

# 1 Обзор литературы

## 1.1 Деградация

Одним из основных недостатков водород-воздушных топливных элементов на протон-обменных мембранах, который ограничивает их массовое внедрение является их малое время работы до необходимого обслуживания и ремонта [1]. Именно поэтому ресурс топливных элементов является одной из основных тем исследований [2], причём доля статей, посвящённых этой теме, с каждым годом только растёт, что видно на рисунке 1.

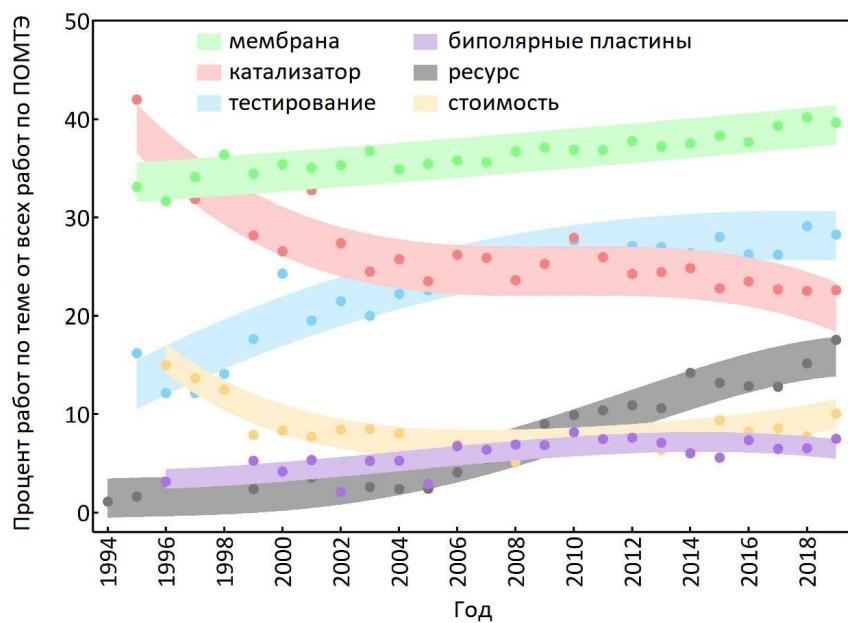


Рис. 1: На графике обозначено распределение по годам доли статей по темам от всех публикаций по теме ПОМТЭ.

Любой блок топливных элементов состоит из множества комплектующих, каждый из которых имеет свой ресурс. При этом ограниченное время работы всего устройства обычно связано со снижением характеристик либо мембранны, либо катализитического слоя [3].

### 1.1.1 Мембрана

Процессы, которые приводят к нарушению функций мембранны можно разделить на две крупные категории [4]. Первая категория — это механическая и термическая деградация. К механической относят возникновение

надрывов, трещин и отверстий, а к термической — необратимое пересыхание и термолиз. Ко второй категории можно отнести химические и электрохимические механизмы. Наиболее важный процесс этой категории - это образование гидропероксильного или какого-либо другого свободного радикала, а также дальнейшее разложение мембраны при radicalной атаке. Важно отметить, что процессы двух категорий плотно связаны друг с другом. Так, например, химическая деградация мембраны может являться причиной сниженной прочности и появление трещин, а значит и большей подверженности отказу из-за механических повреждений [5].

Для разных мембран будут преобладать разные процессы деградации. Так, например, механические повреждения на армированных мембранах появляются в 2-3 раза медленнее, чем на неармированных [6]. Для большей конкретики эта работа [или этот раздел](#) посвящена процессам разрушения перфторированных сульфополимерных мембран, таких как Nafion<sup>TM</sup>. Химическая структура этого полимера приведена на схеме 1.

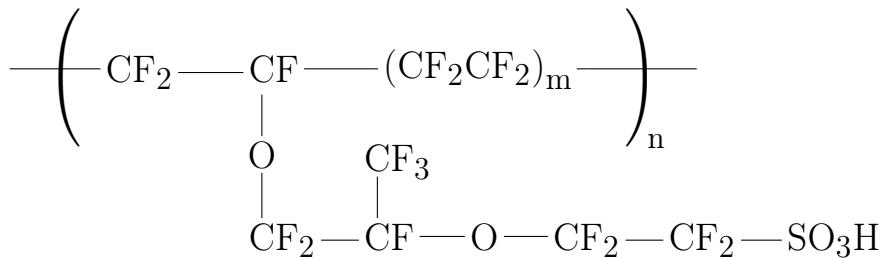


Схема 1: Основная химическая структура Nafion<sup>TM</sup>.

Некоторые техники, которые могут использоваться для изготовления мембрально-электродного блока, в особенности горячее прессование, могут оказывать большое влияние на механическую и термическую стабильность мембраны в готовом изделии [7]. Однако условия в процессе работы готового топливного элемента, пусть и могут изменять механические характеристики мембраны [8], не приводят к разрушению или термическому разложению [9]. Именно поэтому считается, что для топливных элементов с перфторсульфополимерными мембранами важнейшую роль в их отказе играет химическая деградация [10]. Для моделирования этих реакций без необходимости сборки и испытания целого топливного элемента нередко применяют [14] реагент Фентона: раствор пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  с

ионами железа.

Существует два варианта того, как может пойти этот процесс химического разложения мембранны: это распад основной гидрофобной цепи или отщепление боковых гидрофильтных ответвлений. Механизмы отделения боковой цепи представлены на схеме 2. Существует два основных пути

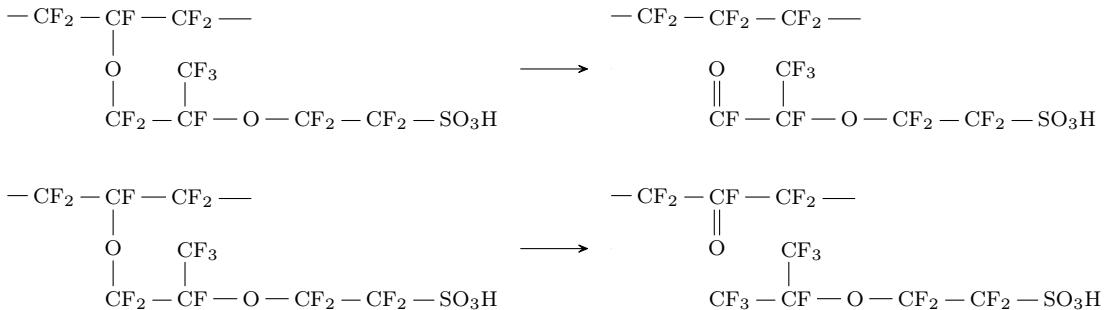


Схема 2: Два варианта отщепления боковой цепи.

протекания этого процесса, которые отличаются местом разрыва эфирной связи, связывающей основную цепь с боковой. Важно отметить, что первый из них, с двойной связью в отщепленном остатке, случается гораздо чаще [11]. После отсоединения гидрофильтный остаток подвержен дальнейшему распаду, в основном путём диссоциации внутренней эфирной связи по схеме 3.

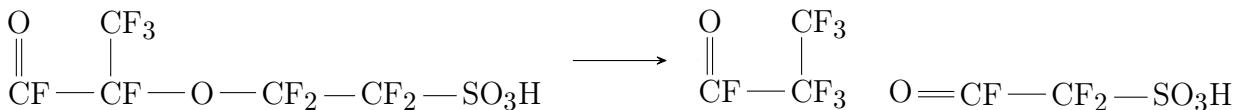


Схема 3: Дальнейший распад боковой цепи.

При нормальной работе топливного элемента следы отщепления вторичных цепочек обычно обнаруживаются только через очень продолжительное время [5], так что среди причин деградации, начинающейся сразу после запуска, преобладает распад основной цепи. Предполагается [12], что за этот процесс отвечают радикальные атаки ионов  $\cdot\text{OH}$ , образование которых происходит схеме 4 [12]. Рассмотрим эту схему подробнее. Для простоты будем считать, что все эти реакции протекают на анодной стороне мембранны, в дальнейшем будет показано, что это условие не обязательно. Реакция диссоциации молекулы водорода на протоны происходит на платине в катализаторе и является стандартной реакцией в процессе

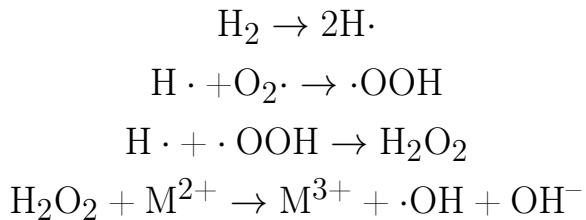


Схема 4: Возникновение ионов  $\cdot\text{OH}$

работы топливного элемента. После образования протонов они реагируют с молекулой кислорода, которая может проникнуть сквозь мембрану или же поступить вместе с недостаточно очищенным водородом, и образуют молекулу пероксида водорода. После этого на примесном ионе металла со степенями окисления  $2+$  и  $3+$ , например железа или меди, который выступает в качестве катализатора, пероксид водорода распадается на ионы  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{OH}^-$ . Для протекания этих же реакций на катоде мембранны-электродного блока так же необходимо наличие обоих газов и загрязнения в виде иона металла, однако в этом случае кислород подаётся при работе топливного элемента, а водород поступает в результате кроссовера. Можно предположить, что ионы металла со степенями окисления  $2+$  и  $3+$ , необходимые для данной реакции, попадают на мембрану топливного элемента из прижимных пластин, так как при изменении их материала с нержавеющей стали на алюминиевый сплав позволяет значительно снизить темп деградации мембранны [13].

После образования ионов  $\cdot\text{OH}$  может начаться само химическое разложение основной цепи. Этапы этого процесса [9] представлены на схеме 5. В результате первых четырёх реакций происходит отщепление концевого элемента полимерной цепи, а так же первого блока  $\text{CF}_2$ . После этого эти реакции повторяются и продолжают протекать до тех пор, пока полимерная цепь не дойдёт до бокового ответвления. При наступлении такой ситуации может произойти гидролиз связи углерода с кислородом, боковая цепь отсоединится, а на конце основной образуется такая же концевая группа, которая была в самом начале этой схемы, после чего весь процесс может начаться заново. Отделившаяся боковая цепь может распасться по механизму, похожему на приведённый на схеме 3, однако с другой концевой группой.

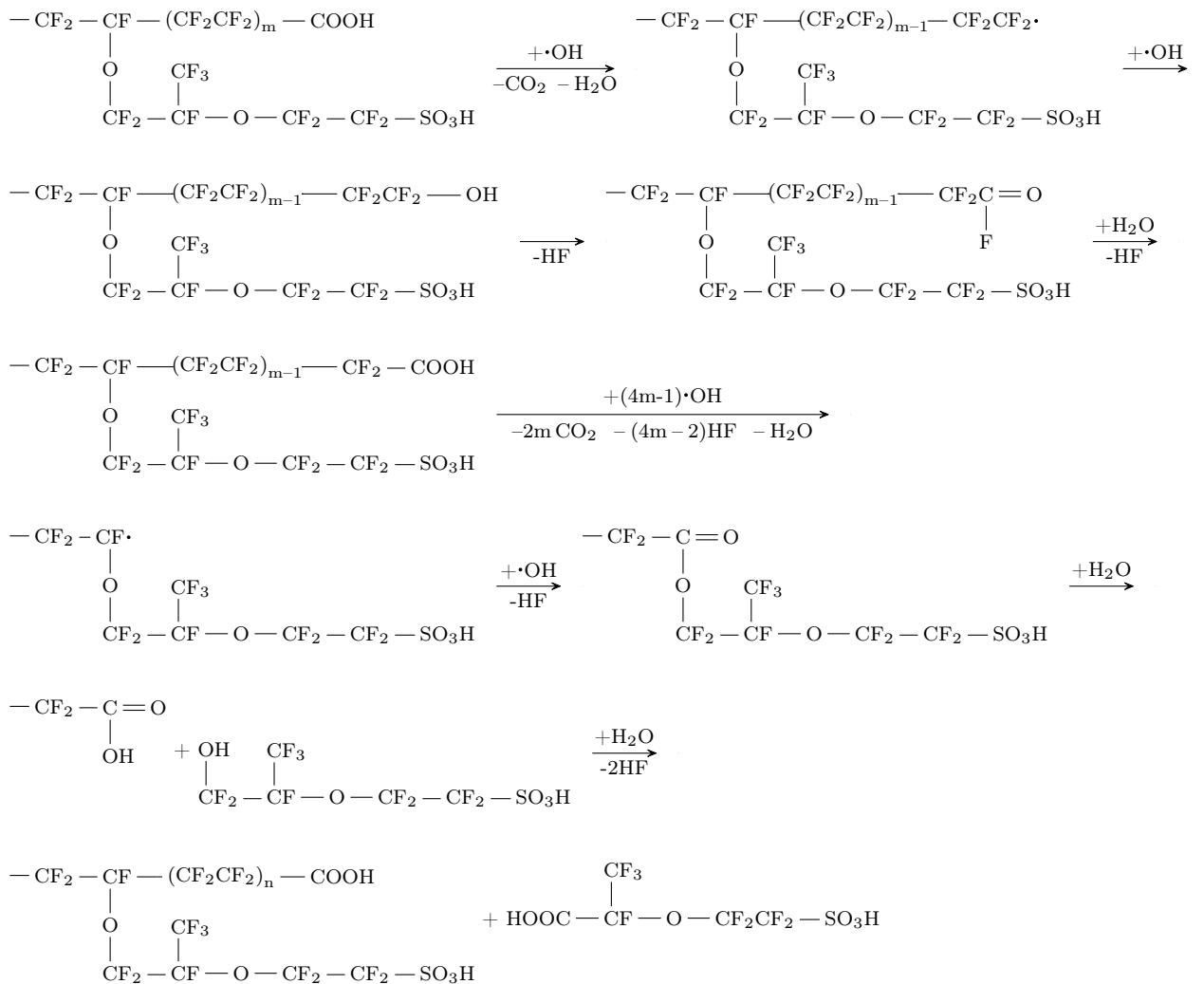


Схема 5: Процесс расцепления основной цепи.

### **1.1.2 Каталитический слой**

В состав каталитического слоя, помимо других элементов, входит ионо-мер, который по своим способам деградации во многом похожа на мембрану [15]. Однако катализатор подвержен и множеству других процессов, снижающих его работоспособность. Среди основных механизмов деградации можно назвать отравление, вымывание, оствальдовское созревание и миграцию частиц платины [16], однако помимо них важны и многие другие процессы [17]. Важно отметить, что отдельные аспекты этих механизмов неплохо изучены [18, 19], однако причину снижения характеристик топливного элемента в каждом конкретном случае удаётся понять далеко не всегда.

## **1.2 Способы изучения**

Существует множество экспериментальных методов, позволяющих отслеживать изменения в мембранны-электродных блоках топливных элементов, происходящих вследствие деградации. Прежде всего это контроль снижения характеристик при проведении ускоренных стресс-тестов. Такой подход позволяет предсказывать ресурс, а так же отслеживать влияние различных изменений в материалах или способах изготовления топливного элемента. Впрочем, этот способ не лишён недостатков, важнейшим из которых является тот факт что далеко не всегда по снижению характеристик можно понять, какой именно процесс является лимитирующим. Таким образом, несмотря на возможность делать прогнозы о сроке службы, механизм деградации остаётся непонятным.

Описание причин падения характеристик почти невозможно без изучения мембранны-электродных блоков до и после ускоренных стресс-тестов. Для анализа изменений структуры применяются разнообразные техники, каждая из которых обладает рядом достоинств и недостатков. Так, например, использование оптических и сканирующих электронных микроскопов весьма популярно по причине простоты и доступности этих методов, однако ограничения в виде сравнительно низкого разрешения и возможности изучения только приповерхностных слоёв вынуждают искать другие подходы.

Просвевающая электронная микроскопия позволяет изучать образцы по всему объёму, однако резко ограничивает его максимальную толщину.

broad-band dielectric spectroscopy,<sup>32</sup> EPR,<sup>8,9,30,33-40</sup> FT-IR,<sup>15,20,24,27,33,41-44</sup> Raman,<sup>33</sup> UV-visible,<sup>33</sup> liquid<sup>24,45,46</sup> and solid-state<sup>20,24,42,47</sup> NMR, mass spectroscopy,<sup>45,46</sup> XPS,<sup>10,26,41,48,49</sup> wide-angle and small-angle X-ray diffraction,<sup>10,26</sup> TGA,<sup>27,28,50</sup> TEM,<sup>51</sup> and SEM,<sup>24</sup> [10] + ion release

### 1.2.1 Синхротрон

Основной темой этой работы является использование дифракции рентгеновского синхротронного излучения, так как такой подход обладает целым рядом преимуществ. Данные о широкоугловом рентгеновском рассеянии позволяют с хорошей точностью смоделировать структуру платины в каталитическом слое, описав размер и кристалличность её частиц [20]. Малоугловое рассеяние может использоваться для получения информации об иономере и макроструктуре каталитического слоя, а так же о характеристиках мембранны [21]. Микро- и нано-фокусная дифракция позволяют исследовать распределение, например, размера частиц платины в каталитическом слое от расстояния от мембранны, получая более полную информацию о состоянии мембрально-электродного блока. Благодаря высокой яркости синхротронного источника есть возможность изучения топливного элемента во время работы при использовании специальной ячейки [22], что недоступно для абсолютного большинства других методов изучения.

Значительная доля опубликованных на данный момент исследований мембрально-электродных блоков в рентгеновском диапазоне посвящены изучению распределения и транспорта воды, причём для исследований используются как лабораторные рентгеновские микроскопы [23, 24], так и синхротроны [25, 26]. Другая часть таких работ посвящена различным аспектам одного из важнейших процессов, обеспечивающих работу топливного элемента - окислению наночастиц платины. Темами различных исследований становились этапы окисления частиц на углеродной подложке [27], в различных типах электрохимических ячеек [20] и в составе МЭБ-ов [28]. Немаловажно выделить исследование неоднородности этого процесса по поверхности каталитического слоя и, как следствие, различной скорости деградации топливного элемента в разных его частях [29].

### 1.3 ТОТЭ

Гораздо большую популярность синхротроны снискали с другими топливными элементами — твёрдооксидными. Это легко объяснить гораздо более выраженной кристаллической структурой, изменения которой легко заметить с помощью рентгеновской дифракции. Это позволяет отслеживать напряжения кристаллической решетки [30], определять микроструктуру [31] и даже строить трёхмерные модели этого типа топливных элементов [32]. Также можно отметить некоторые работы, посвящённые изменениям в структуре ТОТЭ при длительной работе [33].

## Список литературы

- [1] Nancy Garland, Thomas Benjamin и John Kopasz. «DOE Fuel Cell Program: Durability Technical Targets and Testing Protocols». B: *ECS Transactions* 11 (1 сент. 2007), с. 923—931. ISSN: 1938-5862. DOI: 10.1149/1.2781004. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2781004>.
- [2] Rony Escobar Yonoff и др. «Research trends in proton exchange membrane fuel cells during 2008–2018: A bibliometric analysis». B: *Heliyon* 5 (5 май 2019), e01724. ISSN: 24058440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01724. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844018345407>.
- [3] T. Jahnke и др. «Performance and degradation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: State of the art in modeling from atomistic to system scale». B: *Journal of Power Sources* 304 (февр. 2016), с. 207—233. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.11.041. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775315305395>.
- [4] Amanda Collier и др. «Degradation of polymer electrolyte membranes». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (13 2006), с. 1838—1854. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.05.006>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906001674>.

- [5] Jing Xie и др. «A molecular simulation study of chemical degradation and mechanical deformation of hydrated Nafion membranes». B: *Applied Surface Science* 362 (янв. 2016), с. 441—447. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.11.144. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016943321502841X>.
- [6] Dilip Ramani и др. «4D in situ visualization of mechanical degradation evolution in reinforced fuel cell membranes». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 45.16 (2020), с. 10089—10103. ISSN: 0360-3199. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.013>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319920304894>.
- [7] Maryam Yazdanpour, Ashkan Esmaeilifar и Soosan Rowshanzamir. «Effects of hot pressing conditions on the performance of Nafion membranes coated by ink-jet printing of Pt/MWCNTs electrocatalyst for PEMFCs». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (15 авг. 2012), с. 11290—11298. ISSN: 0360-3199. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2012.04.139.
- [8] F. Bauer, S. Denneler и M. Willert-Porada. «Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane». B: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43 (7 апр. 2005), с. 786—795. ISSN: 1099-0488. DOI: 10.1002/POLB.20367. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.20367%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.20367%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.20367>.
- [9] Cheng Chen и Thomas F. Fuller. «The effect of humidity on the degradation of Nafion® membrane». B: *Polymer Degradation and Stability* 94 (9 сент. 2009), с. 1436—1447. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/J.POLYMDERADSTAB.2009.05.016.
- [10] Lida Ghassemzadeh и др. «Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy». B: *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (34 сент. 2010), с. 14635—14645. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp102533v. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp102533v>.

- [11] Makoto Yamaguchi. «Thermal desorption and pyrolysis direct analysis in real time mass spectrometry of Nafion membrane». B: *Journal of Applied Polymer Science* 138 (14 апр. 2021), c. 50172. ISSN: 0021-8995. DOI: 10.1002/app.50172. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.50172>.
- [12] Dodik Kurniawan и др. «Chemical degradation of Nafion ionomer at a catalyst interface of polymer electrolyte fuel cell by hydrogen and oxygen feeding in the anode». B: *Microchemical Journal* 106 (янв. 2013), c. 384—388. ISSN: 0026265X. DOI: 10.1016/j.microc.2012.10.004. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X1200241X>.
- [13] A. Pozio и др. «Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination». B: *Electrochimica Acta* 48 (11 май 2003), c. 1543—1549. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00026-4. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603000264>.
- [14] Takao Tsuneda. «Fenton reaction mechanism generating no OH radicals in Nafion membrane decomposition». B: *Scientific Reports* 10 (1 дек. 2020), c. 18144. ISSN: 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-74646-0. URL: <https://www.nature.com/articles/s41598-020-74646-0>.
- [15] Paul C. Okonkwo и др. «Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (55 авг. 2021), c. 27956—27973. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.032. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319921021832>.
- [16] Paul C. Okonkwo и др. «Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (29 апр. 2021), c. 15850—15865. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.078. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319921005814>.
- [17] Huu Linh Nguyen и др. «Review of the Durability of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell in Long-Term Operation: Main Influencing Parameters and Testing Protocols». B: *Energies* 14 (13 июль 2021), c. 4048. ISSN:

1996-1073. DOI: 10.3390/en14134048. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/13/4048>.

- [18] Amanda C. Garcia, Valdecir A. Paganin и Edson A. Ticianelli. «CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC». B: *Electrochimica Acta* 53 (12 май 2008), c. 4309—4315. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608000522>.
- [19] Martin Prokop, Monika Drakselova и Karel Bouzek. «Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation». B: *Current Opinion in Electrochemistry* 20 (апр. 2020), c. 20—27. ISSN: 24519103. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.01.016. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451910320300235>.
- [20] Kotaro Sasaki и др. «Synchrotron-Based in Situ Characterization of Carbon-Supported Platinum and Platinum Monolayer Electrocatalysts». B: *ACS Catalysis* 6 (1 янв. 2016), c. 69—76. ISSN: 21555435. DOI: 10.1021/ACSCATAL.5B01862/SUPPL\_FILE/CS5B01862\_SI\_001.PDF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acscatal.5b01862>.
- [21] Klaus Schmidt-Rohr и Qiang Chen. «Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes». B: *Nature Materials* 7 (1 янв. 2008), c. 75—83. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat2074. URL: <http://www.nature.com/articles/nmat2074>.
- [22] Isaac Martens и др. «X-ray transparent proton-exchange membrane fuel cell design for in situ wide and small angle scattering tomography». B: *Journal of Power Sources* 437 (окт. 2019), c. 226906. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.226906. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775319308997>.
- [23] J. Lee, J. Hinebaugh и A. Bazylak. «Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs». B: *Journal of Power Sources* 227 (апр. 2013), c. 123—130. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312016795>.

- [24] Jens Eller и др. «Implications of polymer electrolyte fuel cell exposure to synchrotron radiation on gas diffusion layer water distribution». B: *Journal of Power Sources* 245 (янв. 2014), c. 796—800. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.025. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313012056>.
- [25] Takashi Sasabe и др. «Soft X-ray visualization of the liquid water transport within the cracks of micro porous layer in PEMFC». B: *Electrochemistry Communications* 13 (6 июнь 2011), c. 638—641. ISSN: 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.03.033. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248111001342>.
- [26] Phengxay Deevanhxay и др. «Investigation of water accumulation and discharge behaviors with variation of current density in PEMFC by high-resolution soft X-ray radiography». B: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (17 авг. 2011), c. 10901—10907. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.160. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911014091>.
- [27] Hideto Imai и др. «In situ and real-time monitoring of oxide growth in a few monolayers at surfaces of platinum nanoparticles in aqueous media». B: *Journal of the American Chemical Society* 131 (17 май 2009), c. 6293—6300. ISSN: 00027863. DOI: 10.1021/JA810036H/SUPPL\_FILE/JA810036H\_SI\_001.PDF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja810036h>.
- [28] Isaac Martens и др. «Probing the Dynamics of Platinum Surface Oxides in Fuel Cell Catalyst Layers Using in Situ X-ray Diffraction». B: *ACS Applied Energy Materials* 2 (11 нояб. 2019), c. 7772—7780. ISSN: 25740962. DOI: 10.1021/ACSAEM.9B00982/SUPPL\_FILE/AE9B00982\_SI\_001.PDF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.9b00982>.
- [29] Isaac Martens и др. «Imaging Heterogeneous Electrocatalyst Stability and Decoupling Degradation Mechanisms in Operating Hydrogen Fuel Cells». B: *ACS Energy Letters* 6 (8 авг. 2021), c. 2742—2749. ISSN: 23808195. DOI: 10.1021/ACSENERGYLETT.1C00718/SUPPL\_FILE/NZ1C00718\_SI\_001.

PDF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsenergylett.1c00718>.

- [30] Julie Villanova и др. «Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction». B: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (3-4 февр. 2010), c. 282—286. ISSN: 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X09009847>.
- [31] P. R. Shearing и др. «Using Synchrotron X-Ray Nano-CT to Characterize SOFC Electrode Microstructures in Three-Dimensions at Operating Temperature». B: *Electrochemical and Solid-State Letters* 14 (10 авг. 2011), B117. ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.3615824. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.3615824>.
- [32] John R. Izzo и др. «Nondestructive Reconstruction and Analysis of SOFC Anodes Using X-ray Computed Tomography at Sub-50 nm Resolution». B: *Journal of The Electrochemical Society* 155 (5 март 2008), B504. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2895067. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2895067>.
- [33] Julie Villanova и др. «X-ray fluorescence nano-imaging of long-term operated solid oxide electrolysis cells». B: *Journal of Power Sources* 421 (май 2019), c. 100—108. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2019.02.084.