

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.

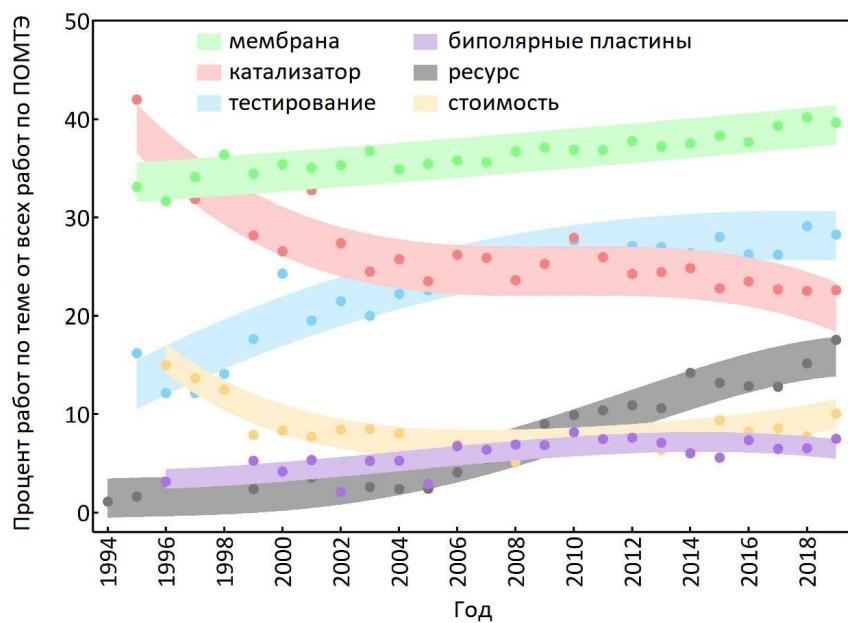


Рис. 1: На графике обозначено распределение по годам доли статей по темам от всех публикаций по теме ПОМТЭ.

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 посвящена процессам разрушения перфторированых сульфополимерных мембран, таких как NafionTM. Химическая структура этого полимера приведена на схеме 1.

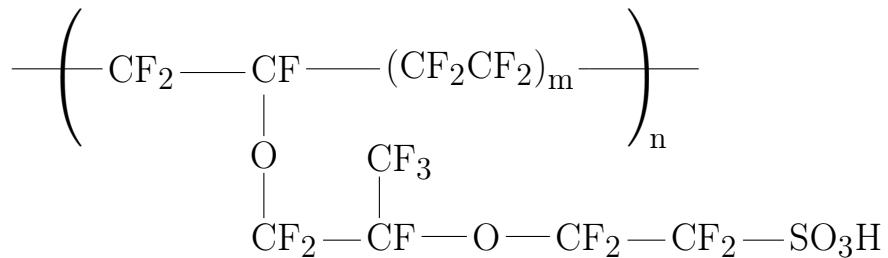


Схема 1: Основная химическая структура NafionTM.

Некоторые техники, используемые для изготовления мембрально-электродного блока, в особенности, горячее прессование, могут оказывать большое влияние на работу и ресурс мембраны в готовом изделии [7]. При этом в процессе функционирования готового топливного элемента температуры могут изменять механические характеристики мембраны [8], но при этом лишь косвенно влиять на её деградацию. Так, они не способны привести к термическому разложению мембраны, так как для этого нужны температуры более 300 °C[9]. Именно поэтому если говорить о долговечности, то для топливных элементов с перфторсульфополимерными мембранами важнейшую роль в их отказе будут играть механическая и химическая виды деградации [10].

Начнём рассмотрение разрушения мембраны с химических механизмов. Для проведения реакций, отвечающих за этот процесс, без необходимости сборки и испытания целого топливного элемента нередко применяют [11] реагент Фентона: раствор пероксида водорода H_2O_2 с ионами железа. Важно отметить ограниченную применимость выводов о стабильности мембраны, сделанных в результате такого моделирования. Так, например, скорость разложения мембраны сильно зависит от давления [12], а в топливном элементе мембрана обычно сжата между биполярными пластинаами, поэтому результаты, полученные на свободной мемbrane, должны анализироваться с учётом этого и многих других эффектов.

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

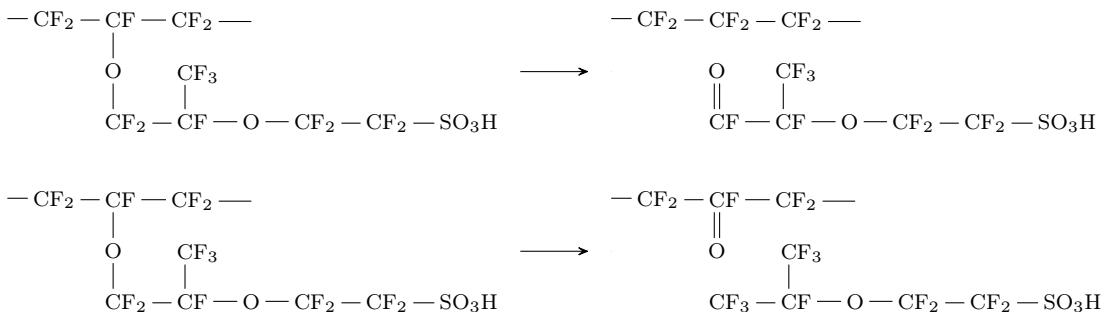


Схема 2: Два варианта отщепления боковой цепи.

этого процесса, которые отличаются местом разрыва эфирной связи, связывающей основную цепь с боковой. Важно отметить, что первый из них, с двойной связью в отщеплённом остатке, случается гораздо чаще [9]. После отсоединения гидрофильный остаток подвержен дальнейшему распаду, в основном путём диссоциации внутренней эфирной связи по схеме 3.

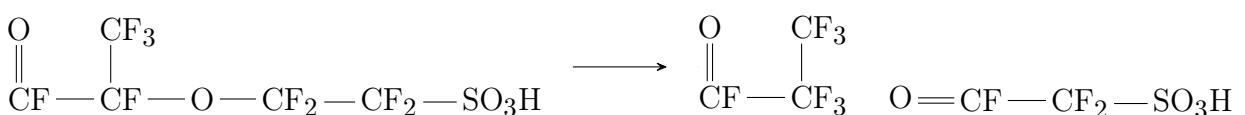


Схема 3: Дальнейший распад боковой цепи.

При нормальной работе топливного элемента следы отщепления вторичных цепочек обычно обнаруживаются только через очень продолжи-

тельное время [5], так что среди причин деградации, начинающейся сразу после запуска, преобладает распад основной цепи. Предполагается [13], что за этот процесс отвечают радикальные атаки ионов $\cdot\text{OH}$, образование которых происходит схеме 4.

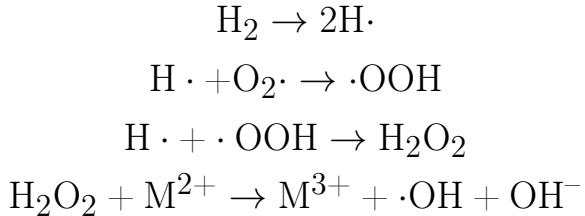


Схема 4: Возникновение ионов $\cdot\text{OH}$

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 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 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 в том числе и из прижимных пластин, так как изменение их материала с нержавеющей стали на алюминиевый сплав позволяет значительно снизить темп деградации мембранны [14].

После образования ионов $\cdot\text{OH}$ может начаться само химическое разложение основной цепи. Этапы этого процесса [15] представлены на схеме 5. В результате первых четырёх реакций происходит отщепление концево-

го элемента полимерной цепи, а так же первого блока 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.

Существуют свидетельства в пользу того, что механизм образования ионов $\cdot\text{OH}$ из пероксида водорода H_2O_2 по схеме 4 и дальнейшей радикальной атаки на мембрану является доминирующим только при предельно низких токах [16], а с ростом нагрузки его роль снижается. Впрочем, по другим данным именно выдерживание МЭБа при напряжении открытой цепи разрушает мембрану больше других режимов работы [17], особенно при подаче газов малой влажности [15]. Более того, сравнение изменений мембран в растворах, содержащем только ионы железа или их же с добавлением пероксида водорода H_2O_2 показывает, что, несмотря на различия в морфологии, разницы в химической деградации в этих растворах почти нет [18]. По результатам изучения разрушения мембранны в составе МЭБа, а не в растворах, можно сделать вывод, что для разложения мембранны нужны оба подаваемых газа и углеродно-платиновый электрод, а при отсутствии хотя бы одного из этих условий деградация мембранны почти останавливается [19]. Этот факт объясняется тем, что первый из этапов в схеме 4 возникновения ионов $\cdot\text{OH}$ диссоциации молекулы водорода на протоны не протекает без платинового катализатора.

Переходя к категории механических разрушений мембранны, необходимо сказать о каких именно повреждениях будет идти речь. Прежде всего это отверстия, а так же трещины и надрывы [20], в том числе сквозные. В дополнение к ним нужно отметить пузыри, надевающиеся и лопающиеся вследствие химической деградации [21]. В экспериментах с ускоренными стресс-тестами было получено два различных вида пузырей, отличающихся в первую очередь размером: он может быть сравним с толщиной мембранны

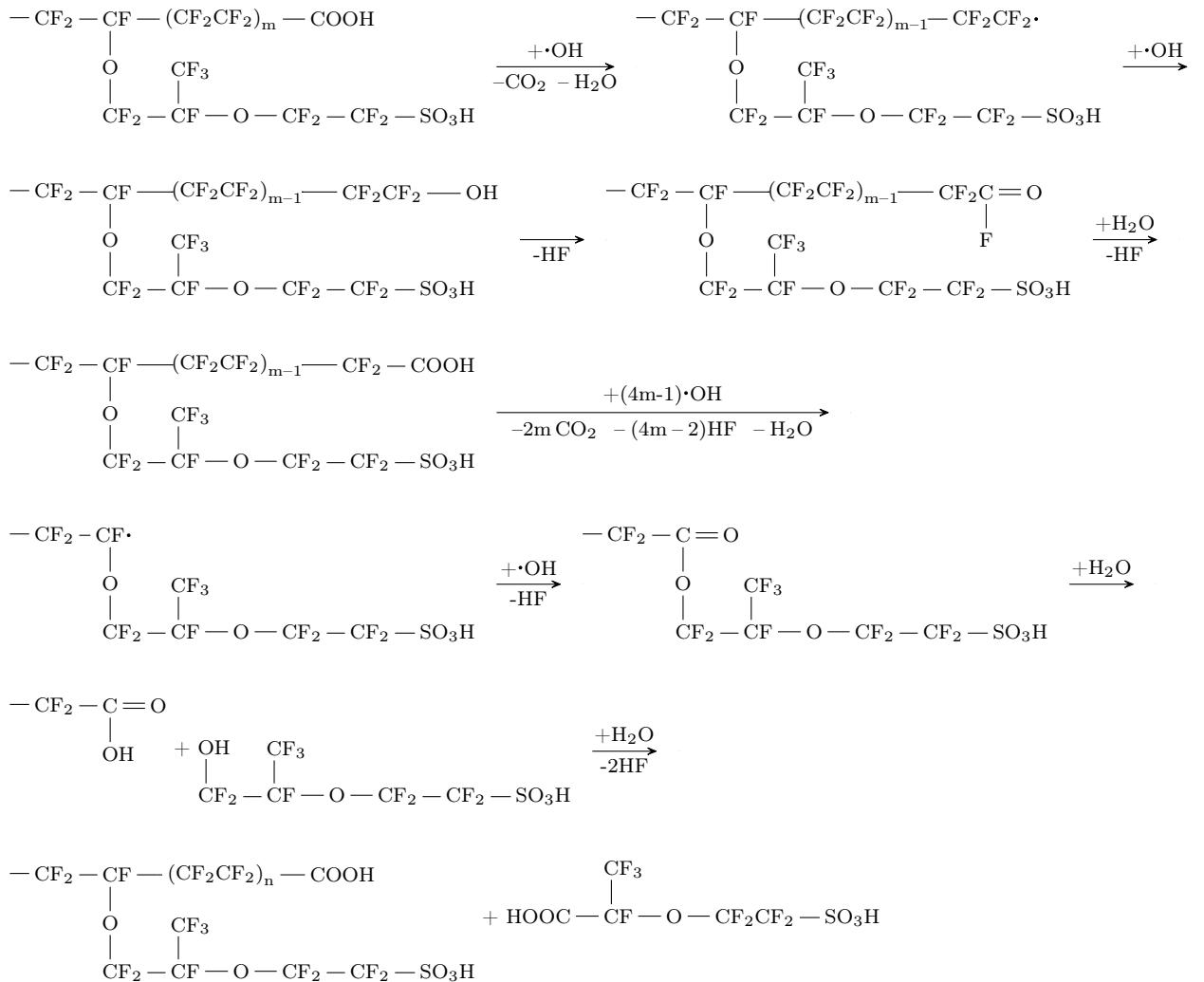


Схема 5: Процесс расцепления основной цепи.

или быть много меньше. Пузыри первого вида являются одной из причин роста кроссовера, так как они могут приводить к расслаиванию мембранны и возникновению отверстий при схлопывании, а второго — почти не влияют на газопроницаемость, так как они лишь меняют морфологию поверхности полимера, делая её пористой, и почти не затрагивают центральные слои [18].

Трещины в мемbrane, как и каталитическом слое, которые хорошо заметны при изучении сухого МЭБ, могут полностью закрыться после увлажнения благодаря поглощению воды и набуханию [6].

1.1.2 Каталитический слой

Описывая деградацию каталитического слоя, нельзя не сказать про миграцию агломератов платины в мембрану. Помимо того, что этот процесс вредит катализатору, так как частицы платины перестают быть доступными для газов и электронного тока, он нарушает целостность мембранны, а так же способствует её дальнейшему разрушению [17]. В состав каталитического слоя, помимо других элементов, входит иономер, который по своим способам деградации во многом похожа на мембрану [22]. Однако катализатор подвержен и множеству других процессов, снижающих его работоспособность.

Среди основных механизмов деградации можно назвать отравление, вымывание, оствальдовское созревание и миграцию частиц платины [23], однако помимо них важны и многие другие процессы [10]. Важно отметить, что отдельные аспекты этих механизмов неплохо изучены [24, 25], 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 мембрально-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. Просвечивающая электронная микроскопия позволяет изучать образцы по всему объёму, однако резко ограничивает его максимальную толщину.

broad-band dielectric spectroscopy,[32](#) EPR,[8,9,30,33-40](#) FT-IR,[15,20,24,27,33,41-44](#) Raman,[33](#) UV-visible,[33](#) liquid[24,45,46](#) and solid-state[20,24,42,47](#)
NMR, mass spectroscopy,[45,46](#) XPS,[10,26,41,48,49](#) wide-angle and small-angle X-ray diffraction,[10,26](#) TGA,[27,28,50](#) TEM,[51](#) and SEM,[24](#) [19] +
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 катализическом слое, описав размер и кристалличность её частиц [26]. Малоугловое рассеяние может использоваться для получения информации об иономере и макроструктуре катализического слоя, а так же о характеристиках мембранны [27]. Микро- иnano-фокусная дифракция позволяют исследовать распределение, например, размера частиц платины в катализическом слое от расстояния от мембранны, получая более полную информацию о состоянии мембранны-электродного блока. Благодаря высокой яр-

кости синхротронного источника есть возможность изучения топливного элемента во время работы при использовании специальной ячейки [28], что недоступно для абсолютного большинства других методов изучения.

Значительная доля опубликованных на данный момент исследований мембранны-электродных блоков в рентгеновском диапазоне посвящены изучению распределения и транспорта воды, причём для исследований используются как лабораторные рентгеновские микроскопы [29, 30], так и синхротроны [31, 32]. 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 [33], в различных типах электрохимических ячеек [26] и в составе МЭБов [34]. Немаловажно выделить исследование неоднородности этого процесса по поверхности катализитического слоя и, как следствие, различной скорости деградации топливного элемента в разных его частях [35].

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 [36], определять микроструктуру [37] и даже строить трёхмерные модели этого типа топливных элементов [38]. Также можно отметить некоторые работы, посвящённые изменениям в структуре ТОТЭ при длительной работе [39].

2 Презентация

Для проведения исследования было изготовлено два комплекта образцов. Каждый комплект включал в себя три образца, из которых один не использовался после изготовления, второй проходил только процедуру активации, а третий помимо неё подвергался деградационным испытаниям.

Все изучавшиеся образцы изготавливались методом декалькирования — после приготовления каталитических чернил они наносились на подложку, которая после высыхания припрессовывалась к мембране, переводя каталитический слой на неё. За основу была взята стандартная технология производства в Инэнерджи, которая, не позволяет достичь высоких показателей сохраняемости мембранны-электродных блоков в процессе их работы. Для решения этой проблемы было необходимо провести ряд экспериментов, для чего пришлось адаптировать технологию изготовления для производства единичных образцов. На основе литературных данных и собственных экспериментов было принято решение отказаться от нанесения каталитических чернил на подложку в процессе трафаретной печати и перейти к напылению аэрографом. Этот способ позволял использовать значительно меньшие объёмы чернил, изготавливая только необходимое для проверки технологии число образцов. Так как процесс производства мембранны-электродных блоков зависит от множества факторов, сменить технологию, изменив только способ нанесения не получилось. В частности, с целью достижения более оптимального перевода каталитического слоя на мембрану пришлось заменить материал подложки с армированного тефлона на лавсан. Важно отметить, что эти изменения привели к различным загрузкам платины в разных образцах, поэтому сравнивать абсолютные значения полученных характеристик может быть некорректно, в отличие от отслеживания их изменений в процессе работы.

Во многих работах для тестирования сохраняемости обычно МЭБ либо выдерживают в потенциостатическом режиме, либо подвергают импульсной нагрузке, регистрируя поляризационные кривые и другие параметры до после ускоренного стресс-теста. При проведении этого эксперимента проводилось множество циклических ВАХ - развёрток по напряжению в две стороны с записью силы тока при каждом напряжении. В отличие от других популярных методов проведения деградационных испытаний, этот метод позволяет следить за изменением характеристик в динамике. Важно отметить, что на поляризационных кривых был виден гистерезис, то есть величина тока при каждом напряжении зависела от направления сканирования. Это явление будет более подробно описано ниже.

Так как для каждого образца было записано более 5000 циклов, было крайне сложно выявить какие-либо закономерности в изменении характеристик непосредственно из самих данных, поэтому использовался следующий способ их анализа. Для нескольких напряжений с шагом 0.1 В было построено по графику. Каждая точка на каждом графике показывает силу тока при фиксированном напряжении. Чёрный и красный цвета отвечают за силу тока при сканировании вверх и вниз соответственно. На графиках отображены как сырье данные, так и аппроксимационные кривые по каждому направлению и по всем точкам сразу. Эти графики позволяют увидеть, что разница между двумя цветами, отвечающая за величину гистерезиса меняется с течением времени. При напряжении 0.6 В гистерезис очень мал, что объясняется наличием точки пересечения ВАХ на этом напряжении. Видно, что при более высоком напряжении сила тока при сканировании вверх выше силы тока при сканировании вниз, а при более низком – наоборот.

В целях безопасности эксперимент прерывался на ночь, поэтому мы видим скачки внутри дня, которые могут быть даже больше, чем между ними. Это явление описано в литературе и называется обратимой деградацией, то есть той, которая исчезает при прекращении работы и повторном запуске. Она связана с локальными изменениями, то есть затоплением или пересушением мембранны или каталитических слоёв, в отличие от необратимой, связанной со структурной перестройкой внутри МЭБ. На графиках для 0.3 и 0.4 В наблюдается аномальный подъем, предположительно связанный с выравниванием ВАХ в области высоких токов и установлении водного баланса. Однако эти напряжения почти не используются при работе из-за более низкой мощности и больших проблем с затоплением МЭБ. Видно, что в целом поведение образца сильно отличается, поэтому нам и важно дальше сравнивать МЭБы, которые были сделаны по разным технологиям.

Важнейшим результатом проведенных экспериментов является возможность разделить обратимую и необратимую деградацию. Этот результат крайне важен, так как на примере второго образца видно, что обратимая деградация может оказывать основное влияние на характеристики топ-

ливного элемента в процессе его работы. На основании этого становится особенно важно главное достоинство используемого метода позволяющего отслеживать характеристики в динамике, в отличие от других подходов к ресурсному тестированию МЭБ не имеющих такой возможности. Так же можно отметить, что точка пересечения ВАХ с течением времени смещается в сторону больших плотностей тока, а гистерезис уменьшается, что свидетельствует о наступлении водного баланса.

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), c. 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), c. 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), c. 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), c. 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), c. 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), c. 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), c. 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] 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>.
- [10] 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>.

- [11] 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>.
- [12] A. Kusoglu, M. Calabrese и A. Z. Weber. «Effect of Mechanical Compression on Chemical Degradation of Nafion Membranes». B: *ECS Electrochemistry Letters* 3 (5 март 2014), F33—F36. ISSN: 2162-8726. DOI: 10.1149/2.008405ee1. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.008405ee1>.
- [13] 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>.
- [14] 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>.
- [15] 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), c. 1436—1447. ISSN: 0141-3910. DOI: 10.1016/J.POLYMDGRADSTAB.2009.05.016.
- [16] Vishal O. Mittal, H. Russell Kunz и James M. Fenton. «Membrane Degradation Mechanisms in PEMFCs». B: *Journal of The Electrochemical Society* 154 (7 май 2007), B652. ISSN: 00134651. DOI: 10.1149/1.2734869. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2734869>.
- [17] Atsushi Ohma, Shinji Yamamoto и Kazuhiko Shinohara. «Membrane degradation mechanism during open-circuit voltage hold test». B: *Journal of Power Sources* 182 (1 июль 2008), c. 39—47. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2008.03.078.

- [18] Sumit Kundu, Leonardo C. Simon и Michael W. Fowler. «Comparison of two accelerated Nafion™ degradation experiments». B: *Polymer Degradation and Stability* 93 (1 янв. 2008), c. 214—224. ISSN: 01413910. DOI: 10 . 1016/j.polymdegradstab.2007.10.001. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007002960>.
- [19] 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), c. 14635—14645. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp102533v. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp102533v>.
- [20] Ahmet Kusoglu, Michael H. Santare и Anette M. Karlsson. «Aspects of fatigue failure mechanisms in polymer fuel cell membranes». B: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49 (21 нояб. 2011), c. 1506—1517. ISSN: 1099-0488. DOI: 10 . 1002 / POLB . 22336. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/polb.22336%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/polb.22336%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.22336>.
- [21] Adriano C. Fernandes и Edson Antonio Ticianelli. «A performance and degradation study of Nafion 212 membrane for proton exchange membrane fuel cells». B: *Journal of Power Sources* 193 (2 сент. 2009), c. 547—554. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.04.038. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775309007241>.
- [22] 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>.
- [23] 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>.

- [24] 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>.
- [25] 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>.
- [26] 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>.
- [27] 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>.
- [28] 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>.
- [29] 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>.
- [30] 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.jpow sour.2013.07.025. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313012056>.

- [31] 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>.
- [32] 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>.
- [33] 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>.
- [34] 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>.
- [35] 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>.

- [36] 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>.
- [37] 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>.
- [38] 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>.
- [39] 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.