

УДК 544.6.076.342;66.087.2;621.352.6

ИЗУЧЕНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ В ПРОЦЕССЕ РАБОТЫ В ВОДОРОДНОМ ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ

© 2022 г. Д. С. Кудашова^а, Н. А. Кононенко^а, М. А. Бровкина^а, И. В. Фалина^а. *

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Кубанский государственный университет”, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: irina_falina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.09.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

Представлены результаты исследования транспортных и структурных характеристик мембраны МФ-4СК на разных этапах ее работы в составе мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Для оценки деградации мембраны использованы методы мембранной кондуктометрии и вольтамперометрии, контактной эталонной порометрии и оптической микроскопии. Выполнена количественная оценка влияния термомеханического воздействия в процессе прессования мембранно-электродного блока и различных условий его эксплуатации на толщину мембраны, ее обменную емкость, влагосодержание, характеристики пористой структуры, удельную электропроводность и параметры вольтамперной кривой. Выявлены основные факторы, оказывающие наибольшее влияние на деградацию перфторированной мембраны.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, удельная электропроводность, обменная емкость, порометрическая кривая, вольтамперная характеристика, мембранно-электродный блок, водородный топливный элемент

DOI: 10.1134/S2218117222010059

ВВЕДЕНИЕ

Одними из наиболее перспективных альтернативных источников электрической энергии являются низкотемпературные водородные топливные элементы [1]. Их несомненным преимуществом является высокий КПД, отсутствие вредных и опасных выбросов в атмосферу. Однако их широкое внедрение осложняется как стоимостью вырабатываемой электроэнергии, так и отсутствием стабильных и высоко эффективных материалов [2, 3]. Одним из ключевых компонентов водородного топливного элемента является протонообменная мембрана, в качестве которой традиционно используют перфторированные сульфокатионитовые полимеры типа Nafion (DuPont, США) или российский аналог мембрана МФ-4СК. В настоящее время исследования в области низкотемпературных топливных элементов направлены на усовершенствование всех компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ) — протонообменной мембраны и каталитического слоя, непосредственно контактирующего с ней.

Основными причинами снижения характеристик водородных топливных элементов являются изменение свойств катализатора [1, 4–7], в первую очередь на катоде [2]. Причиной деграда-

ции катализатора является снижение его активности вследствие уменьшения его поверхности из-за укрупнения наночастиц, необратимого окисления части активных центров, а также разрушения углеродного носителя [4, 5, 8]. Изучение механизмов этих процессов в настоящее время является актуальным научным направлением.

Помимо негативных процессов, протекающих с катализатором, может происходить ухудшение свойств полимерного электролита [7, 9–13], что также необходимо учитывать при разработке топливного элемента. Протекающие в мембране деградационные процессы можно разделить на две группы: разрушение самого полимера и появление примесей, снижающих транспортные характеристики мембраны. В настоящее время в литературе рассматривается несколько причин деградации мембраны. С одной стороны, возможно загрязнение протонообменной мембраны посторонними катионами, которые попадают в МЭБ с потоком воздуха или топлива [14, 15] или образуются за счет частичного окисления его конструктивных элементов [16–18]. В качестве источника посторонних катионов также могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится в последнее время с целью повыше-

ния их удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости электрокатализаторов [19–21]. Авторы [18] отмечают возможность загрязнения мембран наночастицами таких элементов как Pt, Ir, Ti, Fe, Ni, катионы которых образуются в процессе окисления частей МЭБ, мигрируют внутрь мембраны и восстанавливаются водородом, который попадает в мембрану по механизму кроссовера. Так, в процессе коррозии платины в составе катодного катализатора катионы Pt^{2+} и Pt^{4+} могут мигрировать в мембрану, и, восстанавливаясь водородом, формировать платиновую полосу в мембране со стороны катода [6, 9]. Другая причина – разрушение полимерных цепей пероксо-соединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода [9, 22–24], вследствие чего происходит уменьшение толщины мембраны [25] и ее обменной емкости [2]. Однако вклад каждого из механизмов деградации МЭБ и в частности протонообменной мембраны, до сих пор до конца не выявлены. Целью данной работы являлось изучение деградации протонообменной мембраны МФ-4СК на основании исследования ряда ее физико-химических характеристик на разных этапах работы мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. В задачу работы входило комплексное изучение электротранспортных и структурных свойств протонообменной мембраны методами мембранной кондуктометрии и вольтамперометрии, контактной эталонной порометрии (КЭП), оптической микроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования

Объектом исследования являлась перфторированная мембрана МФ-4СК (ООО “Пластполимер”, Санкт-Петербург), которая выступала в качестве полимерного электролита МЭБ. Для исследования были взяты исходная мембрана (МФ-4СК), мембрана после прессования при изготовлении МЭБ (образец МФ-4СК-П), а также мембраны после ресурсных испытаний в двух режимах: потенциостатическом в течение 100 ч (далее режим 1, образец МФ-4СК-Р1) и потенциодинамическом (режим 2, образец МФ-4СК-Р2). Изучение транспортных и структурных характеристик мембран проводилось на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ: непосредственно после его прессования, а также после ресурсных испытаний в режимах 1 и 2. Перед изготовлением МЭБ мембраны кипятили в дистиллированной воде в течение 3 ч, затем погружали в 1 М раствор серной кислоты для перевода в протонную форму и отмывали дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной.

Изготовление и испытание мембранно-электродного блока топливного элемента

Для приготовления каталитических чернил во всех случаях использовали коммерческий катализатор E-ТЕК-С1-40 (40% Pt на саже Vulkan XC-72). Каталитическая смесь для нанесения на электроды состояла из навески катализатора, 10% дисперсии Nafion в изопропанол (содержание Nafion составляло 12.5% от массы катализатора), дистиллированной воды и изопропанола в соотношении 8 : 1. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 60 минут. Далее углеродную бумагу “Toray EC-TP1-090T” толщиной 280 мкм помещали на предварительно обезжиренную плитку, поверхность которой нагрета до 60°C, и равномерно наносили каталитические чернила на одну из ее поверхностей. Площадь каждого электрода составляла 5 см². Мембранно-электродные блоки получали путем горячего прессования газодиффузионных слоев, с предварительно нанесенными на них каталитическим слоем, и воздушно-сухой протонообменной мембраны МФ-4СК при температуре 117–120°C. Прессование осуществлялось в течение 3 мин при давлении 80 атм. Загрузка обоих электродов платиной составляла 0.3 мг/см².

Ресурсные испытания МЭБ проводились при 25°C без дополнительного увлажнения газов в двух режимах: режим 1 – 100 ч при нагрузочном напряжении 0.5 В и режим 2 – ускоренное стресс-тестирование треугольными импульсами в интервале напряжений 0.6–1.2 В со скоростью развертки потенциала 0.1 В/с в течение 10000 циклов. Режим 1 обеспечивал мягкие условия тестирования, позволяющие частично регенерировать мембрану после стадии прессования. Режим 2 предполагал стресс-тестирование в жестких условиях, позволяющих подвергнуть все компоненты МЭБ ощутимому негативному воздействию. Наложение 2500 циклов в выбранном режиме стресс-тестирования эквивалентно проведению ресурсных испытаний в течение 1010 ч [2]. Измерение спектров электрохимического импеданса проводили в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц до начала тестирования и каждые 2000 циклов. На основании спектров импеданса определяли омическое сопротивление МЭБ. Скорость подачи водорода и воздуха в ячейку при исследовании всех электрохимических характеристик МЭБ поддерживалась постоянной и составляла 20 и 180 л/ч соответственно. Электрохимические характеристики МЭБ изучали с помощью Potentiostat-galvanostat P-45X с модулем частотного анализатора “FRA-24M” (Electrochemical Instruments, Черногородка, Россия).

После проведения ресурсных испытаний МЭБ разбирали, мембрану помещали в дистиллированную воду, удаляли катализатор с ее поверхно-

сти и далее проводили исследование свойств полимерного электролита.

Физико-химические характеристики мембраны

Определение обменной емкости образцов мембран (Q , ммоль/г) проводили по стандартной методике методом смещения равновесия с избытком титранта. Экспериментально полученное значение Q пересчитывалось на 1 г сухой мембраны. Толщина мембраны (l , мм) измерялась микрометром МК-25 0.01.

Для оценки проводящих свойств перфторированных мембран использован ртутно-контактный метод, описанный в работе [26]. Для измерения концентрационных зависимостей удельной электропроводности проводили подготовку образцов, которая заключалась в их приведении в равновесие с растворами серной кислоты различных концентраций. Сопротивление мембран определяли по активной части импеданса в диапазоне частот 0.1 Гц–500 кГц. Погрешность определения сопротивления образцов не превышала 5%.

Измерение вольтамперных характеристик мембран проводили в проточной четырехкамерной электродиализной ячейке. При проведении эксперимента исследуемая мембрана была отделена от электродных камер вспомогательной катионообменной (МК-40) и анионообменной (МА-41) мембранами. Раствор серной кислоты с концентрацией 0.05 моль-экв/л прокачивался через все камеры электродиализной ячейки со скоростью 10 мл/мин. Межмембранное расстояние составляло 0.73 см, поляризуемая площадь мембран составляла 2.38 см². На платиновые поляризуемые электроды подавался постоянный ток. Мембранный потенциал измерялся при помощи капилляров Луггина, соединенных с хлоридсеребряными электродами, подведенными к геометрическим центрам поляризуемых участков исследуемой мембраны и находившимися на расстоянии около 0.8 мм от ее поверхности. Вольтамперные характеристики были получены из хронопотенциограмм, как зависимости среднего во времени скачка потенциала в стационарном состоянии от плотности тока. Методика получения вольтамперных характеристик и хронопотенциограмм подробно описана в работе [27].

Для изучения распределения воды по энергиям связи и эффективным радиусам пор в мембранах использован метод контактной-эталонной порометрии [28, 29]. С помощью данного метода можно исследовать пористую структуру материалов в более широком диапазоне радиусов пор от 1 нм до 300 мкм по сравнению с другими структурно-чувствительными методами. Сущность метода заключается в измерении равновесной кривой относительного влагосодержания для образ-

ца, находящегося в контакте с эталоном, для которого порометрическая кривая предварительно получена независимым методом. Методика проведения эксперимента подробно описана в работах [30, 31].

Из полученных порометрических кривых в интегральном и дифференциальном виде определялся ряд характеристик пористой структуры. Величина максимального влагосодержания (V_0 , см³/г) характеризует общий объем порового пространства в мембране. С использованием найденного значения V_0 и величины обменной емкости мембраны рассчитывалось удельное влагосодержание как количество молей воды, приходящееся на 1 моль сульфогрупп мембраны (n , моль_{H₂O}/моль_{SO₃⁻}):

$$n = \frac{V_0}{QV_m}, \tag{1}$$

где V_m – мольный объем воды, равный 18 см³/моль.

Площадь внутренней удельной поверхности макро- и мезопор с эффективным радиусом более 1 нм (S_1) рассчитывалась по формуле [31]:

$$S_1 = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{1}{r^2} \left(\frac{dV}{d \ln r} \right) dr = 2 \int_{r=1}^{r_{\max}} \frac{dV}{r}. \tag{2}$$

Вклад микропор с $r \leq 1$ нм в площадь внутренней удельной поверхности (S_2) приблизительно оценивался по формуле [31]:

$$S_2 = \frac{2V_{\min}}{r_{\min}}, \tag{3}$$

где $r_{\min} = 1$ нм; V_{\min} – соответствующий объем пор.

Общая площадь внутренней удельной поверхности (S) складывалась из этих двух слагаемых: $S = S_1 + S_2$.

С привлечением данных по обменной емкости мембраны рассчитывалось также среднее расстояние между фиксированными группами (L) и величина плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела (q):

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}}, \tag{4}$$

$$q = \frac{QF}{S}, \tag{5}$$

где N_A – число Авогадро.

Для получения изображений поверхностей мембран в набухшем состоянии использован оптический микроскоп Альтами БИО 2 с 10-кратным увеличением, снабженный цифровой окулярной USB-камерой.

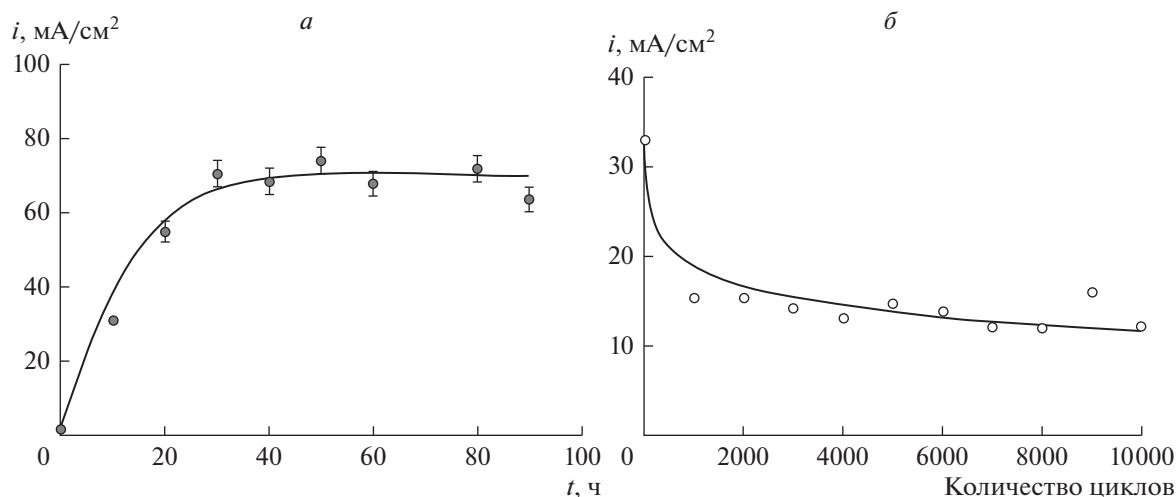


Рис. 1. Изменение плотности тока в процессе тестирования МЭБ в режимах 1 (а) и 2 (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики МЭБ

Результаты ресурсных испытаний МЭБ в мягких условиях тестирования (режим 1), позволяющих частично регенерировать мембрану после стадии прессования, и более жестких (режим 2), эквивалентным длительным ресурсным испытаниям, представлены на рис. 1а, 1б. Для режима 2 представлена плотность тока при наложенной разности потенциалов 0.6 В. Как видно из рис. 1а, в режиме тестирования 1 наблюдается увеличение плотности тока в процессе работы МЭБ до величины 70 мА/см². В то же время при работе МЭБ в режиме 2 плотность тока существенно снижается уже после 1000 циклов и при дальнейшей работе остается практически постоянной.

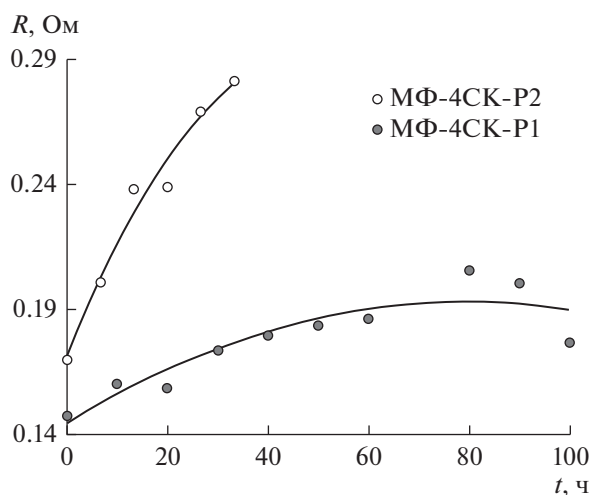


Рис. 2. Зависимость сопротивления мембраны от времени испытаний в режимах 1 и 2.

Результаты измерения сопротивления МЭБ в процессе тестирования в различных условиях представлены на рис. 2 с учетом реального времени проведения эксперимента в режиме стресс-тестирования. Как видно из рисунка, сопротивление МЭБ существенно выше при его работе в потенциодинамическом режиме по сравнению с потенциостатическим режимом.

Физико-химические и структурные характеристики полимерного электролита

Физико-химические характеристики мембраны определялись на каждом этапе формирования и эксплуатации МЭБ. В табл. 1 представлены значения толщины четырех образцов исходной мембраны МФ-4СК в набухшем состоянии (l_0). Несмотря на то, что образцы были вырезаны из одного листа, их толщина варьируется от 0.20 до 0.23 мм. Толщина мембраны после ее использования в МЭБ (l_1) в набухшем состоянии также представлена в табл. 1. Как видно из таблицы, термическое и механическое воздействие на мембрану в процессе прессования при изготовлении МЭБ приводит к уменьшению толщины мембраны примерно на 10%. При дальнейшей эксплуатации мембраны в составе МЭБ ее толщина практически не изменяется. В то же время на обменную емкость мембраны стадия прессования МЭБ влияния не оказывает (табл. 1). Снижение обменной емкости на 8% отмечено для мембраны МФ-4СК-Р2 после эксплуатации ее в жестких условиях стресс-тестирования. Причиной этого может быть отщепление части функциональных SO_3^- -групп пероксо-соединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода.

На рис. 3 для всех исследованных образцов мембраны представлены кривые распределения

Таблица 1. Физико-химические и структурные характеристики мембраны МФ-4СК на различных этапах ее работы в топливном элементе

№	Мембрана	l_0 , мм	l_1 , мм	Q , ммоль/г _{сух}	V_0 , см ³ /г	n , моль H ₂ O/моль SO ₃ ⁻	S , м ² /г	L , нм	q , Кл/м ²
1	МФ-4СК	0.235 ± 0.003	0.235 ± 0.003	0.87	0.36	23.0	236	0.65	0.38
2	МФ-4СК-П	0.204 ± 0.007	0.183 ± 0.006	0.86	0.26	16.8	195	0.61	0.43
3	МФ-4СК-Р1	0.211 ± 0.007	0.202 ± 0.004	0.87	0.24	15.3	198	0.61	0.42
4	МФ-4СК-Р2	0.207 ± 0.006	0.182 ± 0.004	0.80	0.24	16.7	188	0.63	0.41

воды по эффективным радиусам пор, рассчитанные из них структурные характеристики приведены в табл. 1. Как видно из приведенных результатов, наиболее существенные изменения в структуре мембраны МФ-4СК происходят в процессе прессования при изготовлении МЭБ. Оказываемое при этом термическое и механическое воздействие на мембрану приводит к снижению общего объема пор на 28%. В результате этого удельное влагосодержание мембраны снижается также на 28%. Происходящее при этом уменьшение площади внутренней удельной поверхности сопровождается закономерным уменьшением расстояния между функциональными группами и увеличением плотности заряда на внутренней межфазной поверхности раздела. Дальнейшего изменения структурных характеристик мембраны в процессе ее работы в топливном элементе практически уже не происходит.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности мем-

бран в растворе серной кислоты. Анализ полученных зависимостей показал, что электропроводность всех образцов снижается примерно в 2 раза во всем диапазоне концентраций по сравнению с электропроводностью исходной мембраны, что связано со снижением как максимального, так и удельного влагосодержания мембран.

На основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности рассчитаны транспортно-структурные параметры микрогетерогенной модели ионообменной мембраны. Согласно указанной модели [26], структура ионообменной мембраны рассматривается как двухфазная проводящая система, содержащая гелевую фазу и фазу межгелевого раствора. В гелевой фазе, в состав которой условно включены все компоненты ионообменной мембраны за исключением равновесного раствора, перенос тока осуществляется только противоионами. В межгелевых промежутках, заполненных электронейтральным раствором, ток переносят как катионы, так и анионы. Электро-

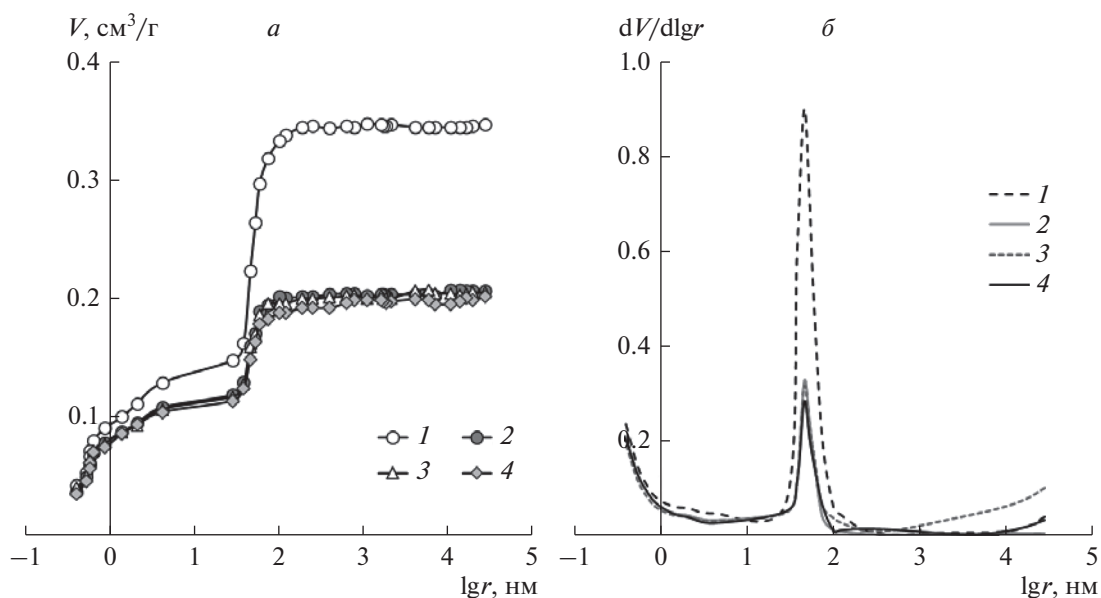


Рис. 3. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые распределения воды по радиусам пор. 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК-П, 3 – МФ-4СК-Р1, 4 – МФ-4СК-Р2.

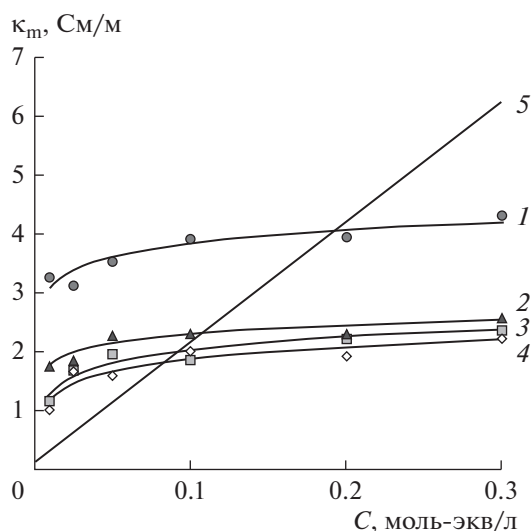


Рис. 4. Концентрационные зависимости удельной электропроводности образцов мембран в растворе серной кислоты. 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК-Р1, 3 – МФ-4СК-П, 4 – МФ-4СК-Р2, 5 – раствор H_2SO_4 .

проводность такой системы описывается уравнением [32]:

$$k_m = k_{iso}^{f_1} k_{sol}^{1-f_1}, \quad (6)$$

где f_1 – объемная доля геля, содержащего полимерные цепи, гидратированные фиксированные ионы и противоионы; f_2 – объемная доля свободного раствора, $f_1 + f_2 = 1$; k_{iso} и k_{sol} – электропроводность гелевой фазы и межгелевого раствора, соответственно. Обработка концентрационных зависимостей в координатах $\lg k_m = f(\lg k_{sol})$ позволяет оценить значения указанных параметров. Рассчитанные значения транспортно-структурных параметров представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, электропроводность гелевой фазы мембраны уменьшается примерно в 2 раза уже после прессования. Указанное снижение k_{iso} обусловлено снижением влагосодержания образцов, в том числе гидратной емкости гелевой фазы, и, как следствие, уменьшением подвижности противоионов в геле. Наиболее

Таблица 2. Транспортно-структурные параметры, рассчитанные в рамках микрогетерогенной модели проводимости

№	Мембрана	f_1	f_2	k_{iso} , См/м
1	МФ-4СК	0.87	0.13	4.08
2	МФ-4СК-П	0.86	0.14	2.00
3	МФ-4СК-Р1	0.88	0.12	2.29
4	МФ-4СК-Р2	0.87	0.13	1.83

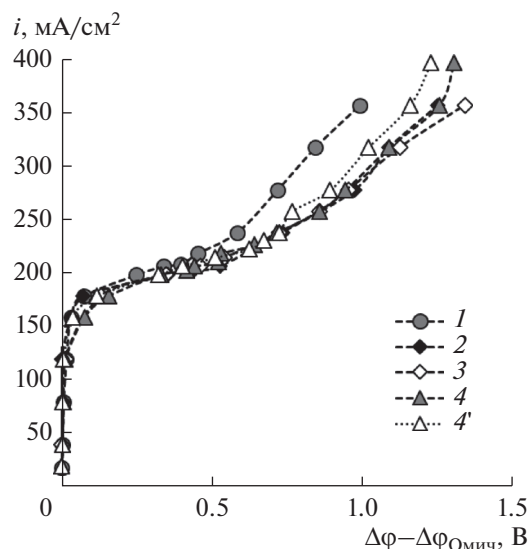


Рис. 5. Вольтамперные характеристики образцов мембран. 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК-П, 3 – МФ-4СК-Р1, 4, 4' – МФ-4СК-Р2 (к потоку противоионов обращена поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом (4) и анодом (4')).

существенное уменьшение проводимости геля наблюдается для образца МФ-4СК-Р2, и может быть обусловлено его более низкой обменной емкостью по сравнению с другими образцами. Несмотря на это, объемные доли проводящих фаз изменяются пропорционально и соотношение между ними остается постоянным. Это позволяет сделать вывод о равномерном сжатии мембраны в процессе прессования. Ранее авторами [33] при исследовании широкого круга мембран различных структурных типов отмечался аналогичный эффект неизменности значений параметров f_1 и f_2 с увеличением концентрации раствора несмотря на уменьшение влагосодержания мембран.

На рис. 5 представлены вольтамперные характеристики мембран в 0.05 моль-экв/л растворе серной кислоты. Как видно из рисунка, кривые имеют классический вид и содержат три области: омический участок, плато предельного тока и сверхпредельную область. На рисунке представлены приведенные вольтамперные характеристики за вычетом омического участка.

Отмечено, что наиболее существенные эффекты наблюдаются в изменении величины (i_{lim}) и протяженности плато (Δ) предельного тока, значения которых представлены в табл. 3. Можно видеть, что для мембран, которые подвергались термическому и механическому воздействию в процессе прессования, наблюдается увеличение протяженности плато предельного тока примерно на 50%. Аналогичный эффект отмечался рядом авторов при изучении влияния масштабов геометрической неоднородности поверхности на параметры вольт-

амперной характеристики ионообменной мембраны [34].

Анализ оптических изображений поверхности исследованных образцов, представленных на рис. 6, показывает возникновение геометрических неоднородностей на поверхности мембраны после прессования, рисунок которых повторяет плетение волокон углеродной бумаги. Это является причиной задержки в наступлении сверхпредельного состояния в электромембранной системе. Однако необходимо отметить, что появление неоднородностей такого масштаба не оказывает влияние на величину предельного тока (табл. 3).

Для образца МФ-4СК-Р2 после стресс-тестирования обнаружена асимметрия вольтамперной характеристики, которая не наблюдалась для остальных образцов. В случае, когда поверхность, контактировавшая в МЭБ с катодом, встречает поток противоположно заряженных ионов, плотность предельного тока ниже, а плато предельного тока более протяженное по сравнению с обратной ориентацией

Таблица 3. Параметры вольтамперных кривых

№	Мембрана	i_{lim} , А/м ²	Δ , В
1	МФ-4СК	179	0.60
2	МФ-4СК-П	174	0.92
3	МФ-4СК-Р ₁	170	0.93
4 ориентация к катоду	МФ-4СК-Р ₂	164	1.21
4 ориентация к аноду		177	0.90

образца. Причиной наблюдаемого эффекта более позднего перехода электромембранной системы в сверхпредельное состояние может являться частичное разрушение структуры поверхности за счет появления перекисных соединений на катоде и снижение обменной емкости в приповерхностном слое, которое в случае кластерных перфторированных мембран приводит к усилению электрической неоднородности их поверхности [35].

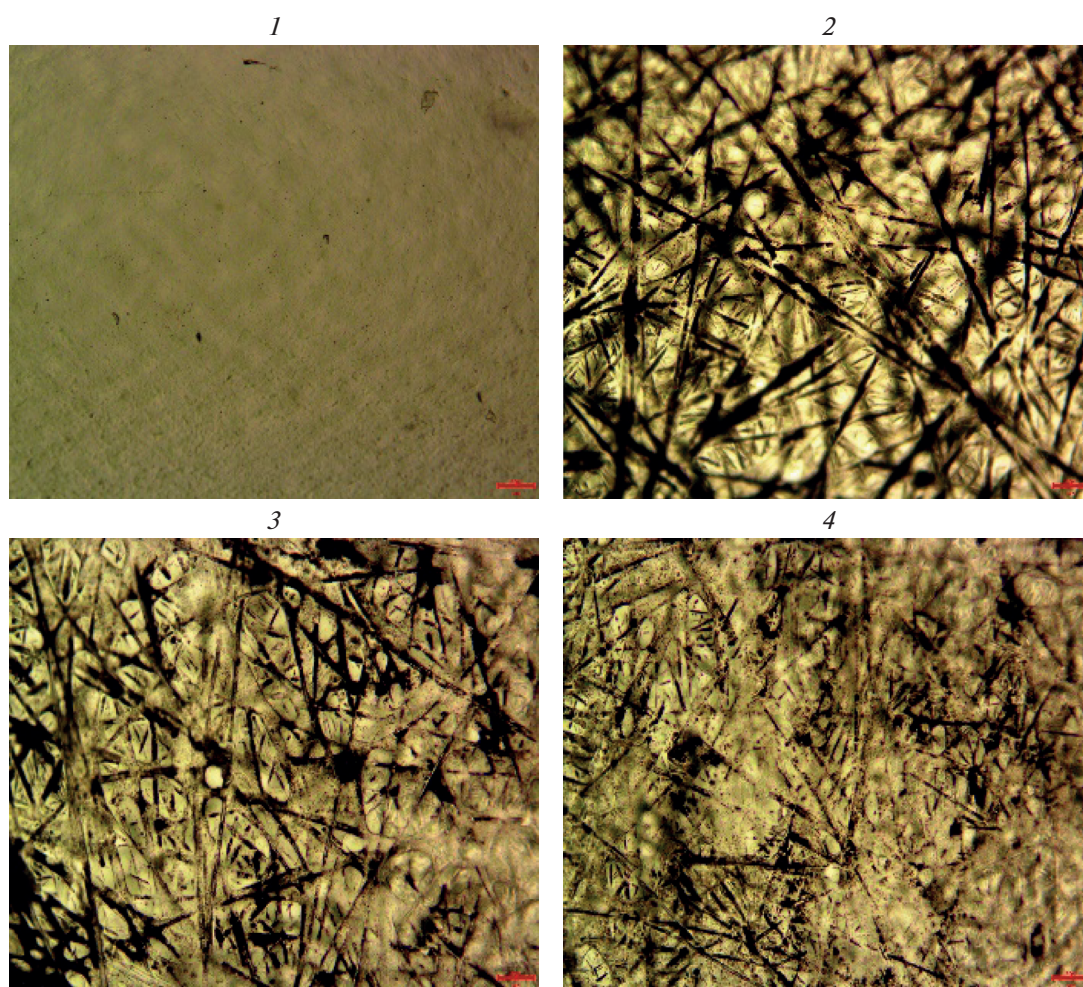


Рис. 6. Оптические изображения поверхности исследованных мембран. 1 – МФ-4СК, 2 – МФ-4СК-П, 3 – МФ-4СК-Р₁, 4 – МФ-4СК-Р₂.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное исследование транспортных и структурных свойств полимерного электролита на разных этапах его работы в составе мембранно-электродного блока водородного топливного элемента. Показано, что после термического и механического воздействия на мембрану в процессе прессования МЭБ происходит существенное уменьшение ее толщины, суммарного объема пор и удельного влагосодержания на 28%. При этом удельная электропроводность мембраны в целом и ее гелевой фазы снижается в 2 раза, однако соотношение объемных долей проводящих фаз сохраняется постоянным. Дальнейшего ухудшения физико-химических характеристик мембран после работы в составе МЭБ водородного топливного элемента в мягких условиях потенциостатического режима не происходит. Однако при работе в режиме стресс-тестирования снижается обменная емкость мембраны на 8% и появляется асимметрия вольтамперной характеристики.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-38-90099).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okonkwo P.C., Ige O.O., Barhoumi E.M., Uzoma P.C., Etori W., Benamor A., Abdullah A.M. // International J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 29. P. 15850.
2. Аваков В.Б., Алиев А.Д., Бекетаева Л.А., Богдановская В.А., и др. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 8. С. 858.
3. Gatto I., Carbone A., Sacca A., Passalacqua E., Oldani C., Merlo L., Sebastian D., Arico A.S., Baglio V. // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 842. P. 59.
4. Pivac I., Bezmalinovic D., Barbir F. // International J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 13512.
5. Meyer Q., Zeng Y., Zhao C. // J. Power Sources. 2019. V. 437. P. 226922.
6. Ferreira P.J., la O' G.J., Shao-Horn Y., Morgan D., Makharia R., Kocha S., Gasteiger H. A. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256.
7. Xiao-Zi Y., Hui L., Shengsheng Z., Jonathan M., Haijiang W. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 9107.
8. Martínez-Huerta M.V., Lázaro M.J. // Catalysis Today. 2017. V. 285. P. 3.
9. El-kharouf A., Chandan A., Hattenberger M., Pollet B.G. // J. Energy Institute. 2012. V. 85. № 4. P. 188.
10. Wu J., Yuan X.Z., Martin J.J., Wang H., Zhang J., Shen J., Shaohong W., Merida W. // J. Power Sources. 2008. V. 184. № 1. P. 104.
11. Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y.S. et al. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 3904.
12. Haolin T., Shen P., San P.J., Fang W., Mu P. // J. Power Sources. 2007. V. 170. № 1. P. 85.
13. Sorrentino A., Sundmacher K., Vidakovic-Koch T. // Energies. 2020. V. 13. P. 5825.
14. Park J., Uddin M.A., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 33. P. 21146.
15. Uddin M.A., Qi J., Wang X., Pasaogullari U., Bonville L. // International J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 13099.
16. Sulek M., Adams J., Kaberline S., Ricketts M., Waldecker J.R. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 21. P. 8967.
17. Pozio A., Silva R.F., Francesco M.D., Giorgi L. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. № 11. P. 1543.
18. Григорьев С. А., Бессарабов Д.Г., Фатеев В.Н. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 3. С. 359.
19. Min M., Kim H. // International J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. №. 39. P. 17557.
20. Alekseenko A.A., Guterma V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S., Tabachkova N.Yu., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 3676.
21. Zhang S., Yuan X., Wang H., Me'rida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. // International J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. № 1. P. 388.
22. Chandesris M., Vincent R., Guetaz L., Roch J.-S., Thoby D., Quinaud M. // International J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 12. P. 8139.
23. Hongsirikarn K., Mo X., Goodwin J.G., Creager S. // J. Power Sources. 2011. V. 196. № 6. P. 3060.
24. Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S. // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. V. 9. № 10. P. A475.
25. Григорьев С.А., Джусь К.А., Бессарабов Д.Г., Маркелов В.В., Фатеев В.Н. // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 4. С. 187.
26. Berezina N.P., Kononenko N.A., Gnusin N.P., Dyomina O.A. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2008. V. 139. P. 3.
27. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // Electrochim. Acta. 2012. V. 59. P. 412.
28. Volkovich Y.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. Springer-Verlag London. 2014. 328 p.
29. Volkovich Y.M., Bagotsky V.S., Sosnenkin V.E., Blinov I.A. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 349.
30. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volkovich Yu. // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 246 P. 196.
31. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volkovich Yu. M. // Adv. Colloid and Interface Sci. 2015. V. 222. P. 425.
32. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // J. Membr. Sci. 1993. V. 79. P. 181.
33. Демина О.А., Фалина И.В., Кононенко Н.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 6. С. 641.
34. Balster J., Yildirim M. H., Stamatialis D. F., Ibanez R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. № 9. P. 2152.
35. Pis'menskayaa N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Pourcelli G., Larchet G. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. № 6. P. 610.

Study of Perfluorinated Membrane Degradation During Operation in Proton Exchange Membrane Fuel Cell

D. S. Kudashova¹, N. A. Kononenko¹, M. A. Brovkina¹, and I. V. Falina¹, *

¹*Kuban State University, Stavropolskaya str., 149, Krasnodar, 350040 Russia*

**e-mail: irina_falina@mail.ru*

The paper presents the results of a study of the transport and structural characteristics of the MF-4SK membrane at different stages of its operation as part of the proton exchange membrane fuel cell. Methods of membrane conductometry and voltammetry, standard contact porosimetry and optical microscopy were used to estimate the membrane degradation. A quantitative assessment of the effect of thermomechanical action during the pressing of membrane-electrode assembly and its operation under the various conditions on the membrane thickness, its exchange capacity, water content, porous structure, conductivity and current-voltage characteristics has been carried out. The main factors, which have the greatest impact on the degradation of the perfluorinated membrane, have been identified.

Keywords: perfluorinated membrane, specific conductivity, ion-exchange capacity, porosimetric curve, current-voltage curve, membrane electrode assembly, proton exchange membrane fuel cell