

1 Обзор литературы

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 [4]. Именно поэтому ресурс топливных элементов является одной из основных тем исследований [19], причём доля статей, посвящённых этой теме, с каждым годом только растёт, что видно на рисунке 1.

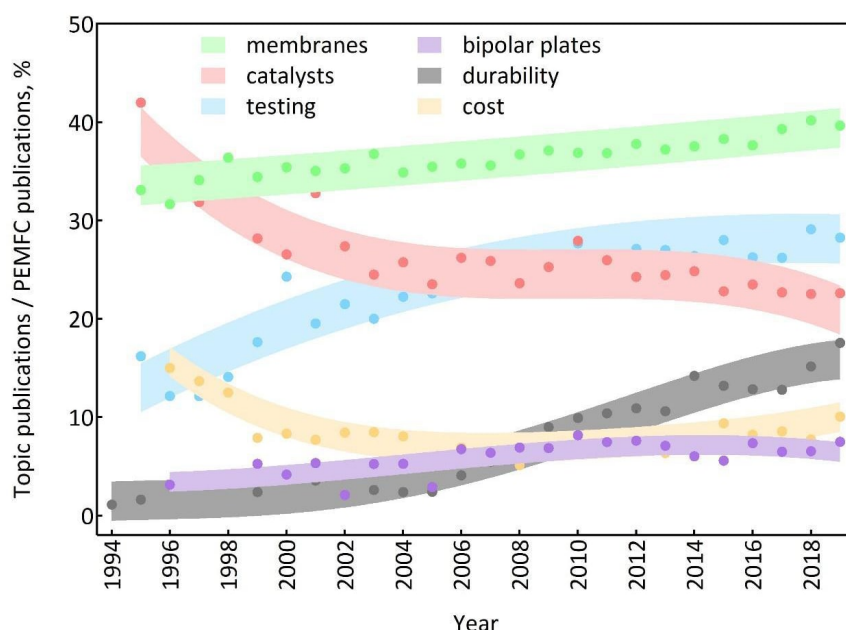


Рис. 1: На графике обозначено распределение по годам доли статей по темам от всех статей по теме ПОМТЭ

Среди основных механизмов деградации можно назвать отравление и вымывание катализатора, оствальдовское созревание и миграцию платины [11], однако помимо них важны и возникновение трещин в каталитическом слое и отверстий в мембране, их истончение, химическое разложение мембраны, а также многие другие процессы [10]. Важно отметить, что, несмотря на то что многие из этих механизмов неплохо изучены [3, 12], причину снижения характеристик топливного элемента в каждом конкретном случае удаётся понять далеко не всегда.

Существует множество экспериментальных методов, позволяющих отслеживать изменения в мембранно-электродных блоках, происходящих вследствие деградации. Основной темой этой работы является использование ди-

фракции 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. Малоугловое рассеяние может использоваться для получения информации об иономере и макроструктуре каталитического слоя, а так же о характеристиках мембраны [15]. Микро- и нано-фокусная дифракция позволяют исследовать распределение, например, размера частиц платины в каталитическом слое от расстояния от мембраны, получая более полную информацию о состоянии мембранно-электродного блока. Благодаря высокой яркости синхротронного источника есть возможность изучения топливного элемента во время работы при использовании специальной ячейки [9], что недоступно для абсолютного большинства других методов изучения.

На данный момент значительная доля исследований мембранно-электродных блоков в рентгеновском диапазоне посвящены изучению распределения и транспорта воды, причём для исследований используются как лабораторные рентгеновские микроскопы [2, 7], так и синхротроны [1, 13]. 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 [5], в различных типах электрохимических ячеек [14] и в составе МЭБ-ов [9]. Немаловажно выделить исследование неоднородности этого процесса по поверхности каталитического слоя и, как следствие, различной скорости деградации топливного элемента в разных его частях [8].

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 [17], определять микроструктуру [16] и даже строить трёхмерные модели этого типа топливных элементов [6]. Также можно отметить некоторые работы, посвящённые изменениям в структуре ТОТЭ при длительной работе [18].

Список литературы

- [1] 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». В: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (17 авг. 2011), с. 10901—10907. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.05.160. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911014091>.
- [2] Jens Eller и др. «Implications of polymer electrolyte fuel cell exposure to synchrotron radiation on gas diffusion layer water distribution». В: *Journal of Power Sources* 245 (янв. 2014), с. 796—800. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.07.025. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313012056>.
- [3] Amanda C. Garcia, Valdecir A. Paganin и Edson A. Ticianelli. «CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC». В: *Electrochimica Acta* 53 (12 май 2008), с. 4309—4315. ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.01.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468608000522>.
- [4] Nancy Garland, Thomas Benjamin и John Kopasz. «DOE Fuel Cell Program: Durability Technical Targets and Testing Protocols». В: *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>.
- [5] 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». В: *Journal of the American Chemical Society* 131 (17 май 2009), с. 6293—6300. ISSN: 00027863. DOI: 10.1021/JA810036H/SUPPL_FILE/JA810036H_SI_001.PDF. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja810036h>.
- [6] John R. Izzo и др. «Nondestructive Reconstruction and Analysis of SOFC Anodes Using X-ray Computed Tomography at Sub-50 nm Resolution». В: *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>.
- [7] J. Lee, J. Hinebaugh и A. Bazylak. «Synchrotron X-ray radiographic investigations of liquid water transport behavior in a PEMFC with MPL-coated GDLs». В: *Journal of Power Sources* 227 (апр. 2013), с. 123—130. ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.006. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312016795>.
- [8] Isaac Martens и др. «Imaging Heterogeneous Electrocatalyst Stability and Decoupling Degradation Mechanisms in Operating Hydrogen Fuel Cells». В: *ACS Energy Letters* 6 (8 авг. 2021), с. 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>.
- [9] Isaac Martens и др. «Probing the Dynamics of Platinum Surface Oxides in Fuel Cell Catalyst Layers Using in Situ X-ray Diffraction». В: *ACS Applied Energy Materials* 2 (11 нояб. 2019), с. 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>.
- [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». В: *Energies* 14 (13 июль 2021), с. 4048. ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en14134048. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/13/4048>.
- [11] Paul C. Okonkwo и др. «Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review». В: *International Journal of Hydrogen Energy* 46 (55 авг. 2021), с. 27956—27973. ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.032. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319921021832>.
- [12] Martin Prokop, Monika Drakselova и Karel Bouzek. «Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation». В: *Current Opinion in Electrochemistry* 20 (апр. 2020),

- с. 20—27. ISSN: 24519103. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.01.016. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2451910320300235>.
- [13] Takashi Sasabe и др. «Soft X-ray visualization of the liquid water transport within the cracks of micro porous layer in PEMFC». В: *Electrochemistry Communications* 13 (6 июнь 2011), с. 638—641. ISSN: 13882481. DOI: 10.1016/j.elecom.2011.03.033. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248111001342>.
- [14] Kotaro Sasaki и др. «Synchrotron-Based in Situ Characterization of Carbon-Supported Platinum and Platinum Monolayer Electrocatalysts». В: *ACS Catalysis* 6 (1 янв. 2016), с. 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>.
- [15] Klaus Schmidt-Rohr и Qiang Chen. «Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes». В: *Nature Materials* 7 (1 янв. 2008), с. 75—83. ISSN: 1476-1122. DOI: 10.1038/nmat2074. URL: <http://www.nature.com/articles/nmat2074>.
- [16] P. R. Shearing и др. «Using Synchrotron X-Ray Nano-CT to Characterize SOFC Electrode Microstructures in Three-Dimensions at Operating Temperature». В: *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>.
- [17] Julie Villanova и др. «Determination of global and local residual stresses in SOFC by X-ray diffraction». В: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (3-4 февр. 2010), с. 282—286. ISSN: 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.017. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168583X09009847>.
- [18] Julie Villanova и др. «X-ray fluorescence nano-imaging of long-term operated solid oxide electrolysis cells». В: *Journal of Power Sources* 421 (май 2019), с. 100—108. ISSN: 0378-7753. DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2019.02.084.

- [19] Rony Escobar Yonoff и др. «Research trends in proton exchange membrane fuel cells during 2008–2018: A bibliometric analysis». В: *Heliyon* 5 (5 май 2019), e01724. ISSN: 24058440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01724. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2405844018345407>.