

УДК 677.494

НОВЫЙ ГАЗОДИФФУЗИОННЫЙ ЭЛЕКТРОД ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО МИКРОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА РІМ-1¹

© 2019 г. И. И. Пономарев^{a, *}, К. М. Скупов^a, Ив. И. Пономарев^a, Д. Ю. Разоренов^a,
Ю. А. Волкова^a, В. Г. Басу^{b, c}, О. М. Жигалина^b, С. С. Букалов^a,
Ю. М. Вольфович^d, В. Е. Сосенкин^d

^aИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28, ГСП-1, Москва, В-334, 119991 Россия

^bИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН
Ленинский проспект, 59, Москва, 119333 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”
пл. Академика Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

^dИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

*e-mail: gagapon@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

После доработки 17.12.2018 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

Полимер с внутренней микропористостью РІМ-1 был использован для получения электроспиннинговых нановолокон полимера. Полученные нановолокна в виде целостного мата после пиролиза использовались в качестве носителя катодного электрокатализатора для среднетемпературного топливного элемента на полимерной протонообменной полибензимидазольной мембране. Данный материал был охарактеризован с помощью методов эталонной контактной порометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Полученные вольт-амперные характеристики собранного мембранно-электродного блока свидетельствуют о возможности использования данного углеродного носителя для электродов топливного элемента на полимерной мембране.

Ключевые слова: среднетемпературный топливный элемент, ВТ-ПОМТЭ, газодиффузионный электрод, полимер с внутренней микропористостью, РІМ-1, метод эталонной контактной порометрии

DOI: 10.1134/S042485701906015X

ВВЕДЕНИЕ

Водородно-воздушные топливные элементы (ТЭ) на полимерных протонпроводящих мембранах представляют сегодня все больший и больший интерес для практического использования в качестве альтернативных источников электроэнергии [1–9]. Среднетемпературный ТЭ на полибензимидазольной (ПБИ) мембране (ВТ-ПОМТЭ, область работоспособности ~120–200°C), представляющей собой комплекс полимера с *o*-фосфорной кислотой, активно изучается в последние годы и находится на этапе коммерциализации [1, 3, 4]. Между тем, далеко не все научные вопросы, свя-

занные с использованием тех или иных материалов для его конструирования и оптимизации работы, решены. Наиважнейшим компонентом ТЭ является газо-диффузионный электрод (ГДЭ) на котором происходят прямые электрохимические процессы преобразования химической энергии в электрическую.

Традиционный электрод, получаемый на основе “чернил” сажи с нанесенной платиной, обладает заметными ограничениями работоспособности, связанными с размытием катализатора и электрохимической коррозией углеродного материала в процессе работы ТЭ в условиях относительно высоких температур и фосфорнокислотной среды. Особенно заметным данный процесс становится при длительной работе ТЭ в циклах

¹ Публикуется по докладу на XIV Международном Совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела” (Черноголовка, 9–13 сентября 2018 г.).

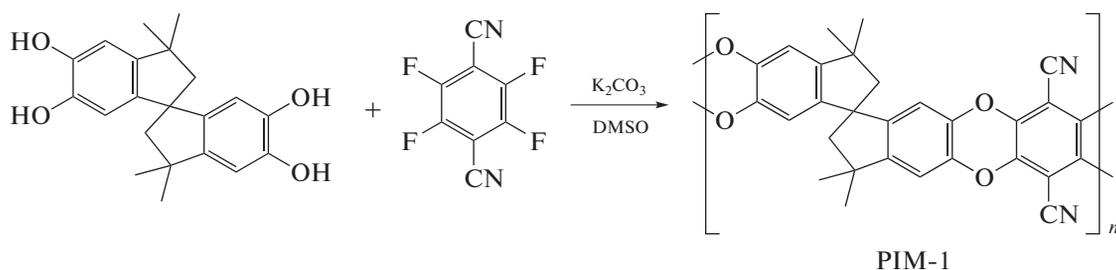


Рис. 1. Схема синтеза полимера с внутренней микропористостью PIM-1.

пуск-остановка. В данной ситуации необходима замена углеродного материала носителя электрокатализатора на более стабильные материалы, например на наноструктурированные углеродные материалы, такие как нанотрубки, нановолокна и т.д.

Углеродные нановолокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) [10, 11] могут быть получены методом электроспиннинга [12] из полимерного раствора с последующим пиролизом [13]. Ранее нами было показано, что подобного рода нановолокна [14, 15] ПАН и некоторых других полигетероариленов могут быть получены в виде порополимерного мата и могут быть эффективно использованы в качестве электродов (анодов и катодов) [16–19] для данного типа топливных элементов с использованием мембраны PVI-ORht (мембрана, принадлежащая к типу ПБИ), также разработанной в нашей группе [20, 21].

Несмотря на широкую распространенность нановолокон ПАН и относительную легкость их получения, их использование может быть не самым оптимальным подходом к решению проблемы, так как удельная площадь поверхности нановолокон ПАН ниже, чем у сажи. Таким образом, получение углеродных нановолокон с более высокой удельной площадью поверхности, в том числе из других полимерных прекурсоров, является важной задачей для дальнейшего улучшения мощностных характеристик, получаемых для данного типа топливного элемента. Полимер с внутренней микропористостью PIM-1 широко применяется в области газоразделительных мембран, например для выделения азота из воздуха или CO_2 из природного газа. Он также обладает исключительно высокой проницаемостью по кислороду [22–25]. Следовательно, при его использовании в ТЭ можно ожидать обогащения кислородом каталитических центров электрокатализатора, находящегося в виде наночастиц на углеродной подложке.

Применение данного материала в электрохимических источниках тока, например, таких как суперконденсаторы, известно [26], однако его

возможное применение в топливных элементах почти не изучено.

В настоящем исследовании пиролизированный полимер с внутренней микропористостью PIM-1 был подробно изучен и испытан в качестве носителя катодного электрокатализатора для топливного элемента на полибензимидазольной мембране.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер с внутренней микропористостью PIM-1 был получен по методике, разработанной нами ранее [27] и отвечающей подходу зеленой химии (рис. 1) с использованием диметилсульфоксида в качестве растворителя вместо амидных растворителей или N-метилпирролидона.

Стандартные коммерческие образцы анодов Celtec® P1000 были использованы в качестве анодов для сборки ТЭ. Электроспиннинг из полимерного раствора проводился на установке Elmarco Nanospider™ NS Lab (Чехия). Для этого использовался раствор PIM-1 в 1,1,2,2-тетрахлорэтаноле, содержащим 0.15 мас. % бромид тетраэтиламония в качестве электролитной добавки. Процесс электроспиннинга проводился при скорости каретки 250 мм с^{-1} и скорости подложки 0.5 см мин^{-1} с напряженностью электрического поля $0.4\text{--}0.6 \text{ кВ мм}^{-1}$, электропроводность полимерного раствора составляла $50\text{--}60 \text{ мкСм см}^{-1}$. Расстояние между кареткой и подложкой было задано $140\text{--}160 \text{ мм}$.

Для получения образцов 1–3 электроспиннинговый полимерный нановолоконный мат PIM-1 был стабилизирован на воздухе при 300°C и пиролизирован в вакууме при 900°C . Для образца 2 перед стабилизацией электроспиннинговый материал был погружен в раствор ацетата никеля в системе спирт–вода 1 : 1, и затем стабилизация проводилась при 280°C на воздухе с последующим пиролизом (1000°C) в вакууме. Для получения образца 3, стабилизация проводилась при 350°C на воздухе с последующим пиролизом (900°C) в вакууме.

Нанесение Pt на углеродный пиролизированный нановолоконный мат (площадь 6.76 см²) проводилось в 10 мл смеси изопропанол–вода (1 : 2 по объему), содержащей рассчитанное количество добавленного H₂[PtCl₆] · 6H₂O и 0.5 г HCOOH с целью получения материала с содержанием Pt 1.2 мг см⁻².

Испытания катодов ТЭ проводили в стандартных ячейках “Arbin Instruments” при 160°C. Для сборки ТЭ были использованы стандартные коммерческие образцы анодов Celtec®-P Series 1000 MEA, содержащие Pt, нанесенную на сажу Vulcan® XC-72 с общей загрузкой платины 1 мг см⁻² [28], и мембрана PBI-OPht, разработанная ранее в нашей группе [20, 21], шитая с помощью ацетилацетоната циркония, допированная фосфорной кислотой (350–400%, до 25 молекул *o*-фосфорной кислоты в расчете на полимерное звено). Сборка мембранно-электродного блока (МЭБ) проводилась путем помещения мембраны на анод, далее катод в виде целостного пиролизированного мата помещался на мембрану без дополнительного прессования. МЭБ зажимали между графитовыми биполярными пластинами. Площадь рабочей поверхности МЭБ составляла 5 см². Со стороны анода подавался водород, полученный методом электролиза с помощью генератора водорода ГВЧ-6 (НПП “Химэлектроника”, Россия); со стороны катода подавался атмосферный воздух. Газы подавались при атмосферном давлении без дополнительного увлажнения.

Изображения сканирующей микроскопии получены с помощью электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI). Удельная площадь поверхности образцов измерялась методом эталонной контактной порометрии [29, 30]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали в широком спектральном диапазоне 150–3500 см⁻¹ с помощью лазерного спектрометра комбинационного рассеяния LabRAM (Jobin Yvon), снабженного TV-камерой, охлаждаемым CCD-детектором и микроскопом с использованием He-Ne лазера (632.8 нм) при мощности излучения <1 мВт. Сбор рассеянного света производился по схеме на отражение (180°), спектральная ширина щели 2 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полимер с внутренней микропористостью (PIM-1) является жесткоцепным полимером лестничного строения с изломами в основной цепи. Благодаря наличию спиро-фрагмента, созданного двумя пятичленными циклами, плоскостные участки полимерной цепи расположены под углом 90° друг к другу. Данная конфигурация

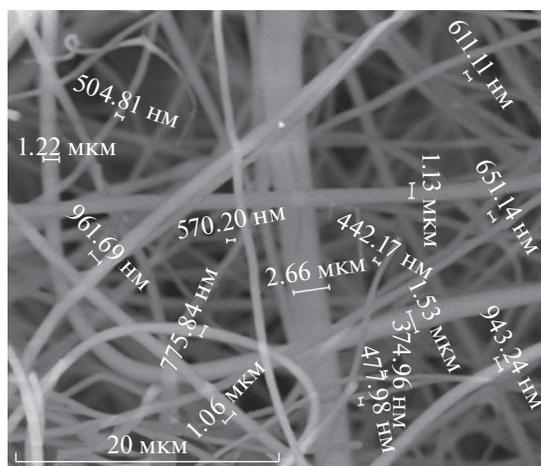


Рис. 2. Изображение электроспиннинговых нановолокон PIM-1, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

полимера приводит к ситуации невозможности плотной упаковки полимера и, как следствие, к возникновению свободного объема. Данный свободный объем представляет собой внутреннюю микропористость (средний размер пор ~0.6 нм [22, 23]) которая, как ожидается, частично сохраняется после пиролиза и способствует более эффективному распределению наночастиц электрокатализатора по углеродной подложке. Общий вид нановолокон PIM-1 после проведения процесса электроспиннинга представлен на рис. 2.

Как можно видеть из рис. 2, полимерные нановолокна PIM-1 представляют собой гладкие волокна с диаметром от 300 до 1300 нм, который может зависеть нелинейным образом от концентрации электроспиннингового раствора и других параметров процесса. Для получения углеродных электропроводящих нановолокон, пригодных к использованию для электродов, полимерный нановолоконный мат был стабилизирован на воздухе при температуре 280–350°C с целью получения готовых к процессу пиролиза нановолокон. Предположительно, во время стабилизации происходит частичная химическая сшивка полимерных цепей PIM-1, в результате чего после пиролиза при 900–1000°C нановолоконный мат в целом сохраняет форму. Данная стадия является важной, так как в случае отсутствия стабилизации нановолоконный мат значительно уменьшается в размерах и не сохраняет форму при пиролизе. После пиролиза стабилизированного материала, нановолоконные маты становились электропроводящими с величиной электропроводности ~8 См см⁻¹, что является вполне достаточным для материала электрода. Структура полученных пиролизированных нановолоконных матов была изу-

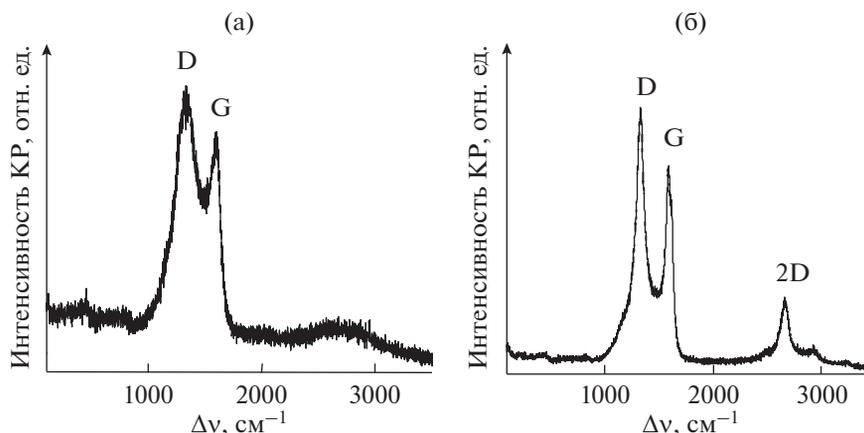


Рис. 3. Спектры КР для образцов 1 (а) и 2 (б).

чена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 3).

Спектры КР для образца пиролизованного РИМ-1 при 900°C (рис. 3а) содержат линии D и G, типичные для частично термостабилизированного волокна [31]. В случае пиролиза в присутствии никеля процесс карбонизации приводит к иным результатам. Наблюдаемая картина спектра КР (рис. 3б) ближе всего к картине спектра КР стеклоуглерода, подвергнутого термической обработке при температуре ~1800°C [32]. Также, спектр КР для образца 2 может свидетельствовать о несколько более глубоких процессах графитизации и структурирования материала во время пиролиза.

Для оценки пригодности материала для применения в топливных элементах в качестве электрода, образцы нановолокон РИМ-1 были исследованы методом эталонной контактной порометрии (рис. 4).

Логарифмическая шкала для оси абсцисс применялась потому, что порометрические измерения МЭКП проводились в максимально широком диапазоне радиусов пор в 5 порядков. Порометрические данные указывают на почти одинаковое значение пористости, достигающее ~90%, при проведении пиролиза нановолоконного РИМ-1 как такового, так и в присутствии никеля (образцы 1 и 2, рис. 4а и 4б). Данная величина позволяет говорить о возможных высоких газодиффузионных свойствах электродов, полученных на основе пиролизованного нановолокон РИМ-1. Для образца 3, полученного при увеличении температуры стабилизации на воздухе до 350°C, происходит его значительная усадка, что приводит к резкому уменьшению его пористости до ~65% (рис. 4а). Данное значение существенно ниже, чем значения пористости для образцов 1 и 2, и свидетель-

ствует о снижении газодиффузионных свойств материала, поэтому образец 3 исключается из дальнейшего рассмотрения. Необходимо также отметить регулярность пористой структуры образцов 1 и 2, которая следует из узости диапазона радиусов пор на рис. 4а и 4б. Для образца 2 наблюдается увеличение площади удельной поверхности мезо- и макропор (рис. 4в и 4г) по сравнению с образцом 1. Значение удельной площади поверхности микропор также увеличивается с 32.4 до 285.6 м² г⁻¹, что может быть связано с различными механизмами протекания пиролиза, и свидетельствует о возможно большей пригодности 2 для использования в качестве электрода. Следует отметить чисто качественные характеристики пиролизованного мата РИМ-1, такие как относительная прочность при полном отсутствии хрупкости (1). В то же время образец 2, пиролизованный в присутствии никеля, обладает хрупкостью (т.е. ломается при перегибе мата). Отсутствие хрупкости электрода является очень важной характеристикой для МЭБ, так как в процессе сборки и работы МЭБ острые края пиролизованного углеродного нановолоконного мата способны в отдельных случаях повреждать мембрану.

Для приготовления электродов использовался метод нанесения платины в водно-спиртовом растворе платинохлористоводородной кислоты с добавлением муравьиной кислоты в качестве восстанавливающего агента, что, как было нами показано ранее [17], является методом нанесения наночастиц Pt на углеродное нановолокно. Полученные образцы использовались в качестве катодов МЭБ. Поляризационные кривые для водородно-воздушного топливного элемента на полимерной полибензимидазольной мембране приведены на рис. 5.

Из поляризационных кривых видно, что электроды на основе нановолоконных матов РИМ-1,

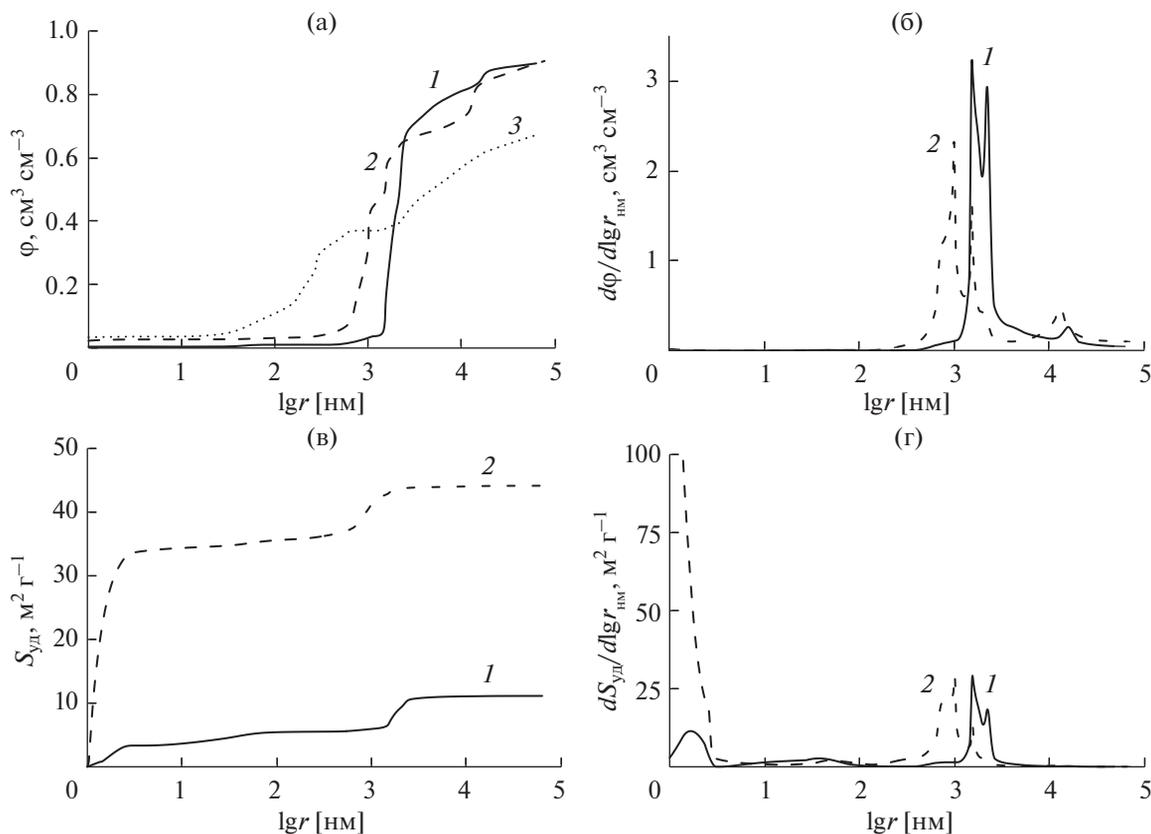


Рис. 4. Кривые зависимости порометрических величин от логарифма радиуса пор по МЭКП: интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения объема пор по радиусам; интегральные (в) и дифференциальные (г) кривые распределения поверхности пор по радиусам (номера кривых 1–3 совпадают с номерами образцов).

пиролизированного в присутствии никеля, лишь слегка более эффективны для данного типа топливного элемента. Основной проблемой образца 1 является относительно быстрая потеря (или адсорбция собственными микропорами) *o*-фосфорной кислоты, что существенно сокращает (до нескольких часов) период работы МЭБ и требует постоянного добавления *o*-фосфорной кислоты в электрод. Углубление процессов графитизации и структурирования нановолокна, возможно, способно предотвратить данную проблему. Для этого для образца 2 температура пиролиза была повышена с 900 до 1000°C, при этом сам пиролиз проходил в присутствии никеля. Температура термической стабилизации на воздухе, наоборот, была снижена с 300 до 280°C, учитывая данные по снижению пористости (и, как следствие, газодиффузионности) для образца 3 при проведении стабилизации при 350°C (см. выше). В результате эффект потери работоспособности МЭБ не наблюдался в случае образца 2. Таким образом, большая удельная поверхность образца 2, а также большее упорядочивание структуры при пиролизе способствуют удержанию кислоты в ГДЭ МЭБ. В целом данные показатели свиде-

тельствуют о принципиальной возможности использования материалов на основе пиролизованых нановолокон РИМ-1 в качестве носителя электрокатализатора. Тем не менее, материал электрода требует дальнейшей оптимизации, в частности нахождения оптимальных параметров электроспиннинга, а также температур стабили-

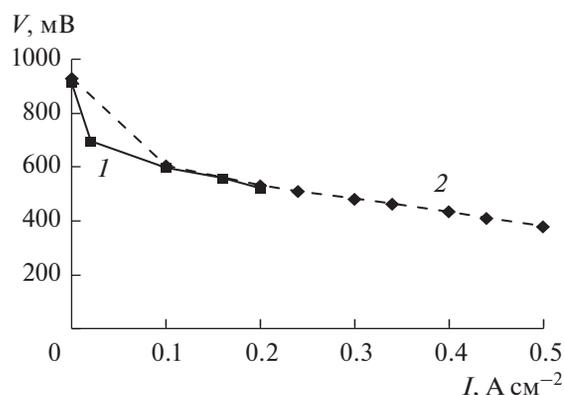


Рис. 5. Кривые вольт-амперной характеристики (1) и (2) для мембранно-электродных блоков с катодами РИМ-1 для образцов 1 и 2 соответственно.

зации и пиролиза нановолоконного материала, так как для PIM-1 они могут существенно отличаться от аналогичных значений для более известных нановолокон, например полиакрилонитрила и других полимеров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы на основе полимерных нановолоконных матов полимера с внутренней микропористостью PIM-1, полученные методом электроспиннинга, после пиролиза и платинирования могут являться носителями электрокатализатора для водородно-воздушного среднетемпературного топливного элемента. Полученные в работе физико-химические характеристики свидетельствуют о необходимости дальнейшей оптимизации процесса получения пиролизованых нановолоконных матов PIM-1 с целью улучшения основных характеристик топливного элемента на полимерной полибензимидазольной мембране.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 18-13-00421.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li, Q., Aili, D., Hjuler, H.A., and Jensen, J.O., *High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives*. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London: Springer, 2016. 545 p.
- Zhang, J., *PEM Fuel Cell Electrocatalyst and Catalyst Layers*. London: Springer, 2008. 1137 p.
- Zeis, R., Materials and characterization techniques for high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, vol. 6, p. 68.
- Araya, S.S., Zhou, F., Liso, V., Sahlin, S.L., Vang, J.R., Thomas, S., Gao, X., Jeppesen, C., and Kaer, S.K., A comprehensive review of PBI-based high temperature PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2016, vol. 41, p. 21310.
- Chandan, A., Hattenberger, M., El-kharouf, A., Du, S., Dhir, A., Self, V., Pollet, B.G., Ingram, A., and Bujalski, W., High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review, *J. Power Sources.*, 2013., vol. 231, p. 264.
- Steele, B.C. and Heinzel, A., Materials for fuel-cell technologies, *Nature*, 2001, vol. 414, p. 345.
- Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y.S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J.E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishukata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K., and Iwashita, N., Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 3904.
- Debe, M.K., Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 2012, vol. 486, p. 43.
- Wang, Y., Chen, K.S., Mishler, J., Cho, S.C., and Adroher, X.C., A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research, *Appl. Energ.*, 2011, vol. 88, p. 981.
- Zhang, L., Aboagye, A., Kelkar, A., Lai, C., and Fong, H., A review: Carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications, *J. Mater. Sci.*, 2014, vol. 49, p. 463.
- Tenchurin, T.Kh., Krashennnikov, S.N., Orekhov, A.S., Chvalun, S.N., Shepelev, A.D., Belousov, S.I., and Gulyaev, A.I., Rheological features of fiber spinning from polyacrylonitrile solutions in an electric field. Structure and properties, *Fibre Chem.*, 2014, vol. 46, p. 151.
- Dong, Z., Kennedy, S.J., and Wu Y., Electrospinning materials for energy-related applications and devices, *J. Power Sources.*, 2011, vol. 196, p. 4886.
- Yusof, N. and Ismail, A.F., Post spinning and pyrolysis processes of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber and activated carbon fiber: A review, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2012, vol. 93, p. 1.
- Zhigalina, V.G., Zhigalina, O.M., Ponomarev, I.I., Skupov, K.M., Razorenov, D.Y., Ponomarev, I.I., Kiselev, N.A., and Leitinger, G., Electron microscopy study of new composite materials based on electrospun carbon nanofibers, *CrystEngComm*, 2017, vol. 19, p. 3792.
- Пономарев, И.И., Филатов, Ю.Н., Пономарев, Ив.И., Филатов, И.Ю., Разоренов, Д.Ю., Скупов, К.М., Жигалина, О.М., Жигалина, В.Г. Электроформование азотсодержащих полимеров, и нетканые нановолокнистые углеродные материалы на их основе. *Химические волокна*. 2017. Т. 49. С. 47. [Ponomarev, I.I., Filatov, Y.N., Ponomarev, I.I., Filatov, I.Y., Razorenov, D.Y., Skupov, K.M., Zhigalina, O.M., and Zhigalina, V.G., Electroforming on nitrogen-containing polymers and derived nonfabric nanofibre carbon materials, *Fibre Chem.*, 2017, vol. 49, p. 183.]
- Пономарев, И.И., Скупов, К.М., Разоренов, Д.Ю., Жигалина, В.Г., Жигалина, О.М., Пономарев, Ив.И., Волкова, Ю.А., Кондратенко, М.С., Букалов, С.С., Давыдова, Е.С. Нановолокнистые электроспиннинговые пирополимерные электроды для топливного элемента на полибензимидазольных мембранах. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 823. [Ponomarev, I.I., Skupov, K.M., Razorenov, D.Yu., Zhigalina, V.G., Zhigalina, O.M., Ponomarev, Iv.I., Volkova, Yu.A., Kondratenko, M.S., Bukalov, S.S., and Davydova, E.S., Electrospun nanofiber pyropolymer electrodes for fuel cell on polybenzimidazole membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 735.]
- Пономарев, И.И., Пономарев, Ив.И., Филатов, И.Ю., Филатов, Ю.Н., Разоренов, Д.Ю., Волкова, Ю.А., Жигалина, О.М., Жигалина, В.Г., Гребенев, В.В., Киселева, Н.А. Дизайн электродов на основе углеродного

- нановолокнистого нетканого материала для мембранно-электродного блока топливного элемента на полибензимидазольной мембране. *Док. АН*. 2013. Т. 448. С. 670. [Ponomarev, I.I., Ponomarev, Iv.I., Filatov, I.Yu., Filatov, Yu.N., Razorenov, D.Yu., Volkova, Yu.A., Zhigalina, O.M., Zhigalina, V.G., Grebenev V.V., and Kiselev, N.A., Design of electrodes based on a carbon nanofiber nonwoven material for the membrane electrode assembly of a polybenzimidazole-membrane fuel cell, *Dokl. Phys. Chem.*, 2013, vol. 448, p. 23.]
18. Скупов, К.М., Пономарев, И.И., Разоренов, Д.Ю., Жигалина, В.Г., Жигалина, О.М., Пономарев, Ив.И., Волкова, Ю.А., Вольфкович, Ю.М., Сосенкин, В.Е. Модификация углеродного нановолокнистого катода с целью увеличения производительности фосфорнокислотных топливных элементов на полибензимидазольной мембране. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 820. [Skupov, K.M., Ponomarev, I.I., Razorenov, D.Yu., Zhigalina, V.G., Zhigalina, O.M., Ponomarev, Iv.I., Volkova, Yu.A., Volkovich, Yu.M., and Sosenkin, V.E., Carbon nanofiber paper cathode modification for higher performance of phosphoric acid fuel cells on polybenzimidazole membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, P. 728.]
 19. Skupov, K.M., Ponomarev, I.I., Razorenov, D.Y., Zhigalina, V.G., Zhigalina, O.M., Ponomarev, I.I., Volkova, Y.A., Volkovich, Y.M., and Sosenkin, V.E., Carbon nanofiber paper electrodes based on heterocyclic polymers for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell, *Macromol. Symp.*, 2017, vol. 375, p. 1600188.
 20. Пономарев, И.И., Разоренов, Д.Ю., Пономарев, Ив.И., Волкова, Ю.А., Скупов, К.М. Синтез и изучение полибензимидазолов для высокотемпературных топливных элементов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 773. [Ponomarev, I.I., Razorenov, D.Yu., Ponomarev, Iv.I., Volkova, Yu.A., and Skupov, K.M., Synthesis and studies of polybenzimidazoles for high-temperature fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 694.]
 21. Kondratenko, M.S., Ponomarev, I.I., Gallyamov, M.O., Razorenov, D.Y., Volkova, Y.A., Kharitonova, E.P., and Khokhlov, A.R., Novel composite Zr/PBI-O-PhT membranes for HT-PEFC applications, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2013, vol. 4, p. 481.
 22. Low, Z.-X., Budd, P.M., McKeown, N.B., and Patterson, D.A., Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers, *Chem. Rev.*, 2018, vol. 118, p. 5871.
 23. McKeown, N.B., The synthesis of polymers of intrinsic microporosity (PIMs), *Sci. China Chem.*, 2017, vol. 60, p. 1023.
 24. Park, H.B., Kamcev, J., Robeson, L.M., Elimelech, M., and Freeman, B.D., Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity, *Science*, 2017, vol. 356, p. eaab0530.
 25. Baker, R.W. and Low, B.T., Gas separation membrane materials: A perspective, *Macromolecules*, 2014, vol. 47, p. 6999.
 26. Bonso, J.S., Kalaw, G.D., and Ferrais, J.P., High surface area carbon nanofibers derived from electrospun PIM-1 for energy storage applications, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, vol. 2, p. 418.
 27. Ponomarev, I.I., Blagodatskikh, I.V., Muranov, A.V., Volkova, Y.A., Razorenov, D.Y., Ponomarev, I.I., and Skupov, K.M., Dimethyl sulfoxide as a green solvent for successful precipitative polyheterocyclization based on nucleophilic aromatic substitution, resulting in high molecular weight PIM-1, *Mendeleev Commun.*, 2016, vol. 26, p. 326.
 28. Schmidt, T.J., and Baurmeister, J., Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 176, p. 428.
 29. Вольфкович, Ю.М., Сосенкин, В.Е. Пористая структура и смачиваемость компонентов топливных элементов как факторы, определяющие электрохимические характеристики. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 936. [Volkovich, Yu.M. and Sosenkin, V.E., Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics, *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, p. 936.]
 30. Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., and Bagotsky, V.S., Structural and wetting properties of fuel cell components, *J. Power Sources.*, 2010, vol. 195, p. 5429.
 31. Букалов, С.С., Лейтес, Л.А., Головешкин, А.С., Тюменцев, В.А., Фазлитдинова, А.Г. Исследование строения углеродного волокна, полученного путем высокотемпературной термомеханической обработки полиакрилонитрильной нити, методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеновской дифрактометрии. *Изв. АН, Сер. хим.* 2018. № 6. p. 1002. [Bukalov, S.S., Leites, L.A., Goloveshkin, A.S., Tyumentsev, V.A., and Fazlitudinova, A.G., Structure of sp^2 -carbon fiber prepared by high-temperature thermomechanical treatment of polyacrylonitrile fiber: a Raman and X-Ray diffraction study, *Russ. Chem. Bull.*, vol. 67, p. 1002.]
 32. Bukalov, S.S., Zubavichus, Ya.V., Leites, L.A., Sorokin, A.I., and Kotosonov, A.S., Structural changes in industrial glassy carbon as a function of heat treatment temperature according to Raman spectroscopy and X-ray diffraction data, *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2014, vol. 5, p. 186.