

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОДОВ ВОДОРОДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С УПРАВЛЯЕМОЙ ПОРИСТОСТЬЮ И ТРАНСПОРТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ*

*А.О. Краснова^{1,2}, Д.В. Агафонов¹, Н.В. Глебова², А.А. Томасов²,
Н.К. Зеленина², А.А. Нечитайлов²*

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

д. 26, Московский просп., Санкт-Петербург, 190013, Россия

тел.: +7 (812) 494-92-99, +7 (812) 712-77-91; e-mail: office@technolog.edu.ru

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

д. 26, ул. Политехническая, Санкт-Петербург, 194021, Россия

тел.: +7 (812) 297-22-45, +7 (812) 297-10-17; e-mail: post@mail.ioffe.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.051-064

Заключение совета рецензентов: 12.02.19 Заключение совета экспертов: 15.02.19 Принято к публикации: 19.02.19

Несмотря на такие технические преимущества, как высокий КПД преобразования энергии, малая шумность, автономность и пр., водородные топливные элементы до сих пор не нашли массового применения в силу недостаточно высокой экономической конкурентоспособности. Известно, что значительную долю в себестоимости водородного топливного элемента составляют электродные материалы и электроды. В связи с этим в настоящей работе рассматриваются электродные материалы и электроды водородного топливного элемента. Производительность пористых электрохимических электродов определяется: электродной активностью, эффективностью переноса вещества и эффективностью переноса зарядов. Поскольку эти факторы действуют, как правило, противоположно направленно, задача подбора компонентного состава электрода часто сводится к получению оптимизационных зависимостей. При этом транспортные потери в работающем топливном элементе, как правило, являются доминирующими. В связи с этим особое внимание в данной работе уделялось структуре и транспортным характеристикам.

Полагалось, что определяющими факторами диффузионной составляющей функционирования топливного элемента являются характеристики пористой структуры электрода, влияющие на условия массового обмена и процессы конденсации воды. Большое значение имеет неоднородность ионного сопротивления, связанная с неоднородностями влажности и температуры, так как ионное сопротивление протон-проводящего компонента зависит от этих параметров.

Для управления пористой структурой и транспортными свойствами в электродный материал вводилась высокопористая функциональная добавка с большой долей транспортных пор и создавалась островковая структура протон-проводящего полимера Nafion. В качестве функциональных добавок исследовали два материала: углеродные нановолокна и терморасширенный графит. Изготовленные электродные материалы и мембранно-электродные блоки изучались с помощью методов: электронной микроскопии, снятия вольтамперных характеристик, циклической вольтамперометрии, электрохимического импеданса.

Результатом работы являются зависимости, связывающие состав электрода и его пористость, удельное ионное и электронное сопротивление, удельную площадь поверхности платины. Приведены результаты исследования диффузионного сопротивления массовому транспорту в зависимости от состава. Разработана технология электродного материала с увеличенной эффективностью массового и зарядового транспорта. Полученные результаты позволяют прогнозировать электрические характеристики катода, изготавливать электроды с заданными свойствами.

Ключевые слова: водородный топливный элемент; технология электродного материала; углеродные нановолокна; терморасширенный графит; протон-проводящий полимер Nafion.

*Краснова А.О., Агафонов Д.В., Глебова Н.В., Томасов А.А., Зеленина Н.К., Нечитайлов А.А. Технологические аспекты электродов водородного топливного элемента с управляемой пористостью и транспортными характеристиками // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE), 2019;04-06:51-64.



TECHNOLOGICAL ASPECTS OF HYDROGEN FUEL CELL ELECTRODES WITH CONTROLLED POROSITY AND TRANSPORT PROPERTIES

*A.O. Krasnova^{1,2}, D.V. Agafonov¹, N.V. Glebova², A.A. Tomasov²,
N.K. Zelenina², A.A. Nechitailov²*

¹Saint-Petersburg State Institute of Technology
26 Moskovsky Av., St. Petersburg, 190013, Russia
tel.: +7 (812) 494-92-99, +7 (812) 712-77-91, e-mail: office@technolog.edu.ru

²Ioffe Institute
26 Polytechnicheskaya Str., St. Petersburg, 194021, Russia
tel.: +7 (812) 297-22-45, +7 (812) 297-10-17, e-mail: post@mail.ioffe.ru

doi: 10.15518/isjaee.2019.04-06.051-064

Referred 12 February 2019 Received in revised form 15 February 2019 Accepted 19 February 2019

Despite such technical advantages as high energy conversion efficiency, low noise, autonomy, etc., hydrogen fuel cells have not yet been widely used due to insufficiently high economic competitiveness. It is known that a significant fraction of the hydrogen fuel cell cost is the cost of the electrode materials and electrodes. In this regard, the paper studies the electrode materials and electrodes of hydrogen fuel cell. The performance of porous electrochemical electrodes is determined by electrode activity, substance transfer efficiency, and charge transfer efficiency. Since these factors act, as a rule, in the opposite direction, the task of selecting the component composition of the electrode often comes down to obtaining optimization dependencies. It is important to note that transport losses in a running fuel cell are usually dominant. In connection with this, our work focuses on the structure and transport characteristics.

It is believed that the determining factors of the diffusion component of the functioning of the fuel cell are the characteristics of the porous structure of the electrode affecting the conditions of mass exchange and the processes of water condensation. A significant phenomenon is the inhomogeneity of the ionic resistance associated with inhomogeneities of humidity and temperature, since the ionic resistance of proton-conducting component depends on humidity and temperature.

In order to control the porous structure and transport properties, we used the technique of introducing into the electrode material a highly porous functional additive with a large proportion of transport pores and creating the island structure of the proton-conducting polymer Nafion. Two materials were investigated as functional additives: carbon nanofibers and thermally expanded graphite. The fabricated electrode materials and membrane-electrode assemblies were investigated by electron microscopy, voltammetry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy.

The result is the dependences connecting the composition of the electrode with its porosity, specific ion and electronic resistance, specific surface area of platinum. The study gives the results of diffusion resistance to mass transport depending on the composition. We have developed the technology of electrode material with increased efficiency of mass and charge transport. The results allow us to predict the electrical characteristics of the cathode, to produce electrodes with desired properties.

Keywords: hydrogen fuel cell; catalyst; electrode material technology; carbon nanofibers; thermally expanded graphite; Nafion proton-conducting polymer.



Анна Олеговна Краснова
Anna Krasnova

Сведения об авторе: аспирант, и.о. млад. науч. сотрудник в лаб. мощных полупроводниковых приборов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН.

Образование: Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) (2015 г.).

Область научных интересов: топливные элементы; электрохимические методы исследования; катализ.

Публикации: 12

h-index: 2

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6709-5559>

Research Gate: 6.97; ResearcherID: M-3787-2015

Information about the author: Ph.D. student, Junior Researcher, Ioffe Institute.

Education: Master + Bachelor in Electrochemistry, St. Petersburg State Technological Institute (Technical University).

Research interests: fuel cells; electrochemical methods of investigation; catalysis.

Publications: 12.



Дмитрий Валентинович
Агафонов
Dmitriy Agafonov

Сведения об авторе: канд. техн. наук, зав. каф. СПбГТИ(ТУ).

Образование: ЛТИ (ТУ) (1974 г.).

Область научных интересов: химические источники тока; гальванотехника; гидрометаллургия.

Публикации: более 100.
h-index: 3.

Information about the author: Ph.D in Engineering, Head of department at St. Petersburg State Technological Institute (Technical University).

Education: LTI (TU), 1974.

Research interests: chemical sources of electric current; electroplating; hydrometallurgy.

Publications: more than 100.



Надежда Викторовна Глебова
Nadezhda Glebova

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Образование: СПбГТИ (ТУ) (2003 г.).

Область научных интересов: топливные элементы; нанокатализаторы; электрохимия.

Публикации: 33, включая 1 монографию.
h-index: 5.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Researcher, Ioffe Institute.

Education: SPbSTI (TU), 2003.

Research interests: fuel cell; nanocatalyst; electrochemistry.

Publications: 33, including 1 monograph.



Андрей Алексеевич Нечитайлов
Andrey Nechitailov

Сведения об авторе: д-р техн. наук, старший науч. сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Образование: ЛТИ (ТУ) (1983 г.).

Область научных интересов: аналитическая химия; физическая химия; топливные элементы; катализаторы.

Публикации: более 100.
h-index: 6.

Information about the author: D.Sc.in Engineering, Senior Researcher at Ioffe Institute.

Education: LTI (TU), 1983.

Research interests: analytical chemistry; physical chemistry; fuel cells; catalysts.

Publications: more than 100.



Александр Александрович
Томасов
Aleksandr Tomasov

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший науч. сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Образование: ЛПИ им. М.И. Калинина, 1973, (СПбПУ).

Область научных интересов: топливные элементы; нанокатализаторы; спектроскопия электрохимического импеданса.

Публикации: 72 статьи, включая 1 монографию.
h-index: 6 (WoS), Scopus 4.

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Ioffe Institute.

Education: LPI, (SPbPU) 1973.

Research interests: fuel cell; nanocatalyst; electrochemical impedance spectroscopy.

Publications: 73, including 1 monograph.



Наталья Кирилловна Зеленина
Nataliya Zelenina

Сведения об авторе: науч. сотрудник ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Образование: СПбГЭТУ (ЛЭТИ) (1979 г.).

Область научных интересов: топливные элементы; нанокатализаторы; метод вольтамперных характеристик.

Публикации: 51.
h-index: 5.

Information about the author: Researcher at Ioffe Institute.

Education: SPbEU (LETI), 1979.

Research interests: fuel cell; nanocatalyst; method of current-voltage characteristics.

Publications: 51.



1. Введение

Топливные элементы и электролизеры востребованы благодаря таким достоинствам, как высокий КПД преобразования энергии, малая шумность, автономность и пр. В то же время существует необходимость повышения эффективности этих устройств для того, чтобы они могли успешно конкурировать с множеством традиционно используемых источников электроэнергии. Поскольку значительную долю в себестоимости водородного топливного элемента имеют электродные материалы и электроды, исследования, центром внимания которых являются эти объекты, имеют наибольшую значимость.

Современные технологические возможности позволяют получать материалы с заданными характеристиками, находящимися в довольно узком диапазоне, поэтому важным является понимание, какими именно характеристиками должен обладать материал и изготовленный из него электрод. Специфика низкотемпературных топливных элементов и электролизеров воды с протонно-проводящей мембраной определяется их компонентным составом и особенностями функционирования. Это системы, которые состоят из электрокаталитически активного компонента (наноструктурированная платина и платиновые металлы на углеродной саже в качестве носителя), протонно-проводящего полимера типа Nafion и различных функциональных добавок, призванных модифицировать структуру и электродные характеристики. Электрод обладает смешанной (электронной и ионной) проводимостью для протекания электрохимического процесса и переноса зарядов, а также имеет определенную пористость для переноса вещества. Можно отметить несколько ключевых факторов, характерных для большинства пористых электрохимических электродов, которые определяют производительность и эффективность электрода топливного элемента [1]:

1) электродная активность (активность, площадь доступной поверхности электрокатализатора);

2) эффективность переноса вещества (морфология пор, пористость);

3) эффективность переноса зарядов (доля и структура электронного и ионного проводников).

Эти факторы, как правило, действуют противоположно направленно. Например, при увеличении пористости для интенсификации переноса вещества происходит увеличение резистивных потерь и, наоборот, при увеличении доли протонно-проводящего компонента Nafion происходит изоляция части поверхности металлического электрокатализатора и возрастание диффузионного сопротивления переносу вещества из-за уменьшения пористости и т.д. Вследствие этого задача подбора компонентного состава электрода часто сводится к получению оптимизационных зависимостей, определяемых требуемыми характеристиками.

Следует отметить, что в рассматриваемых электрохимических системах основные потери приходятся на катод (кислородный электрод) [2], что связано с особенностями кинетики кислородного и водородного процесса. В первом случае плотность тока обмена на поверхности платины на несколько порядков меньше $\sim 10^{-5}$ (4-электронный механизм), во втором $\sim 10^{-1}$ А·см⁻² для условий, близких к нормальным [3–4]. Другими словами, катод ограничивает работу всей системы.

Кроме того, транспортные потери в работающем топливном элементе, как правило, являются доминирующими. Это означает, что в результате снижения потерь на перенос вещества и заряда даже при имеющейся электродной активности можно добиться существенного улучшения эффективности преобразования энергии в рассматриваемых системах. В связи с этим центром внимания данного исследования стали структура и транспортные характеристики.

В настоящей работе приведены результаты, полученные при изучении и разработке технологических приемов, позволяющих управлять структурой и транспортными характеристиками катода с целью получения электрода с заданными улучшенными характеристиками.

Список обозначений	
<i>Буквы греческого алфавита</i>	
δ	Толщина диффузионного слоя Нернста, см
λ	Длина свободного пробега молекулы, см
ρ	Удельное ионное сопротивление, см·Ом
τ	Коэффициент кривизны пор
ω	Массовая доля
ω_v	Объемное содержание
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
C	Концентрация, моль/л
ΔC	Средняя движущая сила диффузии, моль/л
D	Коэффициент свободной диффузии, м ² /с
D^*	Результирующий коэффициент диффузии, м ² /с
d	Диаметр пор, см
F	Постоянная Фарадея, Кл/моль
J	Плотность потока кислорода, моль/(см ² ·с)
j	Плотность измеренного тока, А/см ²
K	Водный электроосмотический коэффициент переноса протона
m	Коэффициент массопереноса, см/с



Продолжение списка обозначений

n	Количество вещества, моль
P	Пористость, %
R	Сопротивление электродов, Ом·см
S	Удельная площадь поверхности платины, см ² /г
v	Средняя скорость молекул газа, м/с
Индексы нижние	
0	Удельный электронный
CNT/TEG	УНТ/ТРГ
eff	Эффективный
ext	Внешнедиффузионный
i	Компонент
in	На входе ячейки
int	Внутридиффузионный
k	Кнудсеновская диффузия
MT	Массовый транспорт
out	На выходе ячейки
$reac$	Электрохимическая реакция
кз	Короткое замыкание
уд.	Удельный
Аббревиатуры	
ВАХ	Вольт-амперная характеристика
МЭБ	Мембранно-электродный блок
ТРГ	Терморасширенный графит
УНВ	Углеродные нановолокна

2. Теоретический анализ

2.1. Перенос вещества

Исследование массового транспорта в рассматриваемых пористых электродах составляет предмет диффузионной кинетики, в области которой, применительно к рассматриваемым пористым электродам, построено множество математических моделей, предпринимающих попытку описать массотранспортные потери, и получены экспериментальные данные. С точки зрения современных требований к повышенной эффективности электродов, особый интерес представляют электроды с малой удельной загрузкой платины ($0,1 \div 0,3 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) и со структурирующими добавками для снижения диффузионного сопротивления газам (в первую очередь кислороду). Так, в статье [5] представлена модель, описывающая межфазные транспортные потери (иономер, пленка воды, платиновые частицы) в диапазоне малых загрузок платины ($0,025 \div 0,2 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) и данные эксперимента. В ряде работ [6–9] показано, что транспортные потери значительно возрастают при уменьшении загрузки платины. Для определения массотранспортных потерь в актуальных работах широко применяется метод, основанный на измерении предельной диффузионной плотности тока, например [9, 10].

Согласно современным представлениям диффузионной кинетики, перенос вещества (массовый транспорт) в электрохимической системе в общем случае осуществляется по трем механизмам: диффузия, миграция, конвекция.

Поскольку в нашем случае речь идет о переносе нейтральных молекул кислорода в пористом электроде с размерами пор микронного и субмикронного

диапазона, не допускающими заметной конвекции, можно принять, что массоперенос осуществляется путем диффузии.

Второе допущение заключается в том, что, согласно геометрии характерного электрода, его площадь (длина – 1 см, ширина – 1 см) существенно больше толщины (микроны), и диффузию можно свести к одномерной диффузии вдоль оси x , перпендикулярной поверхности электрода.

Третьим допущением является принятие линейности профиля концентрации кислорода вдоль оси x .

В таком случае массоперенос можно описать уравнением Фика для одномерной стационарной диффузии (1):

$$\partial C_i / \partial t = D_i \cdot \partial^2 C_i / \partial x^2, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i -того компонента; D_i – коэффициент диффузии.

При рассмотрении простейшего случая стационарной диффузии $\partial C_i / \partial t = 0$.

Граничные условия: при $x = 0$ концентрация равна $C(0)$; при $x = \delta$ (толщина диффузионного слоя Нернста) концентрация равна C^* .

Уравнение Фика для стационарной диффузии выглядит следующим образом:

$$D_i \cdot \partial^2 C_i / \partial x^2 = 0. \quad (2)$$

Решение этого уравнения:

$$\partial C_i / \partial x = -D_i \cdot [C^* - C(0)] / \delta = \text{const}. \quad (3)$$



Отношение коэффициента диффузии к толщине диффузионного слоя Нернста ($m_i = D_i/\delta$) принято называть коэффициентом массопереноса m_i , ($\text{см}\cdot\text{с}^{-1}$). Величина, обратная коэффициенту массопереноса, $-R_{MT}$ ($\text{с}\cdot\text{см}^{-1}$), сопротивление массовому транспорту.

При протекании реакции восстановления кислорода, градиент концентрации представляет собой плотность потока кислорода (J).

Таким образом, исходя из значений плотности потока кислорода, который прямо связан с плотностью тока, и разности концентраций кислорода можно вычислить сопротивление массовому транспорту:

$$R_{MT} = \Delta C/J. \quad (4)$$

Как указано в [11, 12] в случае постоянного R_{MT} во всей активной области падение концентрации кислорода связано лишь с диффузией (незначительный перепад давления), поэтому среднюю движущую силу диффузии ΔC можно вычислить исходя из ΔC кислорода на входе (ΔC_{in}) и на выходе (ΔC_{out}) ячейки. Поскольку концентрацию кислорода в электроде в случае предельного диффузионного тока можно принять равной нулю, разность концентраций кислорода в объеме газа и электроде на входе и выходе сведется просто к концентрациям на входе и выходе.

Плотность диффузионного потока кислорода связана с плотностью тока выражением:

$$J = j/(n \cdot F). \quad (5)$$

Результаты вычисления R_{MT} зависят от плотности предельного тока и движущей силы диффузии (разности концентрации кислорода).

Плотность измеренного предельного тока, полученного из экспериментальной поляризационной кривой (ВАХ), можно выразить соотношением (6):

$$1/j = 1/j_{ext} + 1/j_{int} + 1/j_{reac}, \quad (6)$$

где j – плотность измеренного тока; j_{ext} – плотность внешнедиффузионного тока (из объема газа к электроду); j_{int} – плотность внутридиффузионного тока (в пористом электроде); j_{reac} – плотность тока электрохимической реакции восстановления кислорода.

Поскольку предельный ток наблюдается в области потенциалов, соответствующей большой поляризации, плотность тока реакции существенно больше плотностей диффузионных токов: $1/j_{reac} \rightarrow 0$.

Таким образом, стоит задача разделения плотностей внешнедиффузионного и внутридиффузионного тока. При создании соответствующих условий можно снять внешнедиффузионные ограничения. Так в случае исследования катода в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) снятие внешнедиффузионных ограничений возможно путем увеличения объемного расхода газа. В этом случае плотность тока j будет определяться внутридиффузионными потерями [10].

Увеличение плотности предельного диффузионного тока возможно за счет двух направлений модификации пористой структуры электрода: увеличение пористости, что приводит к повышению плотности потока реакционного газа, и увеличение характерного размера пор, что приводит к повышению эффективного коэффициента диффузии за счет уменьшения рассеяния молекул газа на стенках пор [13].

Как известно, эффективность диффузии реакционных газов в пористых средах сильно зависит от размера пор. В нашем случае наибольший вклад в массоперенос вносит диффузия в мезо- ($2 \div 50$ нм) и макропорах (>50 нм).

При диффузии реакционных газов в порах относительно малого диаметра – мезопорах с характерным размером $d \approx 2 \div 50$ нм, меньшим, чем длина свободного пробега молекулы, – диффузионное сопротивление обусловлено в основном столкновением молекул газа со стенками поры и процессами адсорбции/десорбции (кнудсеновская диффузия). Коэффициент диффузии в этом случае зависит от диаметра пор [14, 15]. С учетом пористости и коэффициента кривизны пор эффективный коэффициент диффузии определяется выражением (8):

$$D_k = \frac{vd}{3} (d \approx 2 - 50 \text{ нм}), \quad (7)$$

$$D_{k,eff} = \frac{D_k P}{\tau}, \quad (8)$$

где D_k – коэффициенты кнудсеновской диффузии; $D_{k,eff}$ – эффективный коэффициент кнудсеновской диффузии; v – средняя скорость молекул газа; P – пористость; τ – коэффициент кривизны пор; d – диаметр пор.

Диффузия реакционных газов наиболее эффективно проходит в транспортных макропорах с характерным размером $d \geq 100$ нм, большим, чем длина свободного пробега молекулы – свободная (молекулярная) диффузия. В этом случае диффузионное сопротивление обусловлено в основном межмолекулярными столкновениями, и коэффициент диффузии газа зависит от длины свободного пробега молекулы [14, 15].

В промежуточном диапазоне размеров пор принято вычислять результирующий эффективный коэффициент диффузии D_{eff} , используя закон аддитивности (10).

Для количественной оценки изменения эффективного коэффициента диффузии D_{eff} при изменении размера пор можно использовать соотношение (11), полученное путем подстановки (9) и (10) в (11):

$$D = \frac{v\lambda}{3} (d \geq 100 \text{ нм}), \quad (9)$$

$$\frac{1}{D_{eff}} = \frac{1}{D_{k,eff}} + \frac{1}{D_{eff}}, \quad (10)$$

$$D'_{eff} = \frac{d}{d + \lambda} D_{eff}, \quad (11)$$

где D – коэффициент свободной диффузии; λ – длина свободного пробега молекулы.

Из сказанного следует, что определяющими факторами диффузионной составляющей функционирования топливного элемента являются характеристики пористой структуры электрода, влияющие на условия массового обмена и процессы конденсации воды.

2.2. Перенос заряда

Перенос заряда в рассматриваемых системах имеет свои особенности и тесно связан с переносом вещества, в первую очередь с переносом воды.

Зарядовый транспорт в электродах твердополимерных топливных элементов и электролизеров, содержащих протонпроводящий полимер типа Nafion и металл-углеродный компонент (Pt/C), обычно лимитирован транспортом протонов, поскольку ионная проводимость Nafion (удельное сопротивление влажного материала $10^5 \div 10^6$ Ом·см) на несколько порядков меньше электронной проводимости углеродной сажи [16]. Nafion не является единственным компонентом электрода, и увеличение его доли влечет за собой уменьшение пористости и площади доступной поверхности платины [17]. Одной из задач при разработке электрода является оптимизация его компонентного состава, в частности содержания Nafion, с тем, чтобы была обеспечена хорошая газопроницаемость (массовый транспорт) при относительно небольшом ионном сопротивлении.

В мембранно-электродном блоке, состоящем из последовательных слоев: катода, мембраны, анода, – в условиях генерации и протекания электрического тока имеют место следующие массовые потоки:

1. Молекулярный кислород диффундирует из прикатодного объема в пористый катод.
2. Молекулярный водород диффундирует из прианодного объема в пористый анод, где на поверхности платинированной углеродной сажи расщепляется на гидратированные протоны и электроны.
3. Гидратированные протоны перемещаются через влажную мембрану (Nafion) на катод.

На катоде на поверхности платины гидратированные протоны соединяются с кислородом, образуя воду, которая диффундирует в двух направлениях: в сторону прикатодного пространства и через мембрану в сторону анода.

Учитывая, что каждый протон с анода уносит некоторое количество молекул воды на катод (по данным [18], водный электроосмотический коэффициент переноса протона K изменяется от 0,4 до 1,6 при влагосодержании Nafion от 6 до 22 молекул воды на сульфогруппу соответственно), можно сделать вывод о том, что анод осушается. Обратный же поток воды на анод возникает за счет воды, образующейся в ре-

зультате стандартной экзотермической электрохимической реакции: $4\text{H}^+ \cdot \text{K}\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- = (\text{K}+2)\text{H}_2\text{O} + \text{Q}$.

Температура в зоне реакции всегда выше, чем на поверхности электрода и в приэлектродном пространстве, что способствует выносу воды продуваемыми газами (кислородом и водородом) даже в случае, когда их относительная влажность близка к 100 %. В связи с этим возникает и градиент концентрации воды в направлении прикатодного пространства.

Распределение воды в системе зависит от многих факторов, наиболее значимыми из которых являются наряду с пористостью и гидрофильностью электродов поляризация и плотность тока [18–21].

При небольших поляризациях, в области ВАХ с преобладанием активационных и резистивных поляризаций, и небольшом вкладе потерь можно считать, что концентрация кислорода практически одинаковая по толщине катода (несколько уменьшается к мембране), и, следовательно, выделение воды также близко к равномерному по толщине катоду. Таким образом, концентрационный профиль воды в катоде будет выглядеть как кривая с максимумом в толще электрода с уменьшением концентрации к границам с прикатодным пространством и мембраной. При больших поляризациях, в соответствии с правилами электрохимической кинетики [1], зона электрохимической реакции и, соответственно, область выделения воды вытесняется на поверхность электрода.

Необходимо отметить, что влажность Nafion, находящегося в равновесии, например, с кислородом со 100 % относительной влажностью, не достигает предельно возможной влажности (влагосодержание около 22 молекул H_2O на одну группу $-\text{SO}_3\text{H}$), и, следовательно, его ионное сопротивление примерно в 3–5 раз выше полностью гидратированного Nafion [22, 23]. Поскольку ионное сопротивление Nafion сильно зависит от влажности (чем больше влажность, тем меньше сопротивление), в действующем МЭБ должен наблюдаться соответствующий профиль ионного сопротивления, обратный распределению влажности.

Согласно этому, даже при условии однородности исходного состава электродов в них могут возникать неоднородности свойств в процессе генерации электрического тока. Наиболее значимым явлением в этом случае можно считать неоднородность ионного сопротивления, связанную с неоднородностями влажности и температуры, так как ионное сопротивление Nafion зависит от этих параметров.

3. Технологические решения и их практическая реализация

3.1. Подходы

Для управления пористой структурой и транспортными свойствами в электродный материал вводилась высокопористая функциональная добавка с большой долей транспортных пор и создавалась ост-



ровковая структура протон-проводящего полимера Nafion. В качестве функциональных добавок исследовали два материала: углеродные нановолокна

(УНВ) и терморасширенный графит (ТРГ). Структурные характеристики этих материалов приведены в табл. 1 [24].

Таблица 1
Структурные характеристики углеродных нановолокон и терморасширенного графита для модификации морфологии пор в электроде

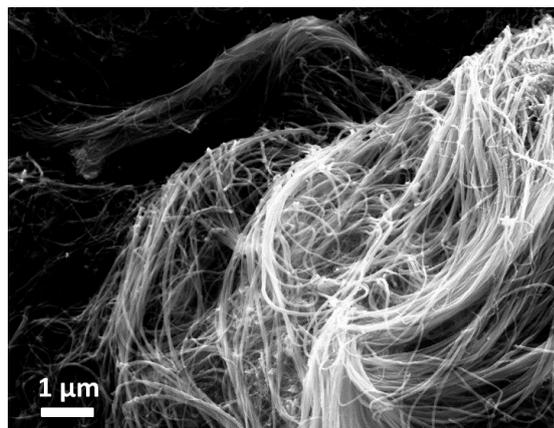
Table 1
Structural characteristics of carbon nanofibers and thermally expanded graphite which were used to modify the morphology of pores in the electrode

Параметр	Значение для УНВ	Значение для ТРГ
Внешний диаметр	30 ÷ 80 нм	0,1 ÷ 0,4 мм
Внутренний диаметр	10 ÷ 20 нм	–
Длина	≥20 мкм	1 ÷ 12 мм
Доля примесей: начальная (после очистки)	≤5 % (≤1)	≤6 % –
Насыпная плотность	0,03 ÷ 0,05 г·см ⁻³	0,0015 г·см ⁻³
Удельная поверхность	180 ÷ 200 м ² ·г ⁻¹	143,4 м ² ·г ⁻¹
Термическая устойчивость на воздухе	≤600 °С	≤450 °С

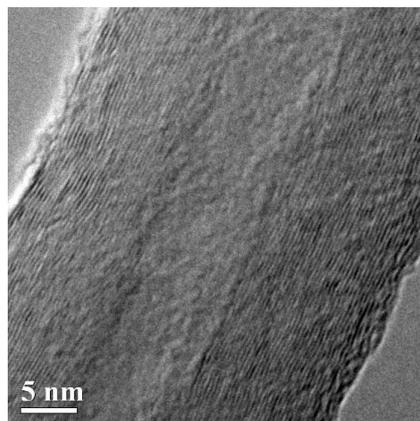
Эти технологические решения направлены на создание структуры с высокой пористостью, большой долей транспортных пор, которая имеет пространственно изолированные агломераты Nafion, минимально покрывающие поверхность платины.

3.2. Материалы

В ходе экспериментов использовали многостенные углеродные нановолокна типа Таунит МД (производство ООО «НаноТехЦентр», Тамбов), платинированную углеродную сажу с массовым содержанием платины 40 % (коммерческий продукт марки E-TEK) и коммерческий раствор Nafion. В качестве ТРГ использовали углеродный материал [25] (рис. 1).



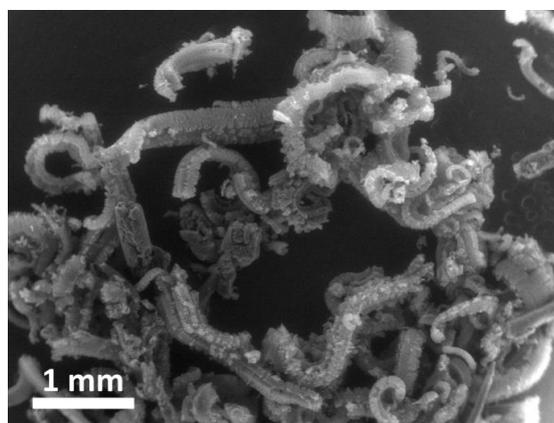
a



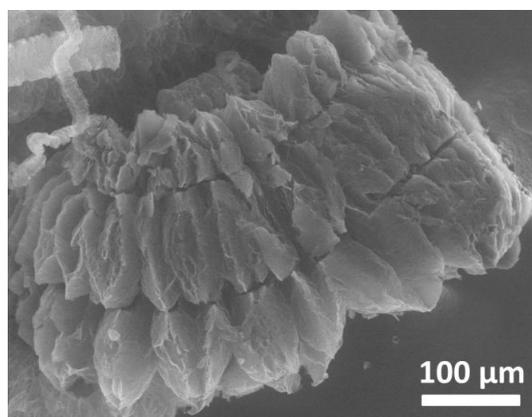
b

Рис. 1 – Микрофотографии: а – УНВ типа Таунит МД, общий вид; б – УНВ типа Таунит МД, единичное волокно; с – ТРГ, общий вид; д – ТРГ, часть единичной нити

Fig. 1 – Micrographs: a – Taunit MD type CNF, general view; b – Taunit MD type CNF, single fiber; c – TEG, general view; d – TEG, part of a single thread



c



d

На макроуровне ТРГ представляет собой нити, размеры которых приведены в табл. 1.

3.3. Технология

Технологические операции приготовления дисперсии электродного материала для изготовления МЭБ включали две стадии: механическое и ультразвуковое диспергирование смеси точных навесок компонентов в смеси «и-пропанол – вода». Объемное соотношение жидких составляющих «и-пропанол : вода» находилось в диапазоне 1:1 – 1:5. Отношение твердой фазы к жидкой в конечной дисперсии при этом находилось в диапазоне 1:40 – 1:80. Формирование электродов проводили способом, предусматривающим предварительное коагулирование Nafion из его раствора в жидкой фазе с последующим введением в структуру электрода [26]. Для этого коммерческий раствор Nafion в заданной концентрации перед добавлением в дисперсию разбавляли водой в объемном соотношении 1:1.

Механическое диспергирование выполняли на магнитной мешалке типа Milaform MM-5M со скоростью вращения якоря ~400 оборотов в минуту с изолированным в пластиковый кожух якорем до визуально однородной (без видимых комочков) массы ~0,5 часа. Последующее ультразвуковое диспергирование проводили в ультразвуковой ванне типа Branson 3510 в течение 40 ÷ 100 часов до получения однородной, не расслаивающейся в течение минуты дисперсии.

Мембранно-электродные блоки изготовлены путем нанесения однородной дисперсии компонентов непосредственно на протонно-проводящую мембрану через маску из нержавеющей стали. Перед нане-

сением электродного материала мембрану выдерживали в 0,5 М серной кислоты в течение 15 минут при температуре 70 ± 80 °С с последующей пятикратной промывкой водой. Электроды изготавливали методом намазывания дисперсии компонентов в смеси «и-пропанол – вода» на протонно-проводящую мембрану типа Nafion (марка МФ4-СК) толщиной 50 мкм. Мембрану термостатировали при 85 °С на плитке типа Ika C-MAG HP 7 с терморегулятором. Количество нанесенного материала контролировали гравиметрически.

Модифицирование пористой структуры осуществляли путем введения в электрод на стадии приготовления углеродных нановолокон типа Таунит МД с каркасной структурой и высокой пористостью [27] или терморасширенного графита. По данным производителя и авторов настоящей статьи по вычислению пористости на основании измерения насыпной плотности, пористость УНВ типа Таунит МД составляет ~98 %.

3.4. Управление пористостью

Для управления эффективностью переноса вещества использовали прием модифицирования пористости электродов посредством введения добавок углеродных материалов.

Исследовали зависимости пористости от массовой доли добавки в электродном материале при постоянном содержании Nafion и от массовой доли Nafion при постоянном соотношении Pt/C: добавка (рис. 2).

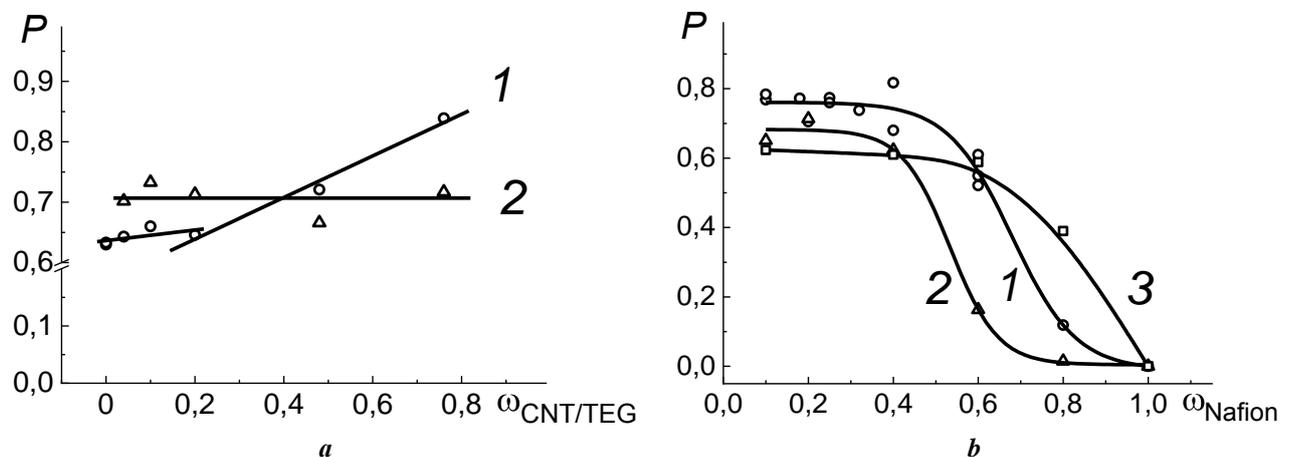


Рис. 2 – Зависимости пористости электродов P различного состава: a – от массового содержания добавки УНВ или ТРГ $\omega_{CNT/TEG}$ при массовой доле Nafion 0,20; b – от массового содержания Nafion ω_{Nafion} при массовом соотношении Pt/C : добавка УНВ или ТРГ = 1. Nafion предварительно коагулирован. Пористость Nafion принимали равной нулю: 1 – с добавкой УНВ; 2 – с добавкой ТРГ; 3 – без добавок

Fig. 2 – Dependencies of electrodes porosity P of different composition: a – on the mass content of the additive CNF or TEG $\omega_{CNT/TEG}$ with a mass fraction of Nafion 0.20; b – on the mass content of Nafion ω_{Nafion} at the mass ratio of Pt/C: additive CNF or TEG = 1. Nafion is pre-coagulated. The porosity of Nafion was assumed to be zero: 1 – with the addition of CNF; 2 – with the addition of TEG; 3 – without additives

Как видно на рис. 2, зависимости для разных добавок различны. В случае добавки УНВ (рис. 2а) при ее относительно небольшой доле происходит заполнение пустот в структуре УНВ, и пористость практи-

чески не растет. Дальнейшее увеличение доли УНВ приводит к линейному увеличению пористости за счет пустот УНВ [24].

В случае ТРГ (рис. 2а) пористость электродного материала практически не зависит от содержания ТРГ и находится на уровне ~68 %, что связано с расслоением ТРГ в процессе ультразвуковой обработки – происходит трансформация его структурных элементов в тонкие пластины (расслоение), на поверхности которых происходит распределение углеродной сажи и Nafion [28].

Пористость электродного материала при постоянном массовом соотношении углеродных компонентов (рис. 2b) зависит от содержания Nafion. Структурная роль Nafion в материале заключается в заполнении пустот между углеродными компонентами, в результате которого увеличение массовой доли Nafion приводит к существенному уменьшению пористости [28]. При этом резкое падение пористости для различных добавок происходит при разных содержаниях Nafion: для УНВ в интервале от 0,5 до 0,8; для ТРГ в интервале от 0,4 до 0,6. Это позволяет сделать вывод о большей модифицирующей способности УНВ. Добавка УНВ дает возможность использовать материалы с относительно большим содержанием Nafion при сохранении пористости на высоком уровне.

Полученные зависимости позволяют прогнозировать пористость электродного материала в зависимости от его компонентного состава.

3.5. Управление транспортными свойствами

3.5.1. Управление переносом зарядов

В качестве величины, характеризующей эффективность транспорта гидратированных протонов использовали удельное ионное сопротивление (ρ), которое определяли по наклону прямолинейного участка ВАХ с учетом сопротивления протеканию электрохимической реакции и сопротивления контактов и мембраны, измеренных методом спектроскопии электрохимического импеданса, как в [29]. На рис. 3 показаны зависимости ρ электрода от содержания Nafion для различных систем.

На рис. 3 видно, что для трех систем наблюдаются качественно одинаковые зависимости – имеет место минимум сопротивления при содержании Nafion около 40 %. При этом в различных системах сопротивление по-разному возрастает при дальнейшем увеличении количества Nafion. Системы без добавок и с добавкой ТРГ демонстрируют близкий ход кривых, тогда как в системе с УНВ происходит менее значительное увеличение сопротивления. Для системы без добавок приведены данные как с традиционной (пленочной) структурой Nafion, так и с предварительно коагулированным Nafion. Для системы с предварительно коагулированным Nafion ионное

сопротивление несколько выше, что соответствует представлениям о структуре такой системы. В случае предварительного коагулирования Nafion образует более изолированные агломераты. Ионное сопротивление системы с УНВ практически на всем диапазоне содержаний Nafion лежит в области меньших значений по сравнению с остальными системами. Это можно связать с особенностями структурообразования в случае добавки УНВ [24]. Каркасная структура УНВ способствует образованию преимущественно островковой формы Nafion, что в свою очередь приводит к меньшему блокированию поверхности платины полимером и, соответственно, увеличивает концентрацию центров генерации воды.

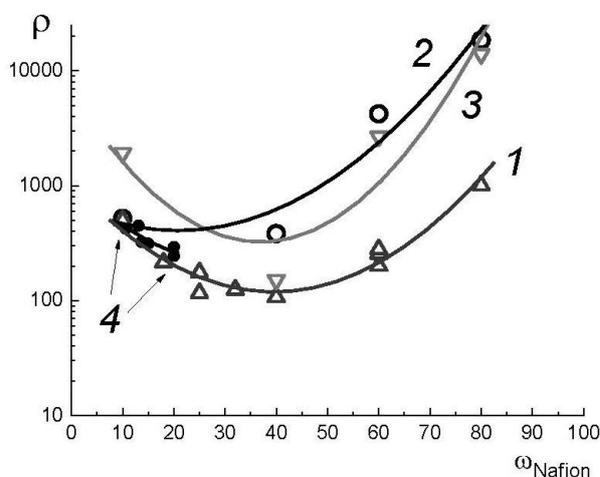


Рис. 3 – Зависимости удельного ионного сопротивления электродов ρ (Ом·см) с различными функциональными добавками от содержания Nafion ω_{Nafion} (%). Массовое соотношение Pt/C: добавка УНВ или ТРГ = 1: 1 – с добавкой УНВ; 2 – с добавкой ТРГ; 3 – без добавок; 4 – без добавок и без предварительного коагулирования Nafion

Fig. 3 – Dependences of the specific ionic resistance of the electrodes ρ (Ohm·cm) with various functional additives on the content of Nafion ω_{Nafion} (%). The mass ratio of Pt/C: additive CNF or TEG = 1: 1 – with the addition of CNF; 2 – with the addition of TEG; 3 – without additives; 4 – without additives and without preliminary coagulation of Nafion

На рис. 4 показаны зависимости удельной площади поверхности платины для различных систем. На этом рисунке видно, что в случае УНВ имеет место уникальная форма зависимости удельной площади поверхности платины от содержания Nafion с максимумом, достигающим теоретически возможного значения. Чистый Е-ТЕК (40 % Pt) имеет паспортное значение, равное $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Pt). В случае остальных систем удельная площадь поверхности платины существенно ниже. Для систем без добавок в случае предварительно коагулированного Nafion площадь поверхности платины менее чувствительна к увеличению содержания Nafion.

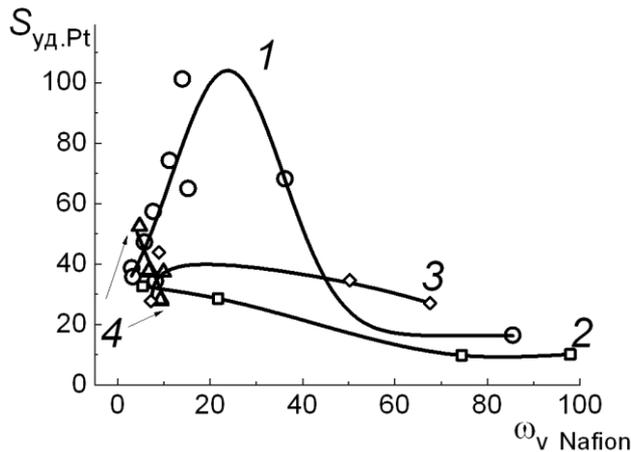


Рис. 4 – Зависимость удельной площади поверхности платины $S_{уд.Pt}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) от объемного содержания Nafion $\omega_{V Nafion}$ (%) для различных систем. Массовое соотношение Pt/C: добавка УНВ или ТРГ = 1: 1 – с добавкой УНВ; 2 – с добавкой ТРГ; 3 – без добавок; 4 – без добавок и без предварительного коагулирования Nafion (пленочный Nafion)

Fig. 4 – The dependence of the specific surface area of platinum $S_{уд.Pt}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$) on the volume content of Nafion $\omega_{V Nafion}$ (%) for various systems. The mass ratio of Pt/C: additive CNF or TEG = 1: 1 – with the addition of CNF; 2 – with the addition of TEG; 3 – without additives; 4 – without additives and without preliminary coagulation of Nafion (film Nafion)

С прикладной точки зрения эти зависимости показывают оптимальную долю Nafion в электроде и позволяют оценить потери ионного транспорта для различных систем. С точки зрения понимания причин, приводящих к таким формам кривых, можно высказать предположение о недостаточной увлажненности Nafion в случае его слишком высокого содержания и, соответственно, относительно малой концентрации центров генерации воды (платины) [30]. Различная скорость увеличения ионного сопротивления для систем без добавок, с ТРГ и с УНВ пока непонятна и требует дальнейших исследований, но можно предположить, что это связано с различной кинетикой увлажнения Nafion.

На следующем рисунке (рис. 5) приведены зависимости удельного электронного сопротивления для этих же систем.

Система без добавок показывает резкий рост электронного сопротивления при увеличении содержания Nafion выше 60 %, что, очевидно, обусловлено уменьшением доли электропроводящих компонентов. В противоположность этому электронное сопротивление систем с УНВ и ТРГ линейно растет на всем исследованном диапазоне содержания Nafion. Зависимости на рис. 5 демонстрируют относительно небольшой рост удельного электронного сопротивления – на 12 ÷ 50 %.

Отметим, что зависимости электронного сопротивления систем без добавок и с УНВ от содержания Nafion практически совпадают как по значениям, так и по наклону прямой до 60 % Nafion. Прямая сопротивлений системы с ТРГ лежит в области меньших значений.

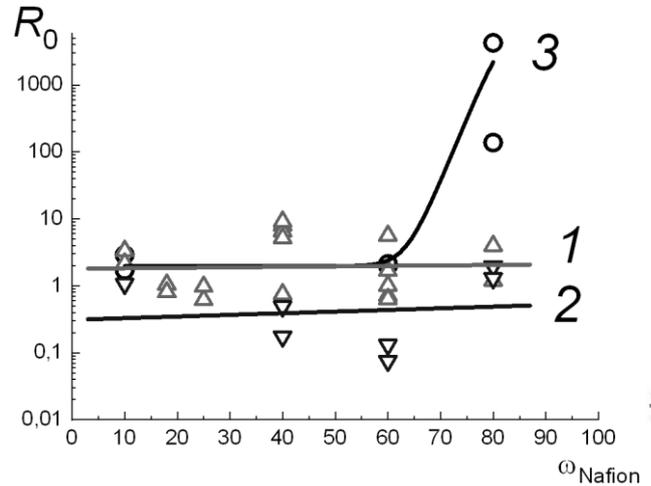


Рис. 5 – Зависимости удельного электронного сопротивления электродов с различными функциональными добавками R_0 (Ом·см) от содержания Nafion ω_{Nafion} (%). Массовое соотношение Pt/C: добавка УНВ или ТРГ = 1: 1 – с добавкой УНВ; 2 – с добавкой ТРГ; 3 – без добавок

Линейный характер зависимостей электронного сопротивления для систем с УНВ и ТРГ на всем исследованном интервале свидетельствует об отсутствии разрыва сплошности электропроводящей среды и связано с особенностями структурообразования. В системах с УНВ образуется каркас нановолокон, обеспечивающий протекание тока [24, 31]. В случае с ТРГ, вероятно, система имеет относительно крупные структурные элементы [28], также обеспечивающие протекание электронов.

3.5.2. Управление переносом вещества

Массотранспортные характеристики электродов различных систем оценивали по плотности тока короткого замыкания, поскольку она близка к плотности предельного диффузионного тока и однозначно определяет массотранспортные потери, сопротивление массовому транспорту R_{MT} . Для сравнения различных систем выбрано содержание Nafion, равное 40 %, при котором наблюдается минимум ионного сопротивления для рассматриваемых электродов. Результаты приведены в табл. 2.



Таблица 2
Плотности токов КЗ для мембранно-электродных блоков с электродами, содержащими различные добавки (массовая доля Nafion 0,4; система O₂/H₂)
Table 2
Short-circuit current density for membrane-electrode assembly with electrodes containing various additives (mass Nafion fraction 0.4, O₂/H₂ system)

Образец	Доля добавки	$J_{кз}, \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$
НАНГ-41	0	1 780
НАНГ-71	0,3 (ТРГ)	790
НАНГ-67	0,3 (УНВ)	1 900

Как следует из табл. 2, наименьшее сопротивление массопереносу наблюдается у образца, содержащего углеродные нановолокна.

4. Заключение

Созданы научно-технологические основы управления массовым и зарядовым транспортом пористого катода со смешанной проводимостью, состоящего из электрохимически активного материала (наночастицы платины), функциональных каркасообразующих углеродных материалов, Nafion.

Принципиально новым явилось создание островковой полимерной структуры, состоящей из агломератов Nafion размером 200 ÷ 400 нм, статистически распределенных в электроде, посредством коагулирования раствора перед введением в структуру электрода и введением каркасообразующих углеродных нановолокон, что позволило существенно увеличить эффективность использования поверхности платины и уменьшить массотранспортные потери.

Исследование пористости композитного материала показало, что в случае добавки УНВ при ее относительно небольшой доле происходит заполнение пустот в структуре УНВ, и пористость практически не растет. Дальнейшее увеличение доли УНВ приводит к линейному увеличению пористости за счет пустот УНВ. В случае ТРГ пористость электродного материала практически не зависит от содержания ТРГ и находится на уровне ~68 %, что связано с расслоением ТРГ. Увеличение массовой доли Nafion в электродном материале при постоянном массовом отношении углеродных компонентов приводит к существенному уменьшению пористости. При этом для УНВ падение пористости происходит в интервале содержаний Nafion от 0,5 до 0,8, для ТРГ – в интервале от 0,4 до 0,6. Это позволяет сделать вывод о большей модифицирующей способности УНВ.

Исследование ионного сопротивления композитного материала показало, что минимум сопротивления соответствует содержанию Nafion около 40 % для всех систем. При содержании Nafion более 40 % в системе с УНВ происходит наименьшее увеличение сопротивления по сравнению с другими систе-

мами. Для системы с предварительно скоагулированным Nafion ионное сопротивление несколько больше, что соответствует представлениям о структуре такой системы.

Исследование зависимости удельной площади поверхности платины от доли Nafion показало, что в случае УНВ имеет место уникальная форма зависимости с максимумом, достигающим теоретически возможной величины. В случае остальных систем удельная площадь поверхности платины существенно ниже.

Исследование удельного электронного сопротивления электродов показало, что система без добавок показывает резкий рост электронного сопротивления при увеличении содержания Nafion выше 60 %. В противоположность этому электронное сопротивление систем с УНВ и ТРГ линейно растет на всем исследованном диапазоне содержаний Nafion. Эти системы демонстрируют относительно небольшой рост на 12 ÷ 50 %. Линейный характер зависимостей электронного сопротивления для систем с УНВ и ТРГ на всем исследованном интервале свидетельствует об отсутствии разрыва сплошности электропроводящей среды и связано с особенностями структурообразования.

Исследование переноса вещества показало, что наименьшее сопротивление массопереносу наблюдается у образца, содержащего углеродные нановолокна.

Полученные результаты позволяют прогнозировать электрические характеристики катода, изготавливать электроды с заданными свойствами.

Список литературы

- [1] PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications / Zhang J. – London: Springer, 2008. – 1137 p.
- [2] PEM Fuel cell testing and diagnosis / Zhang J. [et al.] – Elsevier, 2013. – 600 p.
- [3] Parthasarathy, A. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface – a microelectrode investigation / A. Parthasarathy [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 1992. – Vol. 139. – No. 9. – P. 2530–2537.
- [4] Wagner, N. Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells / N. Wagner [et al.] // Electrochim. Acta. – 1998. – Vol. 43. – P. 3785–93.
- [5] Hao, L. Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells / L. Hao // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – No. 8. – P. F854–F867.
- [6] Baker, D.R. Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cell by limiting current methods / D.R. Baker [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2009. – Vol. 156. – No. 9. – P. B991–B1003.
- [7] Nonoyama, N. Analysis of oxygen-transport diffusion resistance in proton-exchange-membrane fuel cells / N. Nonoyama [et al.] // J. Electrochem. Soc. – 2011. – Vol. 158. – P. B416–B423.



- [8] Reshетенко, Т. Comparison of two physical models for fitting pem fuel cell impedance spectra measured at a low air flow stoichiometry / Т. Reshетенко, А. Kulikovskiy // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol. 163. – No. 3. – P. F238–F246.
- [9] Greszler, T.A. The impact of platinum loading on oxygen transport resistance / T.A. Greszler [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2012. – Vol. 159. – P. F831–F840.
- [10] Глебова, Н.В. Развитие метода измерения диффузионного сопротивления структур электродных материалов пористых электродов на основе протонпроводящего иономера и углеродных наноматериалов / Н.В. Глебова [и др.] // *ЖТФ.* – 2017. – Т. 87. – Вып. 12. – С. 1865–1870.
- [11] Beuscher, U. Experimental method to determine the mass transport resistance of a polymer electrolyte fuel cell / U. Beuscher // *J. Electrochem. Soc.* – Vol. 153. – No. 9. – P. A1788–A1793.
- [12] Cussler, E. L. Diffusion-mass transfer in fluid systems / E.L. Cussler. – 3d Ed. – Cambridge: Cambridge University Press, 2009. – 660 p.
- [13] Нечитайлов, А.А. Особенности массового транспорта на катоде водородного топливного элемента в присутствии УНТ / А.А. Нечитайлов [и др.] // *ЖТФ.* – 2015. – Т. 85. – Вып. 11. – С. 97–103.
- [14] Бремер, Г.П. Введение в гетерогенный катализ / Г.П. Бремер. – М.: Мир, 1981. – 160 с.
- [15] Панченков, Г.М. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие для вузов / Г.М. Панченков–3-е изд. исправл. и доп. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
- [16] Shetzline, J. A. Quantifying electronic and ionic conductivity contributions in carbon/polyelectrolyte composite thin films / Shetzline J. A., Creager S. E. // *Journal of the electrochemical society.* – 2014. – Vol. 161. – No. 14. – P. H917–H923.
- [17] Okumura, M. Correlating cathode microstructure with PEFC performance using FIB-SEM and TEM / M. Okumura [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2017. – Vol. 164. – No. 9. – P. F928–F934.
- [18] Xu, F. Study of electro-osmotic drag coefficients in Nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR / F. Xu [et al.] // *Journal of Membrane Science.* – 2017. – Vol. 536. – P. 116–122.
- [19] Fathi, H. Insights into the role of wettability in cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell; pore scale immiscible flow and transport processes / H. Fathi [et al.] // *Journal of Power Sources.* – 2017. – Vol. 349. – P. 57–67.
- [20] Нечитайлов, А.А. Особенности функционирования мембранно-электродного блока в составе воздушно-водородного топливного элемента / А.А. Нечитайлов [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2013. – Т. 39. – Вып. 17. – С. 17–26.
- [21] Глебова, Н.В. Катод водородного топливного элемента с модифицированной структурой и гидрофобностью / Н.В. Глебова [и др.] // *ЖПХ.* – 2015. – Т. 88. – Вып. 5. – С. 726–731.
- [22] Liu, L. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis / L. Liu [et al.] // *Journal of Membrane Science.* – 2016. – Vol. 504. – P. 1–9.
- [23] Saito, M. Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells / M. Saito [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. – P. 16064–16070.
- [24] Краснова, А.О. Технология и структурные характеристики электродного материала системы Pt/C-Таунит МД-Nafion / А.О. Краснова [и др.] // *ЖПХ.* – 2016. – Т. 89. – Вып. 6. – С. 756–761.
- [25] Мазин В.И., Мазин Е.В. Способ получения пористого углеродного материала на основе высоко-расщепленного графита. Пат. 2581382 Российская Федерация МПК С01В 31/04, В82В 3/00, В01J 20/20; заявитель и патентообладатель Е.В. Мазин. – № 2014116365/05; опублик. 20.04.2016. Бюл. №11.
- [26] Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *J. Power Sources.* – 2004. – Vol. 130. – P. 61–76.
- [27] УНТ серии «Таунит» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/index.php/productions/87-cnm-taunit> – Заглавие с экрана. – (Дата обращения: 14.02.2019).
- [28] Краснова, А.О. Структурообразование в технологии электродного материала, содержащего наночастицы платины на углеродной саже, протонпроводящий полимер Nafion и терморасширенный графит / А.О. Краснова [и др.] // *ЖПХ.* – 2017. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 299–306.
- [29] Глебова, Н.В. Ионный транспорт в пористых электродах со смешанной проводимостью / Н.В. Глебова [и др.] // *ЖТФ.* – 2017. – Т. 87. – Вып. 6. – С. 880–883.
- [30] Нечитайлов, А.А. Ионное сопротивление наноструктурированного электрохимического электрода в неравновесных условиях / А.А. Нечитайлов [и др.] // *Письма в ЖТФ.* – 2018. – Т. 44. – Вып. 23. – С. 120–128.
- [31] Краснова, А.О. Транспорт зарядов в электроде водородного топливного элемента, содержащем углеродные нановолокна / А.О. Краснова [и др.] // *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEЕ).* – 2018. – №19–21. С. 40–51.

References

- [1] Zhang J. PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications. London: Springer, 2008; 1137 p.
- [2] Zhang J. et al. PEM Fuel cell testing and diagnosis. Elsevier, 2013; 600 p.
- [3] Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A.J., Martin C.R. Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion interface – a microelectrode investigation. *J Electrochem Soc.*, 1992;139(9):2530–2537.
- [4] Wagner N., Schnurnberger W., Müller B., Lang M. Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells. *Electrochim Acta*, 1998;43:3785–3793.



[5] Hao L. Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2015;162(8):F854–F867.

[6] Baker D.R. et al. Measurement of oxygen transport resistance in PEM fuel cell by limiting current methods. *J. Electrochem. Soc.*, 2009;156(9):B991–B1003.

[7] Nonoyama N. et al. Analysis of oxygen-transport diffusion resistance in proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2011;158:B416–B423.

[8] Reshchenko T., Kulikovskiy A. Comparison of two physical models for fitting pem fuel cell impedance spectra measured at a low air flow stoichiometry. *J. Electrochem. Soc.*, 2016;163(3):F238–F246.

[9] Greszler T.A. et al. The impact of platinum loading on oxygen transport resistance. *J. Electrochem. Soc.*, 2012;159:F831–F840.

[10] Glebova N.V., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K., Nechitailov A.A. Method of measuring the diffusion resistance of the structures of porous electrode materials based on a proton-conducting ionomer and carbon nanomaterials. *The Rus. J. of Applied Physics*, 2017;62(12):1863–1868.

[11] Beuscher U. Experimental method to determine the mass transport resistance of a polymer electrolyte fuel cell. *J. Electrochem. Soc.*, 2006;153(9):A1788–A1793.

[12] Cussler E.L. Diffusion-mass transfer in fluid systems. Cambridge: Cambridge University Press, 2009; 660 p.

[13] Nechitailov A.A., Glebova N.V., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K. Mass transport at the cathode of a hydrogen fuel cell in the presence of carbon nanotubes. *Technical Physics.*, 2015;60(11):1670–1676.

[14] Bremer G.P. Introduction to heterogeneous catalysis (Vvedenie v geterogennyi kataliz). Moscow: Mir Publ., 1981; 160 p. (in Russ.).

[15] Panchenkov G.M. Chemical kinetics and catalysis: a manual for universities (Khimicheskaya kinetika i kataliz: uchebnoe posobie dlya vuzov). Moscow: Khimiya Publ., 1985; 592 p. (in Russ.).

[16] Shetzline J.A., Creager S.E. Quantifying electronic and ionic conductivity contributions in carbon/polyelectrolyte composite thin films. *Journal of the electrochemical society*, 2014;161(14):H917–H923.

[17] Okumura M. et al. Correlating cathode microstructure with PEFC performance using FIB-SEM and TEM. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017;164(9):F928–F934.

[18] Xu F. et al. Study of electro-osmotic drag coefficients in Nafion membrane in acid, sodium and potassium forms by electrophoresis NMR. *Journal of Membrane Science*, 2017;536:116–122.

[19] Fathi H. et al. Insights into the role of wettability in cathode catalyst layer of proton exchange membrane fuel cell; pore scale immiscible flow and transport processes. *Journal of Power Sources*, 2017;349:57–67.

[20] Nechitailov A.A., Glebova N.V., Koshkina D.V., Tomasov A.A., Zelenina N.K., Terukova E.E. Specific features of operation of a membrane-electrode assembly of an air-hydrogen fuel cell. *Tech. Phys. Lett.*, 2013;39:762–766.

[21] Glebova N.V., Nechitailov A.A., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K. Cathode of hydrogen fuel cell, with modified structure and hydrophobicity. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015;58(5):769–774.

[22] Liu L., Chen W., Li Y. An overview of the proton conductivity of nafion membranes through a statistical analysis. *Journal of Membrane Science*, 2016;504:1–9.

[23] Saito M., Arimura N., Hayamizu K., Okada T. Mechanisms of ion and water transport in perfluorosulfonated ionomer membranes for fuel cells. *J. Phys. Chem. B*, 2004;108:16064–16070.

[24] Krasnova A.O., Glebova N.V., Nechitailov A.A. Technology and structural characteristics of electrode material in the Pt/C-Taunite-MD–Nafion system. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016;89(5):916–920.

[25] Mazin V.I., Mazin E.V. Method for the production of porous carbon material based on highly cleaved graphite (Sposob polucheniya poristogo uglernogo materiala na osnove vysokorasshchepennogo grafita). Pat. 2581382 Russian Federation IPC C01B 31/04, B82B 3/00, B01J 20/20; Applicant and patentee Mazin E.V.; No. 2014116365/05; publ. 04/20/2016. Bul. No. 11 (in Russ.).

[26] Litster S., McLean G. PEM fuel cell electrodes. *J. Power Sources*, 2004;130:61–76.

[27] UNT “Taunit” [E-resource]. Available on: <http://www.nanotc.ru/index.php/productions/87-cnm-taunit> – Title from the screen (02.14.2019) (in Russ.).

[28] Krasnova A.O., Glebova N.V., Zhilina D.V., Nechitailov A.A. Structuring in the formation technology of electrode material based on Nafion proton-conducting polymer and thermally expanded graphite containing platinum nanoparticles on carbon black. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017;90(3):361–368.

[29] Glebova N.V., Krasnova A.O., Tomasov A.A., Zelenina N.K., Nechitailov A.A. Ion transport in porous electrodes with mixed conductivity. *Technical Physics*, 2017;62(6):895–898.

[30] Nechitailov A.A., Glebova N.V., Tomasov A.A., Krasnova A.O., Zelenina N.K. The ionic resistance of a nanostructured membrane electrode assembly under nonequilibrium conditions. *Technical Physics Letters*, 2018;44(12):1104–1107.

[31] Krasnova A.O., Glebova N.V., Nechitailov A.A., Tomasov A.A., Zelenina N.K. Transport of charges in the electrode of a hydrogen fuel cell containing carbon nanofibres (Transport zaryadov v elektrode vodorodnogo toplivnogo elementa, sodержashchem uglernye nanovolokna). *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology (ISJAE)*, 2018;19–21:40–51 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

