура ионообменной мембраны рассматривается как двухфазная проводящая система, содержащая гелевую фазу и фазу межгелевого раствора. В гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменной мембраны за исключением равновесного

раствора, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных электронейтральным раствором, ток переносят как катионы, так и анионы. Электропроводность такой системы описывается уравнением [134]:

$$k_m = k_{iso}^{f_1} k_{sol}^{1-f_1}, \quad (9)$$

где  $f_1$  – объемная доля геля, содержащего полимерные цепи, гидратированные фиксированные ионы и противоионы;  $f_2$  – объемная доля свободного раствора,  $f_1 + f_2 = 1$ ;  $k_{iso}$  и  $k_{sol}$  – электропроводность гелевой фазы и межгелевого раствора, соответственно. Обработка концентрационных зависимостей в координатах  $\lg k_m = f(\lg k_{sol})$  позволяет оценить значения указанных параметров. Рассчитанные значения транспортно-структурных параметров представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Транспортно-структурные параметры, рассчитанные в рамках микрогетерогенной модели проводимости

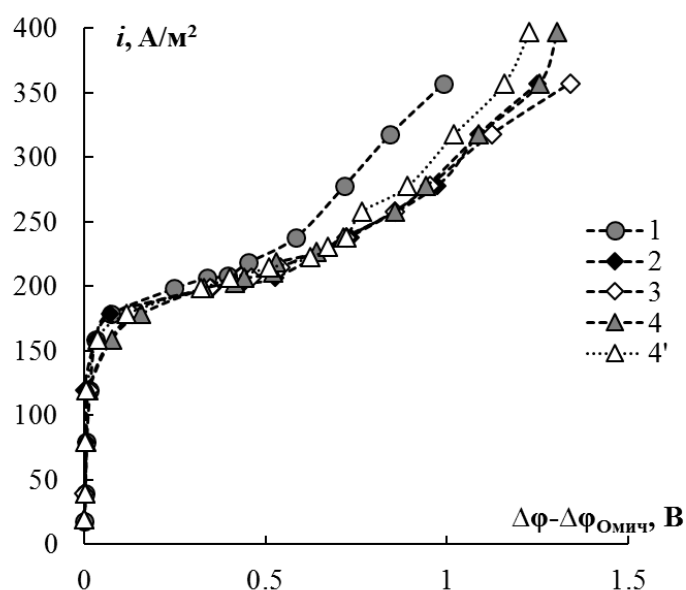
№	Мембрана	$f_1$	$f_2$	$k_{iso}$ , См/м
1	МФ-4СК	0,87	0,13	4,08
2	МФ-4СК-П	0,86	0,14	2,00
3	МФ-4СК-Р1	0,88	0,12	2,29
4	МФ-4СК-Р2	0,87	0,13	1,83

Как видно из таблицы, электропроводность гелевой фазы мембраны уменьшается примерно в 2 раза уже после прессования. Указанное снижение  $k_{iso}$  обусловлено снижением влагосодержания образцов, в том числе гидратной емкости гелевой фазы, и, как следствие, уменьшением подвижности противоионов в геле. Наиболее существенное уменьшение проводимости геля наблюдается для образца МФ-4СК-Р2, и может быть обусловлено его более низкой обменной емкостью по сравнению с другими образцами. Несмотря на это, объемные доли проводящих фаз изменяются пропорционально и соотношение между ними остается постоянным. Это позволяет сделать вывод о равномерном сжатии мембраны в процессе прессования. Ранее авторами

[163] при исследовании широкого круга мембран различных структурных типов отмечался аналогичный эффект неизменности значений параметров  $f_1$  и  $f_2$  с увеличением концентрации раствора несмотря на уменьшение влагосодержания мембран.

#### 4.1.3 Поляризационное поведение мембраны МФ-4СК до и после ресурсных испытаний

На рисунке 4.5 представлены приведенные ВАХ мембран за вычетом омического участка, измеренные в 0,05 моль-экв/л растворе серной кислоты.



1 - МФ-4СК, 2 - МФ-4СК-П, 3 - МФ-4СК-Р1, 4, 4' - МФ-4СК-Р2 (к потоку противоионов обращена поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом (4) и анодом (4'))

**Рисунок 4.5** – Вольтамперные характеристики образцов мембран

Наиболее существенные эффекты наблюдаются в изменении величины ( $i_{\text{lim}}$ ) и протяженности плато ( $\Delta$ ) предельного тока, значения которых представлены в таблице 4.3. Можно видеть, что для мембран, которые подвергались термическому и механическому воздействию в процессе прессования, наблюдается увеличение протяженности плато предельного тока

примерно на 50 %. Аналогичный эффект отмечался рядом авторов при изучении влияния масштабов геометрической неоднородности поверхности на параметры вольтамперной характеристики ионообменной мембраны [10].

Таблица 4.3 – Параметры вольтамперных кривых

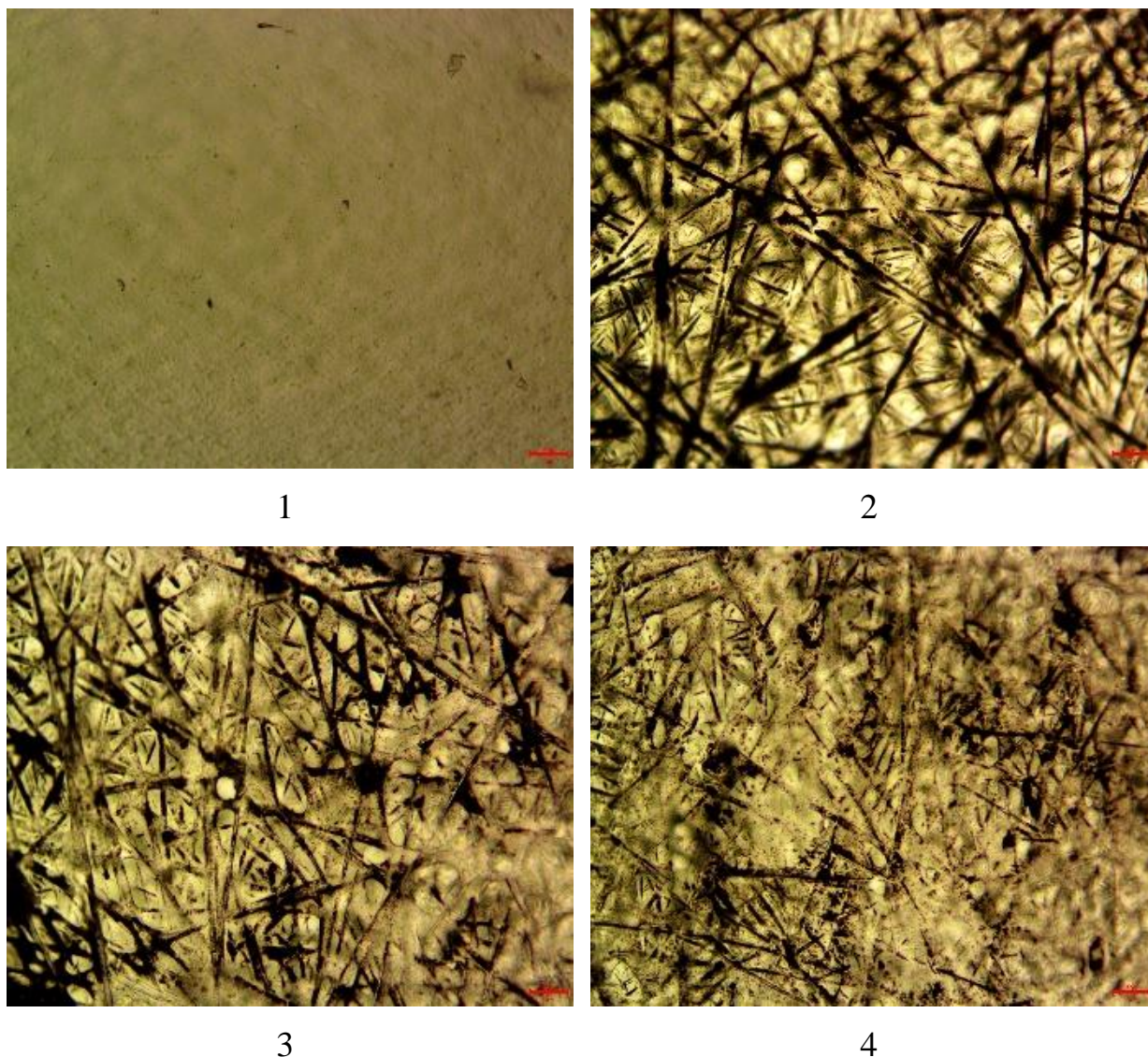
№	Мембрана	$i_{lim}, A/m^2$	$\Delta, B$
1	МФ-4СК	179	0,60
2	МФ-4СК-П	174	0,92
3	МФ-4СК-Р <sub>1</sub>	170	0,93
4 ориентация к катоду	МФ-4СК-Р <sub>2</sub>	164	1,21
4 ориентация к аноду		177	0,90

Анализ оптических изображений поверхности исследованных образцов, представленных на рисунке 4.6, показывает возникновение геометрических неоднородностей на поверхности мембраны после прессования, рисунок которых повторяет плетение волокон углеродной бумаги. Это является причиной задержки в наступлении сверхпредельного состояния в электромембранной системе. Однако необходимо отметить, что появление неоднородностей такого масштаба не оказывает влияние на величину предельного тока (табл. 4.3).

Для получения изображений поверхностей мембран в набухшем состоянии использован оптический микроскоп Альтами БИО 2 с 10-кратным увеличением, снабженный цифровой окулярной USB-камерой.

Для образца МФ-4СК-Р<sub>2</sub> обнаружена асимметрия вольтамперной характеристики, которая не наблюдалась для остальных образцов. В случае, когда поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом, встречает поток противоионов, плотность предельного тока ниже, а плато предельного тока более протяженное по сравнению с обратной ориентацией образца. Причиной наблюдаемого эффекта более позднего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние может являться частичное разрушение структуры поверхности за счет появления перекисных соединений на катоде и снижение обменной емкости в приповерхностном слое, которое в случае

кластерных перфторированных мембран приводит к усилению электрической неоднородности их поверхности [88].



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

**Рисунок 4.6** – Оптические изображения поверхности исследованных мембран

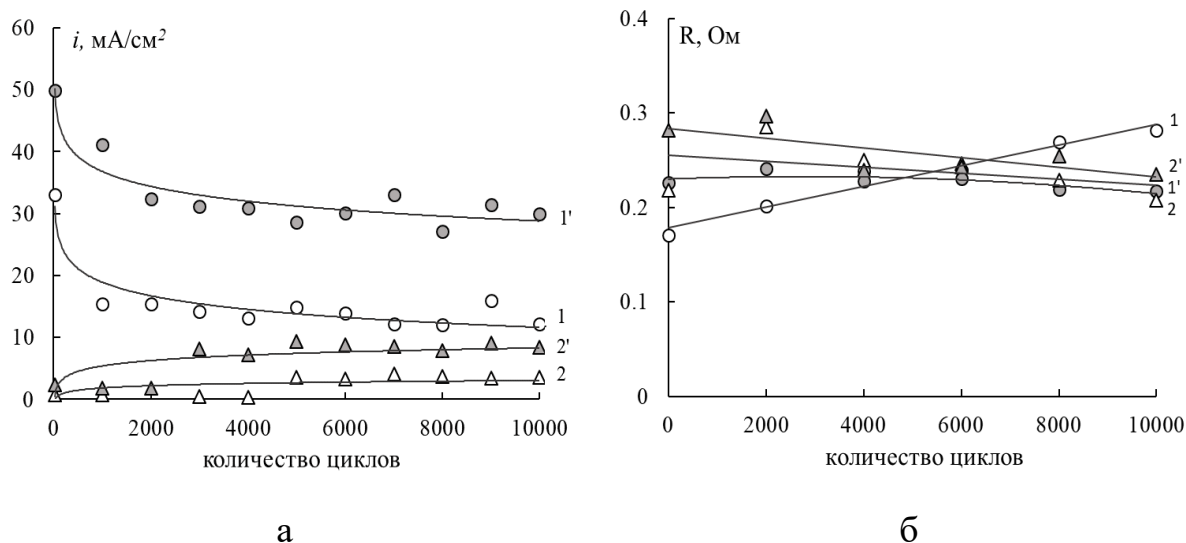
Изучение ИК-спектров и СЭМ изображений поверхности мембран оказалось неинформативным и не выявило существенных отличий между исходной мембраной и образцами из МЭБ. Также не обнаружено следов платины на сколах мембран после ресурсных испытаний в более жестком

режиме в МЭБ, наличие которой отмечалось в литературе некоторыми авторами.

## 4.2 Влияние объёмного модифицирования мембран платиной и состава катализатора на процесс деградации мембраны МФ-4СК

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

Для оценки влияния объёмного модифицирования мембран платиной на характеристики ТЭ с коммерческим катализатором выполнены ресурсные испытания МЭБ с исходной и объёмно модифицированной платиной мембранами в качестве полимерного электролита, в режиме, эквивалентном длительным ресурсным испытаниям [138, 105]. На рисунке 4.7а представлена плотность тока генерации при наложенной разности потенциалов 0,6 В в процессе ресурсных испытаний.



**Рисунок 4.7** – Изменение плотности тока (а) и сопротивления (б) в процессе ресурсных испытаний МЭБ с: 1- исходной, 1'-объёмно модифицированной мембранами и коммерческим катализатором; 2-исходной, 2'-объёмно модифицированной мембранами и биметаллическим катализатором

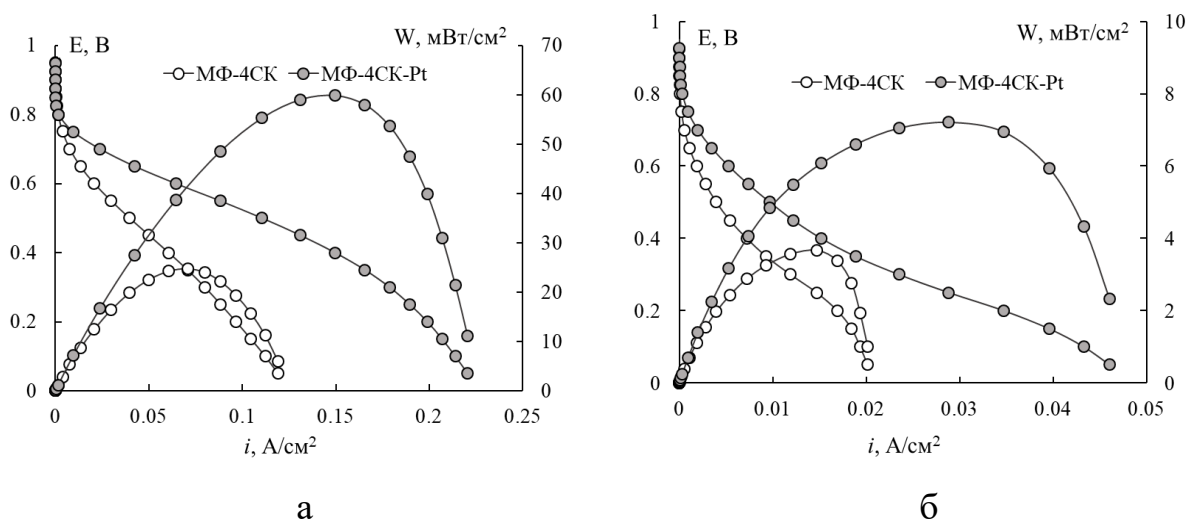


Как видно из рисунка, в процессе работы МЭБ с объемно-модифицированной мембраной значения плотности тока примерно в 2 раза выше по сравнению с исходной мембраной. При этом, необходимо отметить, что в случае как исходной, так и объемно модифицированной мембраны плотность тока уже после 2000-3000 циклов сохраняет постоянные значения, что в условиях жестких ресурсных испытаний демонстрирует стабильность работы МЭБ с коммерческим катализатором.

Выполнена оценка влияния биметаллического катализатора на характеристики МЭБ с исходной и модифицированной мембранами. Низкие плотности тока генерации при использовании биметаллического катализатора (рис. 4.7а) обусловлены экранированием поверхности катализатора атомами меди. В процессе циклирования происходит удаление с поверхности слабо связанной меди, в результате чего увеличивается доля поверхности, занятой платиной, и, как следствие, активности катализатора. В то же время локализация образовавшихся катионов меди в каталитическом слое не позволяет достичь высоких значений плотностей тока, сопоставимых с платиновым катализатором. При этом, сопротивления МЭБ различного состава (рис.4.7б) имеют близкие значения. Полученные результаты согласуются с результатами, опубликованными в работе [31].

На рисунке 4.8 представлены вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ после ресурсных испытаний с исходной и объемно модифицированной мембранами. Как видно из рисунка 4.8а,б, удельная мощность МЭБ с модифицированной мембраной примерно в 2 - 3 раза выше, чем для МЭБ с исходной МФ-4СК, независимо от используемого катализатора. Это подтверждает формирование так называемой самоувлажняющейся мембраны в результате образования дополнительной воды на частицах платины, расположенных в объеме мембраны. При этом мощностные характеристики МЭБ с биметаллическим катализатором на порядок ниже, чем на коммерческом, из-за отравления перфторсульфокислоты

в составе каталитического слоя катионами меди, что ограничивает транспорт протонов к каталитическим центрам [31]. Наблюдаемый эффект увеличения удельной мощности МЭБ является более существенным по сравнению с поверхностным модифицированием мембран платиной, где прирост удельной мощности составлял 20 % [204], а также введением в объем мембраны платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности нанотрубок галлуазита [36].



**Рисунок 4.8** – Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с коммерческим (а) и биметаллическим (б) катализаторами

Таким образом, на основании ресурсных испытаний МЭБ с исходной и модифицированной мембранами и катализаторами различного состава показано, что наиболее эффективно использовать в МЭБ модифицированную платиной мембрану МФ- 4СК в сочетании с коммерческим катализатором.

#### **4.2.2 Физико-химические и структурные характеристики мембран на разных этапах работы в МЭБ с коммерческим и биметаллическим катализаторами**

В таблице 4.4 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. Отличие в начальных толщинах образцов обусловлено разной толщиной исходной мембраны МФ-4СК, которая согласно данным производителя составляет  $220\pm 20$  мкм. Для образца 2 приведены значения толщины до и после модифицирования.

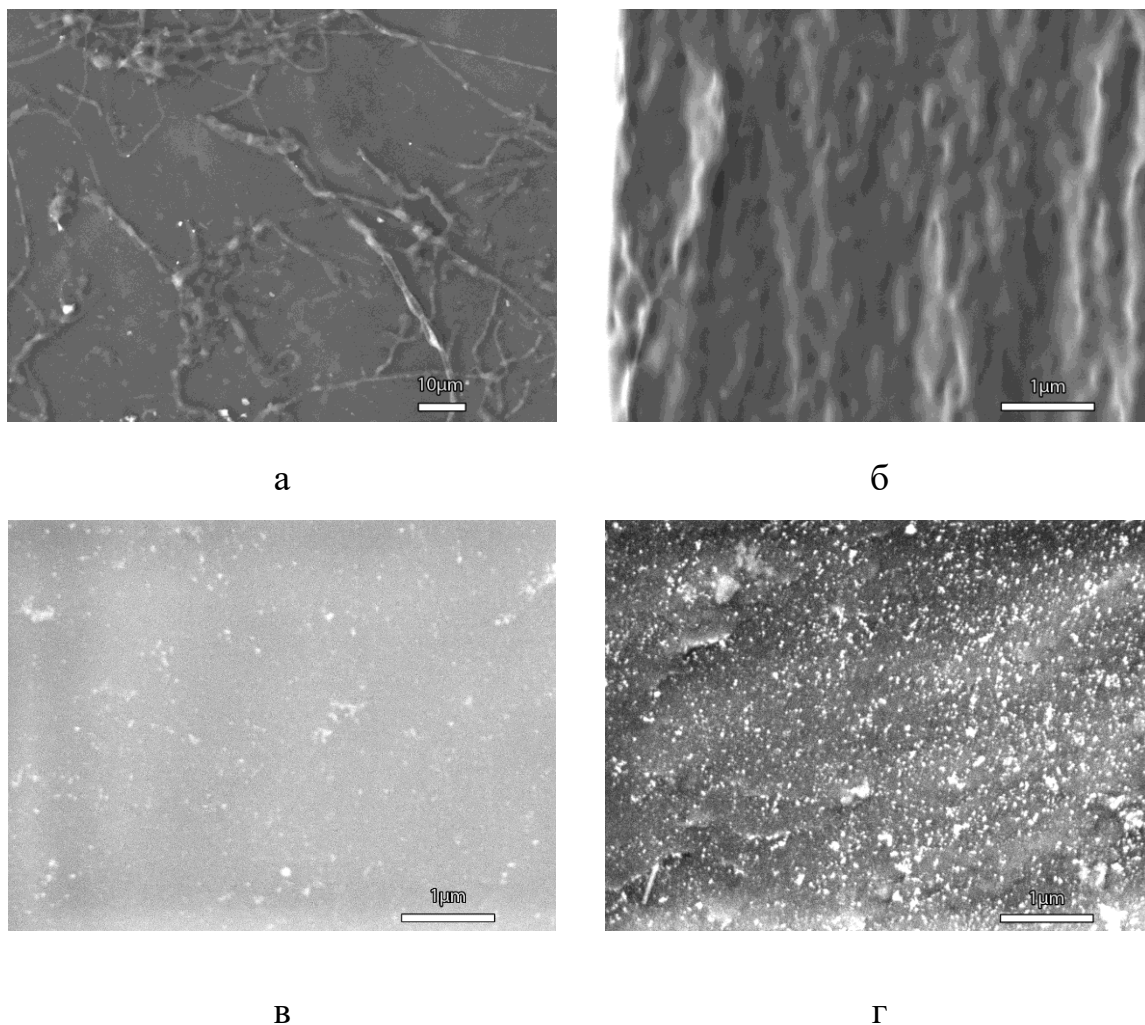
Таблица 4.4 – Толщина и структурные характеристики перфторированных мембран после различных этапов использования в МЭБ водородного ТЭ

Номер образца	Мембрана	Катализатор	$l_0$ , мм	$l_1$ , мм	$V_0$ , см <sup>3</sup> /г	$S$ , м <sup>2</sup> /г
1	МФ-4СК [181]	-	$0,235\pm 0,003$	$0,235\pm 0,003$	0,36	236
2	МФ-4СК-Pt	-	$0,205\pm 0,005$	$0,206\pm 0,005$	0,33	182
3	МФ-4СК-Pt-П	Е-ТЕК-С1-40	$0,225\pm 0,006$	$0,202\pm 0,006$	0,19	172
4	МФ-4СК-Pt-Р	Е-ТЕК-С1-40	$0,209\pm 0,004$	$0,206\pm 0,003$	0,19	169
5	МФ-4СК-П	PtCu <sub>2</sub> /C	$0,256\pm 0,003$	$0,232\pm 0,003$	0,19	177
6	МФ-4СК-Р	PtCu <sub>2</sub> /C	$0,257\pm 0,003$	$0,230\pm 0,003$	0,18	183
7	МФ-4СК-Pt-П	PtCu <sub>2</sub> /C	$0,222\pm 0,003$	$0,208\pm 0,003$	0,19	178
8	МФ-4СК-Pt-Р	PtCu <sub>2</sub> /C	$0,278\pm 0,003$	$0,272\pm 0,003$	0,20	187

Как можно видеть, модифицирование платиной не оказывает влияния на толщину мембраны, что указывает на малое количество наночастиц платины в ее объеме. Это подтверждается результатами изучения оптических изображений поверхности (рис. 4.9в) и среза (рис. 4.9г) мембраны МФ-4СК-Pt, полученных методом СЭМ. Как видно из снимков, образование платины при модифицировании происходит преимущественно в объеме мембраны МФ-4СК, однако отдельные частицы присутствуют и на поверхности. В целом, наблюдаются отдельные наночастицы Pt, а не их агломераты, что исключает появление электронной проводимости у образца.

Анализируя толщину образцов (табл. 4.4) после различных этапов использования в ТЭ, можно отметить, что прессование приводит к уменьшению толщины примерно на 6 - 10 % независимо от модифицирования и используемого катализатора. Только для модифицированных образцов наблюдается восстановление толщины до исходных значений после

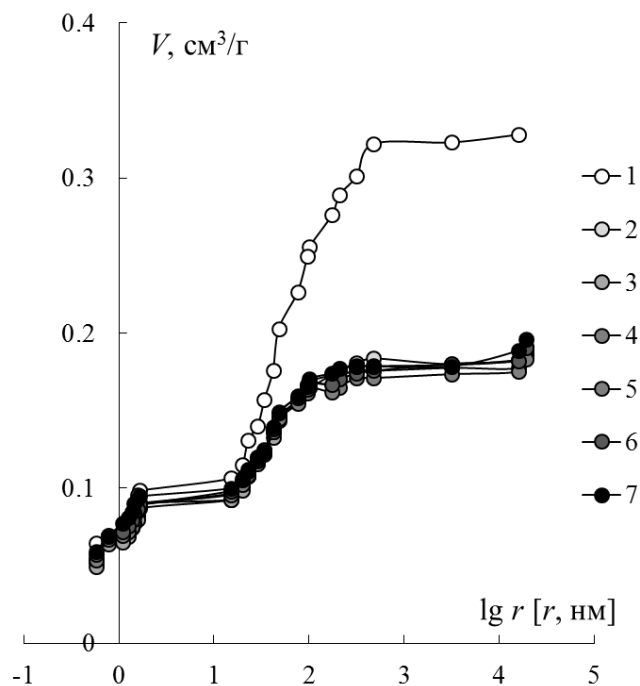
ресурсных испытаний, в то время как толщина исходной мембраны в этих условиях остается пониженной. Это подтверждает эффект самоувлажнения мембраны в результате взаимодействия водорода и кислорода на наночастицах платины в объеме мембраны с образованием воды.



**Рисунок 4.9** – Оптические изображения поверхности (а, в) и среза (б, г) исходной (а, б) и гибридной (в, г) мембраны

На рисунке 4.10 приведены кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор, полученные МЭКП для мембран МФ-4СК-Рt, после прессования исходной и модифицированной мембран в МЭБ с коммерческим и биметаллическим катализаторами, а также после ресурсных испытаний в ТЭ с различными катализаторами. Это позволяет проследить изменения в структуре перфторированной мембраны после

различных этапов эксплуатации в ТЭ, а также оценить влияние модифицирования мембраны наночастицами платины и природы катализатора. Рассчитанные значения удельной внутренней поверхности ( $S$ ) вместе с максимальным влагосодержанием ( $V_0$ ) представлены в таблице 4.10.



1 - МФ-4СК-Pt, 2 - МФ-4СК-Pt-П, 3 - МФ-4СК-Pt-P, 4 - МФ-4СК-П, 5 - МФ-4СК-P, 6 - МФ-4СК-Pt-П, 7 - МФ-4СК-Pt-P

**Рисунок 4.10** – Кривые распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах после различных этапов эксплуатации в ТЭ с коммерческим (2, 3) и биметаллическим (4-7) катализаторами

Порометрическая кривая для мембраны МФ-4СК представлена в работе [181], а ее структурные характеристики для сравнения указаны в таблице 4.4. Как видно из приведенных данных, в результате модифицирования максимальное влагосодержание уменьшается на 8 %, в то время как удельная площадь внутренней поверхности изменяется на 23 %. Это свидетельствует об образовании наночастиц платины вблизи фиксированных групп в нанопорах

мембраны, за счет чего происходит снижение их объема, что и приводит к уменьшению величины  $S$ .

Как видно из рисунка 4.10, уже после стадии прессования как в исходной, так и в модифицированной мембране происходит снижение максимального влагосодержания мембран от 0,33 до 0,18 – 0,19 см<sup>3</sup>/г за счет уменьшения объема пор с радиусом более 15 нм. Причиной этого может быть, как применение давления 80 атм, так и нагревание при температуре 117-120°С. Известно, что даже высушивание на воздухе, которому предварительно подвергаются мембраны перед прессованием, может привести к уменьшению влагосодержания при последующем их набухании. Еще более существенное снижение влагосодержания наблюдали авторы [171] после нагревания мембраны МФ-4СК при 100°С в процессе ее модифицирования оксидом кремния. Эффект снижения влагосодержания мембраны на 40 % после прессования практически не зависит от введения модифицирующей добавки и используемого в МЭБ катализатора.

Помимо общей пористости после прессования мембран закономерно снижается удельная площадь внутренней поверхности. Однако уменьшение  $S$  происходит в меньшей степени, чем  $V_0$ . Это связано с тем, что наиболее существенный вклад в величину  $S$  вносят так называемые микропоры [186] с радиусом менее 1 нм, объем которых после эксплуатации мембран в ТЭ изменяется незначительно.

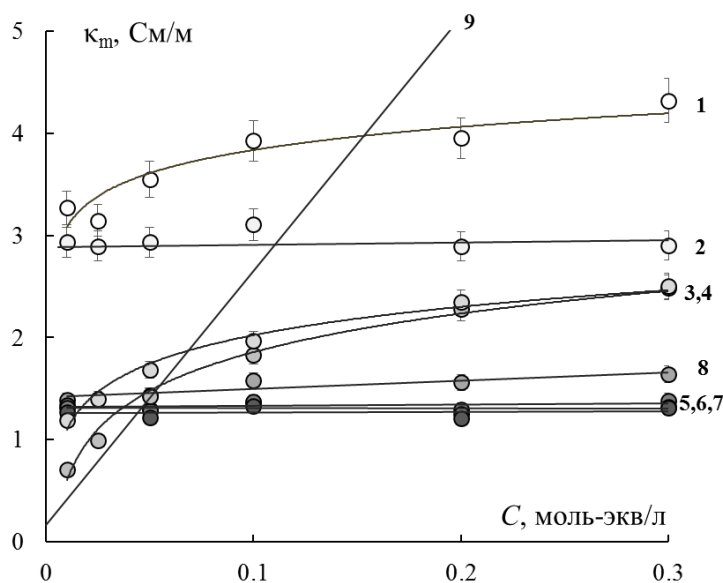
Дальнейшая эксплуатация мембран в ТЭ практически не влияет на распределение воды в их структуре. Порометрические кривые набухших мембран после ресурсных испытаний в ТЭ практически одинаковые для исходной и модифицированной мембраны и структурные характеристики (табл. 4.4) не зависят от используемого в МЭБ катализатора.

Таким образом, наиболее существенное влияние на структуру перфторированных мембран оказывает прессование, после чего набухание в воде уже не приводит к восстановлению их структуры.

### 4.2.3 Транспортные характеристики мембран после различных этапов работы в МЭБ

На рисунке 4.11 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности исходной и объемно модифицированных мембран после разных этапов работы водородного ТЭ с коммерческим катализатором. Как видно из рисунка, объемное модифицирование мембран платиной приводит к снижению проводимости во всем диапазоне концентраций, что связано с локализацией платины в порах мембраны и уменьшением доли внутреннего равновесного раствора. Это подтверждается отсутствием зависимости проводимости мембраны от концентрации равновесного раствора серной кислоты (кривая 2). Несмотря на снижение проводимости объемно модифицированной мембраны МФ-4СК/Pt по сравнению с исходной МФ-4СК, в условиях эксплуатации ТЭ модифицированные мембраны демонстрируют повышение эффективности его работы. Наблюдаемое противоречие объясняется тем, что в ТЭ мембраны работают в условиях ограниченной влажности, и более существенную роль играет образование воды на наночастицах платины. Это поддерживает собственное влагосодержание мембраны при отсутствии внешнего увлажнения системы. Как видно из представленных зависимостей, стадия прессования оказывает значительное влияние на удельную электропроводность. Основной причиной снижения удельной электропроводности при этом является уменьшение удельного влагосодержания по данным МЭКП, однако определенную роль играет также уменьшение обменной емкости на 8-10 % в процессе ресурсных испытаний МЭБ в выбранных условиях, которое наблюдалось ранее. В то же время при использовании биметаллического катализатора (кривые 5 – 8) электропроводность мембран слабо зависит от концентрации серной кислоты и модифицирования платиной и не превышает 1,3 См/м. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является частичное отравление мембран

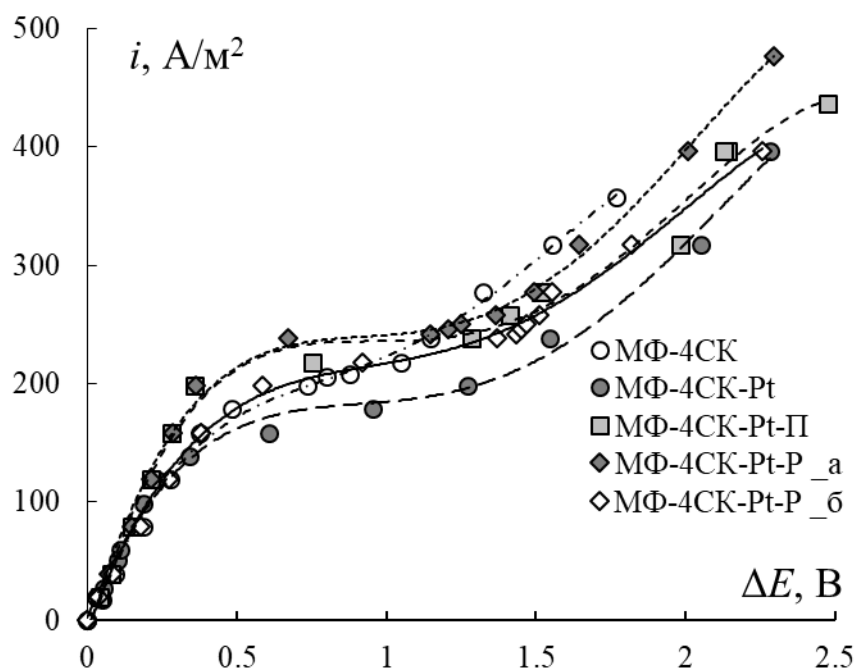
малоподвижными катионами меди, к которым катионообменные мембраны обладают повышенной селективностью.



**Рисунок 4.11** – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран в растворе серной кислоты. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице 4.4, 9 – раствор  $H_2SO_4$

Результаты исследования вольтамперных характеристик представлены на рисунке 5.12. В таблице 2 указаны ключевые параметры ВАХ, определённые методом касательных с помощью MS Excel, такие как: плотность предельного диффузионного тока ( $i_{lim}$ ,  $A/m^2$ ), потенциалы перехода системы в предельное ( $\Delta E_{lim}$ , В) и сверхпредельное ( $\Delta E_{overlim}$ , В) состояние, а также протяженность плато предельного тока ( $\Delta$ , В).





**Рисунок 4.12** – Вольтамперные кривые мембран в 0,05 моль-экв/л растворе  $H_2SO_4$ ; *a* и *б* – к потоку противоионов обращена сторона, контактировавшая с анодом или катодом в МЭБ, соответственно

Как видно из данных таблицы 4.5, в результате модифицирования мембраны наночастицами платины наблюдается снижение плотности предельного тока и возрастание протяженности плато предельного тока. Подобные эффекты отмечались ранее авторами [148], которые объясняли это экранированием фиксированных групп полимерной матрицы модификатором. Измерение ВАХ после прессования и ресурсных испытаний МЭБ с модифицированной мембраной показало, что величина предельного тока и потенциал перехода в предельное состояние увеличиваются, в то время как протяженность плато изменяется незначительно по сравнению с мембраной MF-4SK-Pt. В связи с тем, что влагосодержание мембраны уменьшается, то причиной более раннего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние является не каталитическая диссоциация воды, а увеличение геометрической неоднородности поверхности в процессе прессования газодиффузионных слоев и мембраны, экспериментально обнаруженное в работе [181], что может приводить к интенсификации

электроконвекции. Эта же причина может вызывать увеличение предельного тока из-за уменьшения толщины диффузионного слоя.

Таблица 4.5 – Параметры ВАХ исследуемых мембран в 0,05 моль-экв/л растворе  $H_2SO_4$

Образец	$i_{lim}, A/m^2$	$\Delta E_{lim}, B$	$\Delta E_{overlim}, B$	$\Delta, B$
МФ-4СК	179	0,42	1,02	0,60
МФ-4СК-Pt	135	0,25	1,70	1,45
МФ-4СК-Pt-П	199	0,35	1,58	1,23
МФ-4СК-Pt-P_a	230	0,41	1,44	1,02
МФ-4СК-Pt-P_б	192	0,46	1,54	1,08

Для образца после ресурсных испытаний обнаружена некоторая асимметрия ВАХ при его различной ориентации в ячейке, не превышающая 16 % для величины  $i_{lim}$  и 6 % для остальных параметров ВАХ. Следовательно, контакт поверхности модифицированной платиной мембраны с водородом и воздухом при ее работе в ТЭ вызывает меньшие изменения в свойствах поверхности полимерной пленки по сравнению с немодифицированной мембраной, для которой асимметрия указанных характеристик была существенно выше [181]. Это связано с каталитическим действием платины по отношению к реакции восстановления кислорода. В работах [30, 136, 20, 86] показано, что протекание катодной реакции по перекисному механизму приводит к существенному разрушению полимерных цепей в приповерхностном слое протонообменной мембраны, с образованием каверн и полостей и уменьшением обменной емкости. Обнаруженные в данной работе эффекты влияния модификатора позволяют прогнозировать увеличение долговечности работы МЭБ водородного ТЭ с перфторированной мембраной, модифицированной наночастицами платины.

## ВЫВОДЫ

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 персульфат-аниона 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Adjemian, K. T. Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes / K. T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly // J. Power Sources. - 2002. - V. 109. - P. 356-364.
- 2 Adjemian, K. T. Silicon oxide Nafion composite membranes for protonexchange membrane fuel cell operation at 80-140°C / K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly // J. Electrochem. Soc. - 2002. - V. 149. - P. A256-261.
- 3 Alekseenko, A. A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, V. A. Volochev // Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications Springer Proceedings in Physics. – 2016. – V. 175. – P. 37-49.
- 4 Alekseenko, A. A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure Guterman V. E., Belenov S. V., Menshikov V. S., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. - 2018. - V. 43. - P. 3676-3687.
- 5 Alentiev, A. Chemical aging of Nafion: FTIR study / A. Alentiev, J. Kostina, G. Bondarenko // Desalination. – 2006. – V. 200. - № 1-3. – P. 32-33.
- 6 Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts // Appl. Catalysis B: Environmental. - 2009. -V. 88. - № 1–2. - P. 1-24.
- 7 Antolini, E. Electrocatalysts of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. / E. Antolini, E. A. Ticianelli, R. R. Passos// Electrochimica Acta. – 2002. – V.48. – P. 263-270.
- 8 Antolini, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review / E. Antolini // Materials Chemistry and Physics. – 2003. – V. 78. – P. 563-573.
- 9 Antonucci, P. L. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafion®-silica electrolyte for high temperature operation / P. L.

- Antonucci, A. S. Aricò, P. Cretì, E. Ramunni, V. Antonucci // *Solid State Ionics*. - 1999. - V. 125. - P. 431-437.
- 10 Balster, J. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current / J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis, R. Ibanez, et al. // *J. Phys. Chem. B*. - 2007. - V. 111. - № 9. - P. 2152-2165.
- 11 Baranov, I. E. Comparative study of Pt-based catalysts supported on various carbon supports for solid polymer electrolyte electrochemical systems / I. E. Baranov, V. I. Porembskii, E. K. Lyutikova, I. I. Nikolaev, V. V. Markelov, O. K. Alekseeva, S. V. Ostrovskii, A. A. Kalinnikov, S. V. Akelkina, A. S. Pushkarev, M. A. Solovyev, I. V. Pushkareva, V. N. Fateev // *Chemical problems*. – 2019. - №4 (17). – P. 489-501.
- 12 Bauer, F. Comparison between Nafion® and a Nafion® Zirconium Phosphate Nano-Composite in Fuel Cell Applications / F. Bauer, M. Willert- Porada // *Fuel Cells*. - 2006. - V. 6. - P. 261-269.
- 13 Belashova, E. D. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya, K. A. Shevtsova, A. V. Nebavsky, K. A. Lebedev, V.V. Nikonenko // *Electrochimica Acta*. - 2012. - V. 59. - P. 412-423.
- 14 Berezina, N. P. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure // N. P. Berezina, N. A. Kononenko, N. P. Gnusin, O. A. Dyomina // *Adv. Colloid and Interface Sci*. - 2008. - V. 139. - P. 3-28.
- 15 Berezina, N. P. Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, A. A.-R. Sytcheva, N. V. Loza, S. A. Shkirskaya, N. Hegman., A. Pungor // *Electrochimica Acta*. – 2009. – V. 54. – P. 2342- 2352.
- 16 Berezina, N. P. Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline / N.

- P. Berezina, A. A. Kubaisy, S. V. Timofeev, L. V. Karpenko. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2007. – V. 11. – № 3. – C. 378-389.
- 17 Borup, R. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation / R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y.S. Kim, et al. // *Chem. Rev.* - 2007. - V. 107. - P. 3904-3951.
- 18 Branco, C. M. Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers and Bipolar Plates / C. M. Branco, A. El-Kharouf, S. Du // *Chemical Engineering*. – 2017. – P. 1-11.
- 19 Cha, B.-C. Carbon nanotubes as durable catalyst supports for oxygen reduction electrode of proton exchange membrane fuel cells / B.-C. Cha, S. Jun, B. Jeong, M. Ezazi, G. Kwon, D. Kim, D. H. Lee // *J. Power Sources*. – 2018. – V.401. – P. 296-302.
- 20 Chandesris, M. Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws / M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz, J.-S. Roch, D. Thoby, M. Quinaud // *International J. Hydrogen Energy*. - 2017. - V. 42. - № 12. - P. 8139-8149.
- 21 Chandran, R. Facile synthesis and characterization of PtCu Core–Shell and alloy nanoparticles / R. Chandran, S. Dharmalingam // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – V. 14. – P. 6957-6964.
- 22 Chen, A. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and application / A. Chen, P. Holt-Hindle // *Chem. Rev.* – 2010. – V.110. – P. 3767-3804.
- 23 Chen, C. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces / C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, et al. // *Science*. -2014. – V. 343. – P. 1339-1343.

- 24 Chen, C. XPS investigation of Nafion® membrane degradation / C. Chen, G. Levitin, D. W. Hess, T. F. Fuller // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 169. – P. 288-295.
- 25 Chen, H.M. Hollow platinum spheres with nano-channels: synthesis and enhanced catalysis for oxygen reduction / H. M. Chen, R. S. Liu, M. Y. Lo, S. C. Chang, L. D. Tsai, Y. M. Peng, J. F. Lee // *Phys. Chem. C Lett.* – 2008. – V. 112. – P. 7522-7526.
- 26 Cheng, Y. Effect of nitrogen-containing functionalization on the electrocatalytic activity of PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes for direct methanol fuel cells / Y. Cheng, C. Xu, P. Shen, S. Jiang // *Appl. Catalysis B: Environmental*. - 2014. - V. 158–159. - P. 140-149.
- 27 Choi, B. G. Influence of oxidation state of polyaniline on physicochemical and transport properties of Nafion/polyaniline composite membrane for DMFC / B. G. Choi, H. S. Park, H. S. Im, Y. J. Kim, W. H. Hong // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 324. – P. 102-110.
- 28 Chung, C. G. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC / C. G. Chung, L. Kim, Y. W. Sung, J. Lee, J. S. Chung // *International J. Hydrogen Energy*. – 2009. – V. 34. – 8974-8981.
- 29 Dubau, L. Carbon corrosion induced by membrane failure: The weak link of PEMFC long-term performance / L. Dubau, L. Castanheira, M. Chatenet, F. Maillard, J. Dillet, G. Maranzana, S. Abbou, O. Lottin, G. De Moor, et al. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 21902-21914.
- 30 El-Kharouf, A. Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: review / A. El-Kharouf, A. Chandan, M. Hattenberger, B. G. Pollet // *J. Energy Institute*. - 2012. - V. 85. - № 4. - P. 188-200.
- 31 Falina, I. Influence of PtCu/C Catalysts Composition on Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cell and Properties of Proton Exchange Membrane / I. Falina, A. Pavlets, A. Alekseenko, E. Titskaya, N. Kononenko // *Catalysts*. - 2021. - V. 11 (9). - P. 1063-1077.



- 32 Fan, L. Comparison of the performance and degradation mechanism of PEMFC with Pt/C and Pt black catalyst / L. Fan, J. Zhao, X. Luo, Z. Tu // International J. Hydrogen Energy. - 2022. - V. 47. - № 8. - P. 5418-5428.
- 33 Fernandes, A. C. A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells / A. C. Fernandes, E. A. Ticianelli. // J. Power Sources. - 2009. - V. 193. - № 2. - P. 547-554.
- 34 Ferreira, P. J. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells / P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, H. A. Gasteiger // J. Electrochem. Soc. - 2005. - V. 152. - № 11. - P. A2256-A2271.
- 35 Ferreira-Aparicio, P. Physico-chemical study of the degradation of membrane-electrode assemblies in a proton exchange membrane fuel cell stack / P. Ferreira-Aparicio, B. Gallardo-López, A. M. Chaparro, L. Daza // J. Power Sources. - 2011. - V. 196. - P. 4242-4250.
- 36 Filippov, A. Transport Asymmetry of Novel Bi-Layer Hybrid Perfluorinated Membranes on the Base of MF-4SC Modified by Halloysite Nanotubes with Platinum / A. Filippov, D. Petrova, I. Falina, N. Kononenko, E. Ivanov, et al. // Polymers. - 2018. - V. 10. - P. 366.
- 37 Gao, Y. Synthesis of copoly(aryl ether ether nitrile)s containing sulfonic acid groups for PEM application / Y. Gao, G. P. Robertson, M. D. Guiver, S. D. Mikhailenko, S. Kaliaguine // Macromolecules. - 2005. - V. 38. - P. 3237-3245.
- 38 Gatto, I. Increasing the stability of membrane-electrode assemblies based on Aquivion membranes under automotive fuel cell conditions by using proper catalysts and ionomers / I. Gatto, A. Carbone, A. Sacca, E. Passalacqua, C. Oldani, L. Merlo, D. Sebastian, A. S. Arico, V. Baglio. // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2019. - V. 842. - P. 59-65.
- 39 Ge, X. Core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity / X. Ge, L. Chen, J. Kang, T. Fujita, A. Hirata, W.

- Zhang, J. Jiang, M. Chen // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 4156-4162.
- 40 Gerasimova, E. V. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells / E. V. Gerasimova, E. Yu. Safronova, A. A. Volodin, A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, A. B. Yaroslavtsev // *Catalysis Today.* – 2012. – V.193. – P. 81-86.
- 41 Gierke, T. D. The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle X-ray studies / T. D. Gierke, G. E. Munn, F. C. Wilson // *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* – 1981. – V. 19 (11). – P. 1687-1704.
- 42 Guo, D. J. Novel hollow PtRu nanospheres supported on multi-walled carbon nanotube for methanol electrooxidation / D. J. Guo, L. Zhao, X. P. Qiu, et al. // *J. Power Sources.* - 2008. - V. 177. - № 2. - P. 334-338.
- 43 Guterman, V.E. PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas / V. E. Guterman, T. A. Lastovina, S. V. Belenov, et al. // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – V. 18. – P. 1307-1317.
- 44 Hagihara, H. Preparation of highly dispersed SiO<sub>2</sub> and Pt particles in Nafion®112 for self-humidifying electrolyte membranes in fuel cells / H. Hagihara, H. Uchida, M. Watanabe // *Electrochimica Acta.* – 2006. - V. 51. – P. 3979-3985.
- 45 Ham, D. J. Transition metal carbides and nitrides as electrode materials for low temperature fuel cells. / D. J. Ham, J. S. Lee // *Energies.* – 2009. – V. 2 (4). - P. 873-899.
- 46 Haubold, H.-G. Nano structure of NAFION: a SAXS study / H.-G. Haubold, Th. Vad, H. Jungbluth, P. Hiller // *Electrochimica Acta.* – 2001. – V.46. – P. 1559-1563.

- 47 Helen, M. Synthesis and characterization of composite membranes based on  $\alpha$ -zirconium phosphate and silicotungstic acid / M. Helen, B. Viswanathan, S. S. Murthy // *J. Membrane Sci.* - 2007. - V. 292. - P. 98-105.
- 48 Hodnik, N. Importance and Challenges of Electrochemical in Situ Liquid Cell Electron Microscopy for Energy Conversion Research / N. Hodnik, G. Dehm, K. J. J. Mayrhofer // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – V. 49. – P. 2015-2022.
- 49 Hongsirikarn, K. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on Nafion properties and conductivity at fuel cell conditions / K. Hongsirikarn, X. Mo, J. G. Goodwin, S. Creager. // *J. Power Sources.* - 2011. - V.196. - № 6. P. – 3060-3072.
- 50 Jayasree, R. Synthesis of platinum–polyaniline composite, its evaluation as a performance boosting interphase in the electrode assembly of proton exchange membrane fuel cell / R. Jayasree, K. Mohanraju, L. Cindrella // *Applied Surface Science.* – 2013. – V. 265. – P. 78-87.
- 51 Jones, D. J. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. Fuel Cell Technology and Applications / D. J. Jones, J. Roziere. – 2003. – V.3 – P. 447.
- 52 Jung, N. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications / N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu, S. J. Yoo, Y. E. Sung, / *Nano Today.* – 2014. – V. 9. – P. 433-456.
- 53 Kannan, R. Polymer electrolyte fuel cells using Nafion-based composite membranes with functionalized carbon nanotubes // R. Kannan, B. A. Kakade, V. K. Pillai // *Angew. Chem. Intern. Edition.* - 2008. - V. 47. - № 14. - P. 2653–2656.
- 54 Kayarkatte, M. K. Polyacrylic acid-Nafion composites as stable catalyst support in PEM fuel cell electrodes / M. K. Kayarkatte, Ö. Delikaya, C. Roth // *Materials Today Communications.* – 2018. – V.16. – P. 8-13.
- 55 Khorasany, R. M. H. Simulation of ionomer membrane fatigue under mechanical and hygrothermal loading conditions // R. M. H. Khorasany, E.

- Kjeang, G. G. Wang, R. K. N. D. Rajapakse. - J. Power Sources. – 2015. – V. 279. – 55-63.
- 56 Khosravi, S. Electrochemical aspects of interconnect materials in PEMFCs / S. Khosravi, Q. Abbas, K. Reichmann // International J. Hydrogen Energy. - 2021. - V. 46. - №. 71. - P. 35420-35447.
- 57 Kim, N.-I. Post-mortem analysis of a long-term tested proton exchange membrane fuel cell stack under low cathode humidification conditions / N.-I. Kim, Y. Seo, K. B. Kim, N. Lee, J.-H. Lee, I. Song, et al. // J. Power Sources. – 2014.- V. 253. – P. 90-97.
- 58 Kim, Y. J. Proton conductivity and methanol permeation in Nafion™/ORMOSIL prepared with various organic silanes / Y. J. Kim, W. C. Choi, S. I. Woo, W. H. Hong // J. Membr. Sci. – 2004. – V. 238. – P. 213-222.
- 59 Kim, Y. T. Nafion/ZrSPP composite membrane for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Y. T. Kim, K. H. Kim, M. K. Song, H. W. Rhee // Current Appl. Phys. - 2006. - V. 6. - № 4. - P. 612-615.
- 60 Kinoshita, K. Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes / K. Kinoshita // J. Electrochem. Soc. - 1990. - V. 137. - № 3. - P. 845-848.
- 61 Kinumoto, T. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide / T. Kinumoto, M. Inaba, Y. Nakayama, et al. // J Power Sources. – 2006. – V. 158. - P. 1222-1228.
- 62 Kononenko, N. A. Structure of perfluorinated membranes investigated by method of standard contact porosimetry / N. A. Kononenko, M. A. Fomenko Yu. M. Volkovich // Adv. Colloid and Interface Sci. - 2015. - V. 222. - P. 425-435.
- 63 Kostov, G. K Radiation-induced terpolymerization of tetrafluoroethylene with propylene and isobutylene in bulk / G. K. Kostov, O. Matsuda, T. Watanabe,

- S. Machi, Y. Tabata // *J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. – 1979. - V.17. - P. 3991-4001.
- 64 Kostov, G. K. Radiation synthesis of ion-exchange carboxylic fluorine containing membranes / G. K. Kostov, O. Matsuda, S. Machi, Y. Tabata // *J. Membrane Sci.* – 1992. - V. 68. - P. 133-140.
- 65 Kreuer, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. / K. D. Kreuer // *J. Membrane Sci.* – 2001. – 185. – P. 29-39.
- 66 Kreuer, K. D. Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology / K. D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster // *Chem. Rev.* - 2004. – V. 104. – P. 4637-4678.
- 67 Kumar, R. Nafion-stabilised platinum nanoparticles supported on titanium nitride: An efficient and durable electrocatalyst for phosphoric acid based polymer electrolyte fuel cells // R. Kumar, S. Pasupathi, B. G. Pollet, K. Scot // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 109. – P. 365-369.
- 68 Kundu, S. Comparison of two accelerated Nafion degradation experiments / S. Kundu, L. C. Simon, M.W. Fowler // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – 93. – P. 214-224.
- 69 Kunimatsu, K. ATR-FTIR Study of Water in Nafion Membrane Combined with Proton Conductivity Measurements during Hydration/Dehydration Cycle / K. Kunimatsu , B. Bae, K. Miyatake, H. Uchida, M. Watanabe // *J. Phys. Chem. B*. – 2011. – V. 115. – P. 4315- 4321.
- 70 LaConti, A. B. Mechanisms of membrane degradation / A. B. LaConti, M. Hamdan, R. C. McDonald // *Handbook of fuel cells fundamentals, technology and applications*. - 2003. - P. 647-662.
- 71 Laconti, A. Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells —Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers

- / A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald // The Electrochemical Society. – 2019. – V. 1. - №8. – 199-219.
- 72 Lee, C. H. Water Sorption, Proton Conduction, and Methanol Permeation Properties of Sulfonated Polyimide Membranes Cross-Linked with N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic Acid (BES) / C. H. Lee, H. B. Park, Y. S. Chung, Y. M. Lee, B. D. Freeman // *Macromolecules*. - 2006. - V. 39. - P. 755-764.
- 73 Lee, H.-K. A study on self-humidifying PEMFC using Pt–ZrP–Nafion composite membrane / H.-K. Lee, J.-I. Kim, J.-H. Park, T.-H. Lee // *Electrochim Acta*. – 2004. - V. 50. – P. 761-768.
- 74 Lee, W.-D. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells / W.-D. Lee, D.-H. Lim, H.-J. Chun, H.-I. Lee // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 12629–12638.
- 75 Lota, G. Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications / G. Lota, K. Fic, E. Frackowiak // *Energy Environ. Sci.* – 2011. – V.4. – P. 1592-1605.
- 76 Loza, N. V. Some aspects of polyaniline template synthesis within and on the surface of perfluorinated cation exchange membrane / N. V. Loza, I. V. Falina, N. A. Kononenko, D. S. Kudashova // *Synthetic Metals*. – 2020. – V.261. – № 116292. – P.1-8.
- 77 Mardle, P. Introduction to Materials for PEMFC Electrodes / P. Mardle, S. Du // *Encyclopedia of Smart Materials*. 2022. - V. 2. - P. 242-255.
- 78 Martínez-Huerta, M.V. Electrocatalysts for low temperature fuel cells / M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro // *Catalysis Today*. - 2017. - V. 285. - P. 3-12.
- 79 Meyer, Q. Electrochemical impedance spectroscopy of catalyst and carbon degradations in proton exchange membrane fuel cells / Q. Meyer, Y. Zeng, C. Zhao // *J. Power Sources*. - 2019. - V. 437. - P. 226922.

- 80 Min, M. Performance and stability studies of PtCr/C alloy catalysts for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells / M. Min, H. Kim // International J. Hydrogen Energy. - 2016. - V. 41. - №. 39. - P. 17557-17566.
- 81 Mirfarsi, S. H. Self-Humidifying Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: Advances and Challenges / S. H. Mirfarsi, M. J. Parnian S. Rowshanzamir // Processes. – 2020. - V. 8. – P. 1069-1095.
- 82 Miyake, N. Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications: I. Proton conductivity and water content / N. Miyake, J. S. Wainright, R. F. Savinell // J. Electrochem. Soc. - 2001. - V. 148. - P. A898-904.
- 83 Miyatake, K. Proton Conductive Polyimide Electrolytes Containing Trifluoromethyl Groups: Synthesis, Properties, and DMFC Performance / K. Miyatake, H. Zhou, T. Matsuo, H. Uchida, M. Watanabe // Macromolecules. - 2004. - V. 37. - P. 4961-4966.
- 84 Nagashree, K. L. Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified polyaniline in alkaline medium / K. L. Nagashree, M. F. Ahmed // Synthetic Metals. – 2008. – V. 158. – P. 610-616.
- 85 Okonkwo, P. C. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review / P.C. Okonkwo, O. O. Ige, E. M. Barhoumi, P. C. Uzoma, W. Emori, A. Benamor, A. M. Abdullah // International J. Hydrogen Energy. - 2021. - V. 46. - № 29. - P. 15850-15865.
- 86 Okonkwo, P.C. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review / P.C. Okonkwo, I. B. Belgacem, W. Emori, P. C. Uzoma // International J. Hydrogen Energy. - 2021. - V. 46. - № 55. - P. 27956-27973.
- 87 Park, J. Changes in the wettability of polymer electrolyte fuel cells components during cationic contamination and mitigation / J. Park, M. A. Uddin, U. Pasaogullari, L. Bonville // International J. Hydrogen Energy. - 2017. - V. 42. - № 33. - P. 21146-21157.

- 88 Pis'menskaya, N. D. Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes // V. V. Nikonenko, N. A. Mel'nik, G. Pourcelli, G. Larchet // *Russ. J. Electrochem.* - 2012. - V. 48. - № 6. - P. 610-628.
- 89 Pivac, I. Catalyst degradation diagnostics of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy / I. Pivac, D. Bezmalinovic, F. Barbir // *International J. Hydrogen Energy.* - 2018. - V. 43. - P. 13512-13520.
- 90 Pozio, A. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination / A. Pozio, R. F. Silva, M. D. Francesco, L. Giorgi // *Electrochimica Acta.* - 2003. - V. 48. - № 11. - P. 1543-1549.
- 91 Prabhuram, J. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC / J. Prabhuram, T. S. Zhao, Z. X. Liang, R. Chen // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V.52. – P. 2649-2656.
- 92 Prykhodko Y. Progress in hybrid composite Nafion®-based membranes for proton exchange fuel cell application / Y. Prykhodko, K. Fatyeyeva, L. Hespel, S. Marais // *Chemical Engineering Journal.* – 2021. - V. 409. – P. 127329.
- 93 Qi, Z. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers / Z. Qi, M. C. Lefebvre, P. G. Pickup // *J. Electroanalytical Chemistry.* – 1998. – V. 459. – P. 9-14.
- 94 Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell Components / F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen // *Fuel Cells.* – 2008. – V. 8. – 3-22.
- 95 Robert, M. A chemical-mechanical ex-situ aging of perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells: Impact on the structure and the functional properties / M. Robert, A. El Kaddouri, M. Crouillere, J. C Perrin // *J. Power Sources.* – 2022. – V. 520. – P. 230911.



- 96 Robert, M. Time-resolved monitoring of composite Nafion™ XL membrane degradation induced by Fenton's reaction / M. Robert, A. El Kaddouri, J. C Perrin, et al. // *J. Membrane Science*. – 2021. – V. 621. – P. 118977.
- 97 Rouquerol, J. Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report) / J. Rouquerol, G. Baron, R. Denoyel, H. Giesche, et al. // *Pure Appl. Chem.* - 2012. - V. 84. № 1. - P. 107-136.
- 98 Sarkar, A. Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt<sup>4+</sup> Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells / A. Sarkar, A. Manthiram // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 4725-4732.
- 99 Sedenkova, I. Solid-state oxidation of aniline hydrochloride with various oxidants / I. Sedenkova , E. N. Konyushenko , J. Stejskal , M. Trchova, J. Prokes // *Synthetic Metals*. – 2011. – V. 161. – P. 1353-1360.
- 100 Shao, Z. G. Preparation and characterization of hybrid Nafion–silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells / Z. G. Shao, P. Joghee, I. M. Hsing // *J. Membrane Sci.* – 2004. – V. 229. – № 1 – 2. – P. 43-51.
- 101 Song, C. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. / C. Song, J. Zhang // *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*. Springer London. – 2008. – P. 89-134.
- 102 Sorrentino, A. Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation Mechanisms and Their Diagnosis by Frequency Response Analysis Methods: A Review / A. Sorrentino, K. Sundmacher, T. Vidakovic-Koch // *Energies*. - 2020. - V. 13. - P. 5825-5854.
- 103 Staiti, P. Hybrid Nafion–silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells / P. Staiti, A. S. Aricò, V. Baglio, et al. // *Solid State Ionics*. - 2001. - V. 145. - P. 101-107.

- 104 Stamenkovic, V. R. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – P. 241-247.
- 105 Stariha, S. Recent Advances in Catalyst Accelerated Stress Tests for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells // S. Stariha, N. Macauley, B. T. Sneed, D. Langlois, et al. // *J. Electrochem. Soc.* - 2018. - V. 165 - C. F492- F501.
- 106 Stejskal, J. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová // *Prog. Polym. Sci.* – 2010 – V. 35 – P. 1420-1481.
- 107 Sugawara, T. Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction / T. Sugawara, N. Kawashima, T. N. Murakami // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 2615–2620.
- 108 Sulek, M. In situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance / M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline, M. Ricketts, J. R. Waldecker // *J. Power Sources*. - 2011. - V. 196. - № 21. - P. 8967-8972.
- 109 Sung, Y. Characterization and activity correlations of Pt bimetallic catalysts for low temperature fuel cells / Y. Sung, J. Hwang, J. S Chung // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 4007-4014.
- 110 Tang, H. A. A degradation study of Nafion proton exchange membrane of PEM fuel cells / H. A. Tang, S. Peikang, S. P. Jiang, F. Wang, M. Pan // *J. Power Sources*. - 2007. - V. 170. - № 1. - P. 85-92.
- 111 Tang, Y. An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane / Y. Tang, A. M. Karlsson, M. H. Santare, M. Gilbert, S. Cleghorn, W. B. Johnson // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – V. 425. – P. 297-304.

- 112 Teranishi, K. Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation / K. Teranishi, K. Kawata, S. Tsushima, S. Hirai // *Electrochem. Solid-State Lett.* - 2006. - V. 9. - № 10. - P. A475.
- 113 Thompsett, D. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell, in: handbook of fuel cells. fundamentals, technology and applications. / D. Thompsett, W. Vielstich, A. Lamm, H. A.Gasteiger. // Sohn. Wiley & Sons Ltd., New York. - 2003. - V.3. - P. 6-1 – 6-23.
- 114 Thotiyl, M. M. O. Electrochemical oxidation of ethanol in acid media on titanium nitride supported fuel cell catalysts / M. M. O. Thotiyl, S. Sampath // *Electrochimica Acta.* – 2011. – V. 56. – P. 3549-3554.
- 115 Thotiyl, M. M. O. Pd supported on titanium nitride for efficient ethanol oxidation / M. M. O. Thotiyl, T. R. Kumar, S. Sampath / *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. - №41. – P. 17934-17941.
- 116 Trchová, M. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) / M. Trchová, J. Stejskal // *Pure Appl. Chem.* – 2011. – V. 83. – № 10. – P. 1803-1817.
- 117 Uchida, H. Self-humidifying electrolyte membranes for fuel cells preparation of highly dispersed TiO<sub>2</sub> particles in Nafion 112 / H. Uchida, Y. Ueno, H. Hagihara, M. Watanabe // *J. Electrochem. Soc.* – 2003. – V. 150. – № 1. - P. A57-A62.
- 118 Uddin, M. A. Distributed cation contamination from cathode to anode direction in polymer electrolyte fuel cells / M. A. Uddin, J. Qi, X. Wang, U. Pasaogullari, L. Bonville // *International J. Hydrogen Energy.* - 2015. - V. 40. - P. 13099-13105.
- 119 Uzunoglu, A. Modification of Vulcan XC-72 for Enhanced Durability of PEMFC Catalyst Layer / A. Uzunoglu, F. Dunder, A. Ata // *International J. of Renewable Energy Research.* – 2015. - V. 785(1):111-120
- 120 Volfkovich, Y. M. The standard contact porosimetry / Y. M. Volfkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, I. A. Blinov // *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects. - 2001. - V. 187-188. - P. 349-365.
- 121 Volkovich, Y. M. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology / Y. M. Volkovich, A. N. Filippov, V. S. Bagotsky // Engineering Materials and Processes, Springer-Verlag London. - 2014. - 328p.
- 122 Wang, B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction / B. Wang // J. Power Sources. – 2005. – V. 152. – P. 1-15.
- 123 Wang, C. Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells / C. Wang, J. S. Spendelow // Current Opinion in Electrochemistry. – 2021. - V. 28. – P. 100715.
- 124 Wang, P-C. Critical dependency of the conductivity of polypyrrole and polyaniline films on the hydrophobicity/hydrophilicity of the substrate surface / P-C. Wang, Z. Huang, A. G. MacDiarmid // Synth. Metals. – 1999. – V. 101. - P. 852-853.
- 125 Wang, X. Review of Metal Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: From Nanoscale Engineering to Atomic Design / X. Wang, Z. Li, Y. Qu, T. Yuan, W. Wang, Y. Wu, Y. Li // Chem 5. – 2019. – P. 1486-1511.
- 126 Watanabe, M. Analyses of self-humidification and suppression of gas crossover in Pt-dispersed polymer electrolyte membranes for fuel cells / M. Watanabe, H. Uchida, M. Emori // J. Electrochem. Soc. - 1998. - V. 145. - P. 1137-1141.
- 127 Watanabe, M. Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells / M. Watanabe, H. Uchida, Y. Seki, M. Emori, P. Stonehart // J. Electrochem. Soc. - 1996. - V. 143. - P. 3847-3852.
- 128 Wu, J. A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies / J. Wu, X. Z. Yuan, J. J. Martin, H. Wang, J. Zhang, J. Shen, et al. // J. Power Sources. - 2008. - V. 184. - P. 104-119.

- 129 Yang, H. N. Preparation of Nafion/Pt-containing TiO<sub>2</sub>/graphene oxide composite membranes for self-humidifying proton exchange membrane fuel cell / H. N. Yang, W. H. Lee, B. S. Choi, W. J. Kim // *J. Membrane Science*. - 2016. - V. 504. - P. 20-28.
- 130 Yang, H. N. Preparation of Nafion/various Pt-containing SiO<sub>2</sub> composite membranes sulfonated via different sources of sulfonic group and their application in self-humidifying PEMFC / H. N. Yang, D. C. Lee, S. H. Park, W. J. Kim // *J. Membrane Science*. – 2013. - V. 443. – P. 210-218.
- 131 Yang, T. A Nafion-based self-humidifying membrane with ordered dispersed Pt layer / T. Yang // *International. J. Hydrogen Energy*. - 2008. - V. 33. - P. 2530-2535.
- 132 Yuan, X. Use of polypyrrole in catalysts for low temperature fuel cells / X. Yuan, X.-L. Ding, C.-Y. Wang, Z.-F. Ma. // *Energy Environ. Sci.* – 2013. - V. 6. – P. 1105-1124.
- 133 Yuan, X.-Z. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols / X.-Z. Yuan, H. Li, S. Zhang, J. Martin, H. Wang // *J. Power Sources*. - 2011. - V. 196. - P. 9107-9116.
- 134 Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* - 1993. - V. 79. - P. 181-198.
- 135 Zaton, M. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review / M. Zaton, J. Rozière, D. J. Jones // *Sustainable Energy Fuels*. - 2017. – V. 1. - 409-438.
- 136 Zhang, S. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells / S. Zhang, X. Yuan, H. Wang, W. Me'rida, H. Zhu, J. Shen, et al. // *International J. Hydrogen Energy*. - 2009. - V. 34. - №. 1. - P. 388-404.

- 137 Zhang, Y. An inorganic/organic self-humidifying composite membranes for proton exchange membrane fuel cell application / Y. Zhang, H. Zhang, C. Bi, X. Zhu. // *Electrochim. Acta.* – 2008. – V. 53. – P. 4096-4103.
- 138 Аваков, В. Б. Исследование деградации мембранно-электродных блоков водородо-кислородного (воздушного) топливного элемента в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения / В. Б. Аваков, Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А., и др. // *Электрохимия.* - 2014. - Т. 50. - № 8. - С. 858-874.
- 139 Аваков, В. Б. Характеристики катода на основе катализатора Hispec13100 (70Pt/C) водородно-воздушного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом / В. Б. Аваков, В. А. Богдановская, В. А. Василенко, Б. А. Иваницкий, Э. М. Кольцова, А. В. Кузов, А. В. Капустин, И. К. Ландграф, М. М. Станкевич, М. Р. Тарасевич // *Электрохимия.* – 2015.- Т. 51. - № 8. - С. 813-825.
- 140 Алексеенко, А. А. Cu@Pt/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода / А. А. Алексеенко, С. В. Беленов, В. А. Волочаев, И. Н. Новомлинский, В. Е. Гутерман // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18. – № 4. – С. 460-471.
- 141 Алексеенко, А. А. Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины: дис. ...канд. хим. наук: Алексеенко Анастасия Анатольевна. – Ростов-на-Дону, 2017. – 137с.
- 142 Астафьев, Е. А. Электрохимические методы исследования материалов для электрохимических устройств: методическое пособие / Е. А. Астафьев, Н. В. Лысков, под ред. Ю. А. Добровольского. – Черноголовка, 2010. – 64с.
- 143 Багоцкий, В. С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В. С. Багоцкий, Н. В.

- Осетрова, А. М. Скундин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027-1045.
- 144 Бегунов, Р. С. Твердополимерные электролиты для топливных элементов: строение и свойства / Р. С. Бегунов, А. Н. Валяева // Башкирский химический журнал. - 2012. - Т. 19. - № 4. - С. 119-139.
- 145 Беленов, С. В. Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности электролитических осадков платины / С. В. Беленов, В. Й. Гебретсадик, В. Е. Гутерман, Л. М. Скибина, Н. В. Лянгузов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т.17. – №1. – С. 37-50.
- 146 Беленов, С. В. Влияние ПАВ на морфологию и каталитическую активность электролитических осадков платины / С. В. Беленов, В. Й. Гебретсадик, В. Е. Гутерман, В. А. Волочаев, Л. М. Скибина, Н. В. Лянгузов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2016. – Т.18. – № 1. – С. 28-37.
- 147 Березина, Н. П. Барьерные эффекты слоя полианилина в поверхностно - модифицированных мембранах МФ-4СК/полианилин / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, М. В. Колечко, О. В. Попова, И. Н. Сенчихин, В. И. Ролдугин // Электрохимия. – 2011. – Т. 47. – № 9. – С. 1066-1077.
- 148 Березина, Н. П. Гибридные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и платины / Н. П. Березина, М. А. Черняева, Н. А. Кононенко, С. В. Долгополов // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – Т. 1. – № 1. – С. 37-45.
- 149 Березина, Н. П. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАНИ/МФ-4СК в растворах серной кислоты / Н. П. Березина, А. А. Р. Кубайси // Электрохимия. – 2006. – Т. 42. – № 1. – С. 91-99.
- 150 Березина, Н. П. Электротранспорт воды с протоном в нанокompозитных мембранах МФ-4СК/ПАн / Н. П. Березина, С. А. Шкирская, А. А.-Р.

- Сычёва, М. В. Криштопа // Коллоидный журнал. – 2008. – Т.70. – №4. – С.437–446.
- 151 Березина, Н. П. Электротранспортные свойства, морфология и модельное описание мембран МФ-4СК, поверхностно-модифицированных полианилином / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. Н. Филиппов, С. А. Шкирская, И. В. Фалина, А. А.-Р. Сычева // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. - № 5. – С. 515- 524.
- 152 Березина, Н. П. Электрохимия мембранных систем: учебное пособие / Н. П. Березина. Краснодар: Куб. гос. ун-т, 2009. – 137с.
- 153 Блайт, Э. Р. Электрические свойства полимеров / Э. Р. Блайт, Д. Блур, пер. с англ. под ред. В.Г. Шевченко. – М.: Физматлит, 2008. – 376с.
- 154 Большакова, А. Н. Металлополимерные нанокомпозиты для мембранно-электродных блоков топливных элементов / А. Н. Большакова, Н. А. Яштулов // Рос. хим. журнал. – 2014. – Т. 58. – № 1. – С. 15-22.
- В. Г. Гравшин. – Ижевск, 2017. – С.64-67.
- 155 Василенко, В. А. Моделирование процесса деградации активной поверхности платинового катализатора катода водородо-воздушного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом / В. А. Василенко, М. М. Станкевич, А. А. Хорошавина, А. И. Щербаков, Э. М. Кольцова, М. Р. Тарасевич // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 1 (150). – С. 100-103.
- 156 Воропаева, Е. Ю. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным оксидом кремния / Е. Ю. Воропаева, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Журн. неорг. химии. - 2008. - Т. 53. - № 10.- С. 1637-1642.
- 157 Галлямов, М. О., Хохлов, А. Р. Топливные элементы с полимерной мембраной: материалы к курсу по основам топливных элементов. — М.: Физический факультет МГУ, 2014. – 72 с.



- 158 Григорьев, С. А. Исследование механизмов деградации мембранно-электродных блоков твёрдополимерных электролизёров воды / С. А. Григорьев, К. А. Джусь, Д. Г. Бессарабов, В. В. Маркелов, В. Н. Фатеев // Электрохимическая энергетика. - 2014. - Т. 14. - № 4. - С. 187-196.
- 159 Григорьев, С. А. О механизмах деградации характеристик мембранно-электродных блоков при твердополимерном электролизе воды / С. А. Григорьев, Д. Г. Бессарабов, В. Н. Фатеев // Электрохимия. - 2017. - Т. 53. - № 3. - С. 359-365.
- 160 Гринберг, В. А. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов / В. А. Гринберг, Т. Л. Кулова, Н. А. Майорова, Ж. В. Доброхотова, А. А. Пасынский, А. М. Скундин, О. А. Хазова // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. - № 1. - Р. 77-86.
- 161 Гутерман, В. Е. Влияние состава водно-органического растворителя при боргидридном синтезе электрокатализаторов на состав и структуру Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C / В. Е. Гутерман, С. В. Беленов, О. В. Дымникова, Т. А. Ластовина, Я. Б. Константинова, Н. В. Пруцакова // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45. – № 5. - С. 552-559.
- 162 Гутерман, В. Е. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C электрокатализаторов / В. Е. Гутерман, С. В. Беленов, Т. А. Ластовина, Е. П. Фокина, Н. В. Пруцакова, Я. Б. Константинова // Электрохимия. - 2011. – Т. 47. - № 8. - С. 997-1004.
- 163 Демина, О. А. Модельное описание электропроводности ионообменных мембран в широком диапазоне концентраций раствора электролита / О. А. Демина, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. - 2015. - Т. 51. - № 6. - С. 641-645.
- 164 Добровольский, Ю. А. Материалы для биполярных пластин топливных элементов на основе протонпроводящих мембран / Ю. А. Добровольский, А. Е. Укше, А. В. Левченко, И. В. Архангельский, С. Г.

- Ионов, В. В. Авдеев, С. М. Алдошин // Российский химический журнал. – 2006. - №6. – С. 83-94.
- 165 Добровольский, Ю. А. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева, Л. С. Леонова, А. И. Карелин // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – № 12 (20). – С. 36-41.
- 166 Добровольский, Ю. А. Протонно-обменные мембраны на основе гетерополисоединений для низкотемпературных топливных элементов. / Ю. А. Добровольский, А. И. Чикин, Е. А. Сангинов, А. В. Чуб // Альтернативная энергетика и экология. – 2015. - № 4 (168). – С. 22-45.
- 167 Добровольский, Ю. А. Протонообменные мембраны для водородно – воздушных топливных элементов / Ю. А. Добровольский, Е. В. Волков, А. В. Писарева, Ю. А. Федотов, Д. Ю. Лихачев, А. Л. Русанов // Российский химический журнал. – 2006. – Т.50. – №6. – С. 95-104.
- 168 Добровольский, Ю. А. Протонообменные мембраны для низкотемпературных электрохимических устройств / Ю. А. Добровольский, Е. А. Сангинов, А. Л. Русанов // Альтернативная энергетика и экология. - 2009. - № 8 (76). - С. 112-132.
- 169 Добровольский, Ю. А. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лаффит, Н. М. Беломоина, А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев // Электрохимия. – 2007. – Т.43. – № 5. – С. 515-527.
- 170 Долгополов, С. В. Электрохимическое поведение модифицированных мембран МФ-4СК: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Долгополов Сергей Владимирович. – Краснодар, 2012. – 135с.
- 171 Заболоцкий, В. И. Исследование процесса электродиализного концентрирования хлорида натрия с гибридными органо-неорганическими ионообменными мембранами / В. И. Заболоцкий, К. В.

- Протасов, М. В. Шарафан // Электрохимия. - 2010. Т. - 46. - № 9. - С. 1044-1051.
- 172 Иванчев, С. С. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства / С. С. Иванчев, С. В. Мясин // Успехи химии. – 2010. – Т.79. – №2. – С.117-134.
- 173 Казак, Е. Д, Электротранспортные характеристики перфторированных мембран для топливных элементов:...ВКР...бакалавра: Казак Елизавета Дмитриевна. – Краснодар, 2017. – 54с.
- 174 Карпенко, Л. В. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Г. А. Дворкина, С. Б. Паршиков, К. Ларше, Б. Оклер, Н. П. Березина // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 328-335.
- 175 Каюмов, Р. Р. "Самоувлажняемые" нанокompозитные мембраны Nafion/Pt для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов / Р. Р. Каюмов, Е. А. Сангинов, Е. В. Золотухина, Е. В. Герасимова, Н. Г. Букун, А. Е. Укше, Ю. А. Добровольский // Альтернативная энергетика и экология. - 2013. - № 13 (135). – Р. 40-48.
- 176 Козлов, С. И. Топливные элементы - перспективные химические источники электрической энергии / С. И. Козлов, В. Н. Фатеев // Транспорт на альтернативном топливе. – 2014. – № 2 (38). – С. 7-22.
- 177 Колечко, М. В. Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина / М. В. Колечко, С. А. Шкирская, Н. П. Березина, С. В. Тимофеев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – № 5. – С. 663-672.
- 178 Кононенко, Н. А. Влияние электрического поля при химическом синтезе полианилина на поверхности гетерогенных сульфокатионитовых мембран на их структуру и свойства / Н. А. Кононенко, Н. В. Лоза, М. А.

- Андреева, С. А. Шкирская, Л. Даммак // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. – № 4. – С. 266–276.
- 179 Корчагин, О. В. Электроокисление водорода на катализаторах Pt/углеродные нанотрубки для водородо-воздушного топливного элемента // О. В. Корчагин, Н. М. Загудаева, М. В. Радина, В. А. Богдановская, М. Р. Тарасевич // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. - № 6. - С. 694-700.
- 180 Кудашова, Д. С. Влияние стабилизаторов на морфологию платиновой дисперсии, осажденной на поверхности перфторированной мембраны / Д. С. Кудашова, И. В. Фалина, Н. А. Кононенко // Электрохимия. – 2020. – Т. 56. – № 4. – С. 378-384.
- 181 Кудашова, Д. С. Изучение деградации перфторированной мембраны в процессе работы в водородном топливном элементе / Д. С. Кудашова, Н. А. Кононенко, М. А. Бровкина, И. В. Фалина // Мембраны и мембранные технологии. - 2022. - Т. 12. - № 1. - С. 29-37.
- 182 Лебедева, О. В. Протонпроводящие мембраны для водородно-воздушных топливных элементов / О. В. Лебедева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2016. – Т.6. – № 1 (16). – С. 7-19.
- 183 Лоза, Н. В. Перенос ионов через анизотропные композиты на основе гетерогенных мембран и полианилина в растворе серной кислоты / Н. В. Лоза, С. А. Лоза, Н. А. Кононенко, А. В. Магалянов // Мембраны и мембранные технологии. – 2015. – Т. 5. – № 3. – С. 202-207.
- 184 Лысова, А. А. Получение композиционных мембран МФ-4СК с анизотропным распределением полианилина и асимметрия ионного транспорта в них / А. А. Лысова, И. А. Стенина, Ю. Г. Горбунова, А. Б. Ярославцев // Высокомолекулярные соединения. Серия В. - 2011. - Т. 53. - № 1. - С. 130-136.

- 185 Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учебное пособие Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров, О. В. Яровая – Москва, 2012. – 54с.
- 186 Мулдер, М. Введение в мембранную технологию. – М.: Мир. 1999. - Р. 513.
- 187 Обзор металльнольных топливных элементов: сборник материалов XII Международной научно-технической конференции / В. А. Глушков,
- 188 Озерин, А. Н. Структурные изменения в перфторированных мембранах в процессах омыления и ориентационной вытяжки / А. Н. Озерин, А. В. Ребров, А. Н. Якунин, Л. П. Боговцева, С. Ф. Тимашев, Н. Ф. Бакеев. // Высокомол. соед. Серия А. – 1986. – Т. 28. – № 2. – С. 254-259.
- 189 Осетрова, Н. В. Термостойкие мембраны для топливных элементов / Н. В. Осетрова, А. М. Скундин // Электрохимическая энергетика. – 2007. – Т. 7. – № 1. – С. 3-16.
- 190 Павлов, В.И. Дegrаdация Pt/C-электрокатализаторов с различной морфологией в низкотемпературных топливных элементах с полимерной мембраной / В. И. Павлов, Е. В. Герасимова, Е. В. Золотухина, Г. М. Дон, Ю. А. Добровольский, А. Б. Ярославцев // Российские нанотехнологии. – 2016. – №11-12. – С. 60-66.
- 191 Пористая структура мембранных материалов: учебное пособие / Н. А. Кононенко, М. А. Фоменко, Н. П. Березина, Ю. М. Вольфкович.– Краснодар, 2013. – 121с.
- 192 Протасов, К. В. Применение композитных сульфокатионитовых мембран, модифицированных полианилином, для электродиализного концентрирования солевых растворов / К. В. Протасов, С. А. Шкирская, Н. П. Березина, В. И. Заболоцкий // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 10. – С. 1209-1218.
- 193 Рожина, Э. В. Нанотрубки галлуазита – перспективный биосовместимый материал для «умных» композитов с инкапсуляцией биологически

- активных веществ / Э. В. Рожина, А. А. Данилушкина, Е. А. Науменко, Ю. М. Львов, Р. Ф. Фахруллин // Гены и клетки. – 2014. – Т. 9. – № 3-1. – Р. 25-28.
- 194 Русанов, А. Л. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсационных полимеров / А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев, К. Мюллен // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 9. – С. 862-877.
- 195 Сапурина, И. Ю. Влияние рН на окислительную полимеризацию анилина, морфологию и свойства продуктов / И. Ю. Сапурина, Я. Стейскал // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 12. – С. 1218-1239.
- 196 Сапурина, И. Ю. Свойства протонпроводящих мембран типа «Нафион» с поверхностными наноразмерными слоями электропроводящего полианилина / И. Ю. Сапурина, М. Е. Компан, В. В. Малышкин, В. В. Розанов, Я. Стейскал // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 6. – С. 744-754.
- 197 Сафронихин, А. В. Химическое модифицирование поверхности высокодисперсных кристаллов солей металлов / А. В. Сафронихин, Г. В. Эрлих, Г. В. Лисичкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2014. – Т. 50. – № 5. – С. 473-482.
- 198 Сафронова, Е. Ю. Синтез и исследование гибридных мембран МФ-4СК– $\text{SiO}_2$ , модифицированных фосфорно-вольфрамовой гетерополикислотой / Е. Ю. Сафронова, И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 16-20.
- 199 Стенина, И. А. Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты / И. А. Стенина, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 3. – С. 241-251.
- 200 Стенина, И. А. Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (обзор) / И. А. Стенина, Е. Ю. Сафронова А. В. Левченко, Ю.

- А. Добровольский, А. Б. Ярославцев // Теплоэнергетика. - 2016. - № 6. - С. 4-18.
- 201 Тарасевич, М. Р. PtCoCr катализаторы для катодов топливных элементов: электрохимическая активность, содержание Pt, тип носителя, структура и коррозионные свойства // М. Р. Тарасевич, В. А. Богдановская, Ю. Г. Гаврилов, Г. В. Жутаева, и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2013. – Т. 49. - № 2. - С. 127-148.
- 202 Тусеева, Е. К. Углеродные нанотрубки как носитель для Pt- и Pt-Ru-катализаторов в реакциях, протекающих в топливных элементах / Е. К. Тусеева, Н. А. Майорова, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская, Ю. М. Вольфович, А. В. Крестинин, Г. И. Зверева, В. А. Гринберг, О. А. Хазова // Электрохимия. – 2008. - Т. 44. - №8. – С. 955-964.
- 203 Фалина, И. В. Диффузия растворов в процессе матричного синтеза композитных мембран МФ-4СК-полианилин и транспортные свойства полученных материалов / И. В. Фалина, Н. П. Березина // Высокомолекул. соедин. Серия Б. – 2010. – Т. 52. - № 4. – С. 715-723.
- 204 Фалина, И. В. Морфология и транспортные свойства гибридных материалов на основе перфторированных мембран, полианилина и платины / И. В. Фалина, Д. С. Попова, Н. А. Кононенко // Электрохимия. - 2018. - Т. 54. - № 11. - С. 936-943.
- 205 Фалина, И. В. Электропроводящие и диффузионные свойства перфторированных сульфокатионитовых мембран в процессе их модифицирования полианилином: дис. ... канд. хим. наук: Фалина Ирина Владимировна. – Краснодар, 2012. – 147с.
- 206 Фалина, И. В. Электротранспортные свойства и морфологические особенности композитов на основе перфторированных мембран типа Нафион, полианилина и дисперсии платины / И. В. Фалина, Н. А. Кононенко, Д. С. Попова // Наука Кубани. – 2017. – № 3. – С. 26-34.

- 207 Филиппов, А. Н. Транспортные свойства гибридных перфторированных мембран МФ-4СК, объемно модифицированных нанотрубками галлуазита / А. Н. Филиппов, Д. С. Афонин, Н. А. Кононенко, С. А. Шкирская // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2015. - Т. 15. - № 6. – P. 867-873.
- 208 Филиппов, С. П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С. П. Филиппов, А. Б. Ярославцев // Успехи химии. - 2021. - Т. 90. - №6. - С. 627-643.
- 209 Харитоновна, Е. А. Характеристики ионообменных мембран модифицированных полианилином / Е. А. Харитоновна, Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин, И. Г. Шайхиев // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т.19. – №3. – С.107-109.
- 210 Черняева, М. А. Структура транспортных каналов и электрохимические свойства модифицированных ионообменных мембран: дис. ... канд. хим. наук: Черняева Мария Александровна. – Краснодар, 2010. – 156с.
- 211 Шалимов, А. С. Транспортные свойства мембран МФ-4СК, модифицированных гидратированным кислым фосфатом циркония / А. С. Шалимов, А. И. Перепелкина, И. А. Стенина, А. И. Ребров, А. Б. Ярославцев // Журн. неорг. химии. - 2009. - Т. 54. - №.3. - С. 403-408.
- 212 Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 3-4. – С. 33-53.
- 213 Ярославцев, А. Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран / А. Б. Ярославцев // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – № 11. – С. 1094-1112.
- 214 Ярославцев, А. Б. Мембраны и мембранные технологии / Отв. ред. А.Б. Ярославцев. – М.: Научный мир, 2013. – 612с.



- 215 Ярославцев, А. Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова, Е. В. Герасимова, Е. А. Сангинов. // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – № 3. – С. 191-220.
- 216 Ярославцев, А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А. Б. Ярославцев // Высокомол. соедин. Серия А. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367-1392.
- 217 Яштулов, Н. А. Водородная энергетика возобновляемых источников тока / Н. А. Яштулов, М. В. Лебедева // Российский технологический журнал. - 2017. - Т. 5. - № 3 (17). - С. 58-73.



**АКТ**

об использовании результатов диссертационной работы Кудашовой Дарьи Сергеевны «Получение и свойства перфторированных мембран, модифицированных платиной, для водородного топливного элемента», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия


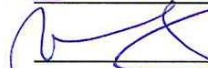
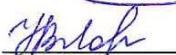
Комиссия в составе: и.о. заведующего кафедрой, д-ра хим. наук, профессора Фалиной И.В., д-ра хим. наук, профессора Шельдешова Н.В., канд. хим. наук, доцента Лозы Н.В. составили настоящий акт о том, что полученные в диссертационной работе Кудашовой Д.С. результаты использованы в учебном процессе по следующим дисциплинам:

1. Методика модифицирования поверхности и объема мембран платиной используется в лабораторном практикуме по дисциплинам «Мембранная электрохимия и мембранные материалы новых поколений» (направление подготовки магистров 04.04.01 Химия) и «Физикохимия поверхности и наночастиц» (направление подготовки бакалавров 04.03.01 Химия);

2. Методика испытания мембранно-электродного блока топливного элемента используется в лабораторном практикуме по дисциплине «Электрохимическая энергетика» (направление подготовки бакалавров 04.03.01 Химия).

Результаты диссертационной работы Кудашовой Д.С. использованы при подготовке учебного пособия с грифом УМС (Мембранная электрохимия: лабораторный практикум // Н.А. Кононенко, О.А. Демина, Н.В. Лоза, И.В. Фалина, С.А. Шкирская. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 2017. – 290 с.: ил.), используемого для подготовки студентов по направлениям подготовки бакалавриата 04.03.01 Химия, 20.03.01 Техносферная безопасность, магистратуры 04.04.01 Химия и аспирантуры 04.06.01 Химические науки.

Члены комиссии:

 И.В. Фалина  
 Н.В. Шельдешов  
 Н.В. Лоза