

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 004.942

МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМБРАН  
С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ  
ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДНОГО БАЛАНСА ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА  
В УСЛОВИЯХ НИЗКОЙ ВЛАЖНОСТИ

© 2020 г. Р. М. Меншарапов<sup>1,2,\*</sup>, В. Н. Фатеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет “МФТИ”, Москва, Россия

\*E-mail: ruslan.mensharapov@gmail.com

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 08.08.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Проблема водного менеджмента в топливном элементе с твердым полимерным электролитом (ТПЭ) в условиях пониженной влажности стоит наиболее остро. Добавление в мембрану адсорбентов улучшает влагоудерживающие свойства ТПЭ. Для анализа распределения воды в слоях мембранно-электродных блоков разработана стационарная одномерная компьютерная модель. С целью увеличения концентрации воды в мембране добавлен учет слоя иономера, модифицированного адсорбентом. Получено пространственное распределение концентрации воды в каталитическом слое и ТПЭ для стандартной мембраны и мембраны, содержащей приповерхностный модифицированный слой. Наилучшее распределение воды в мембране достигается при добавлении слоя с трехкратно увеличенной влагоемкостью со стороны, примыкающей к катодному каталитическому слою.

DOI: 10.1134/S1992722320030085

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день ввиду экологических проблем, в том числе связанных с глобальным потеплением, мировое сообщество постепенно отказывается от ископаемого топлива и переходит к возобновляемым источникам энергии, в частности к водородной энергетике. Одним из наиболее перспективных устройств для получения электроэнергии из водородного топлива выступает топливный элемент с твердым полимерным электролитом (ТЭ с ТПЭ). Топливный элемент с ТПЭ имеет два главных преимущества: быстрый запуск и невысокая рабочая температура, что делает данный тип ТЭ предпочтительным для создания небольших энергетических установок, в том числе для транспортных средств. Эксплуатационные особенности ТЭ с ТПЭ накладывают ограничения на внешние условия, в частности при использовании ТЭ при низкой влажности, могут возникать нежелательные эффекты, связанные с осушением иономера, что является главной проблемой при применении сухих газов в качестве топлива для ТЭ с ТПЭ.

Согласно [1] в соответствии с кластерной моделью на протонную проводимость мембран Na-

фion® (DuPont) существенное влияние оказывает концентрация воды. Чем больше молекул воды находится в структуре мембраны, тем больше сквозных каналов, соединяющих противоположные стороны ее поверхности, и, соответственно, большее количество протонов может быть перенесено. В реальных ТЭ зачастую сложно поддерживать нужную концентрацию воды в объеме мембраны, в частности из-за оттока воды от анодной стороны в ходе транспорта ионов гидроксония, или при работе в условиях пониженной влажности. Одним из способов удержания воды в объеме ТПЭ является модификация мембраны с добавлением наноразмерных центров сорбции.

Бинарные оксиды металлов являются перспективными модификаторами компонентов мембранно-электродных блоков (МЭБ). В качестве модифицирующих агентов для мембран обычно используют следующие соединения: TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. с массовым содержанием модификатора до 20% [2–8]. Оксиды металлов обладают выраженными гидрофильными свойствами, поэтому могут выступать в роли дополнительных сорбентов воды в объеме мембран. Механизм образования водных комплексов объясняется диссоциативной

хемосорбцией молекул воды на поверхности оксидов и последующей молекулярной адсорбцией с образованием ассоциатов с общей формулой  $M(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m$  [9]. Таким образом, модифицированные мембраны обладают до нескольких десятков процентов большей влагоемкостью, чем стандартные мембраны, а также лучшей способностью удержания воды, что необходимо для эффективного водного менеджмента [10].

В качестве модификатора мембран часто используется диоксид кремния или его органически модифицированные соединения – ORMOSIL (*organically modified silicates*) [11–13]. Наночастицы  $\text{SiO}_2$  в диапазоне 1–100 нм могут встраиваться в ионные каналы и выполнять роль дополнительных водных кластеров, уменьшая количество свободной воды в объеме ТПЭ.

Фосфат циркония в составе мембран Nafion® способен улучшать как механические свойства мембраны, так и влагоемкость [14]. Фосфат циркония влияет на модуль упругости мембраны, при увеличении содержания модификатора упругость почти линейно растет, но при этом падает проводимость, что накладывает ограничение на оптимальное значение концентрации модификатора [15]. Согласно результатам исследования [16] фосфат циркония позволяет существенно увеличить число молекул воды на ионный кластер – с 8 для стандартной мембраны до 20 для модифицированной.

Целью данного исследования является модельное изучение распределения воды между компонентами МЭБ в условиях подачи сухих газов-реагентов при использовании мембран с нанесенным приповерхностным модифицированным слоем. Оптимизируется положение модифицированного слоя в МЭБ и определяются его состав и степень влияния на влагоемкость мембраны в условиях низкой переменной влажности рабочих газов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Описание модели.* Распределение воды в объеме МЭБ было получено с использованием компьютерного моделирования. В качестве математической модели выступала стационарная изобарная изотермическая двухфазная одномерная модель для низкотемпературного ТЭ с ТПЭ. Согласно модели МЭБ состоит из нескольких слоев: на краях расположены анодный и катодный каталитические слои (КС), в середине находятся области, соответствующие по свойствам мембране марки Nafion® (стандартной) и модифицированной мембране с нанесенным приповерхностным модифицированным слоем. Данная модель учитывает процессы диффузии газовой фазы, а также транспорта связанной воды в объеме иономера.

Используемые уравнения переноса и материальные параметры взяты из [17].

В качестве переменной, отвечающей за количество связанной воды в иономере, использовали число молекул воды на один ионообменный центр  $\lambda$ . Стационарное распределение концентрации воды описывается уравнением диффузии:

$$j_\lambda = -\left(\frac{D_\lambda}{V_m}\right)\nabla\lambda + \left(\frac{\xi}{F}\right)j_p, \quad (1)$$

где  $V_m$  – молярный объем иономера, равный отношению эквивалентной массы к плотности сухого иономера,  $j_p$  – поток протонов,  $F$  – постоянная Фарадея,  $D_\lambda$  – коэффициент диффузии воды в объеме иономера представляет собой функцию от концентрации воды, которая является гладким приближением к экспериментальной зависимости для мембран Nafion. Коэффициент электроосмотического переноса  $\xi = \frac{2.5}{22}\lambda$  линейно зависит от концентрации воды и определяется количеством молекул воды, переносимым протоном.

Уравнение (1) учитывает процесс обратной диффузии за счет градиента концентрации воды  $\nabla\lambda$  и электроосмотический перенос, возникающий благодаря увлечению молекул воды протонами. В случае модифицированного слоя иономера использовали молярный объем для мембраны с модификатором, полученный из экспериментальных значений для влагоемкости.

Следующие уравнения описывали перенос газовых компонентов в КС. Также предполагается отсутствие проницаемости мембраны для газов. Водяной пар присутствует с обеих сторон. Поток газовых компонентов подчиняется уравнению Фика:

$$j_i = -CD_i\nabla x_i, \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля газового компонента  $i$ ,  $D_i$  – коэффициент диффузии,  $C = P/RT$  – концентрация газа в приближении модели идеального газа.

Для моделирования процесса переноса жидкой воды в пористой структуре катодного КС используется закон Дарси, согласно которому поток жидкой воды пропорционален наполненности пор жидкой фазой:

$$j_s = -\left(\frac{\kappa(s)}{\mu V_w}\right)\left(\frac{\partial p_c}{\partial s}\right)\nabla s, \quad (3)$$

где  $s$  – насыщенность жидкой воды, которая определяется как доля пространства внутри пор, заполненного водой. Проницаемость  $\kappa(s)$  является функцией насыщенности.

**Таблица 1.** Уравнения непрерывности для различных слоев мембранно-электродных блоков

|                      | Анодный КС | ТПЭ | Катодный КС        |
|----------------------|------------|-----|--------------------|
| $\nabla j_\lambda =$ | $S_{ad}$   | 0   | $S_F + S_{ad}$     |
| $\nabla j_{H_2O} =$  | $-S_{ad}$  |     | $-S_{ad} - S_{ec}$ |
| $\nabla j_{O_2} =$   |            |     | $-S_F/2$           |
| $\nabla j_s =$       |            |     | $S_{ec}$           |

Указанные выше дифференциальные уравнения дополняются уравнениями непрерывности для потоков, приведенными в табл. 1.

Процесс адсорбции и десорбции водяного пара в КС происходит с конечной скоростью и определяется выражением

$$S_{ad} = \begin{cases} \frac{k_a}{LV_m}(\lambda_{eq} - \lambda), \lambda < \lambda_{eq} - \text{адсорбция} \\ \frac{k_d}{LV_m}(\lambda_{eq} - \lambda), \lambda > \lambda_{eq} - \text{десорбция,} \end{cases} \quad (4)$$

где  $L$  – толщина КС,  $k_a, k_d$  – коэффициенты массопереноса,  $\lambda_{eq}$  – равновесная концентрация воды в иономере.

Испарение и конденсация жидкой воды происходят с конечной скоростью и описываются уравнениями

$$S_{ec} = \begin{cases} \gamma_e C(x_{H_2O} - x_{sat}), x_{H_2O} < x_{sat} - \text{испарения} \\ \gamma_c C(x_{H_2O} - x_{sat}), x_{H_2O} > x_{sat} - \text{конденсация,} \end{cases} \quad (5)$$

где  $\gamma_e, \gamma_c$  – скорости испарения и конденсации соответственно,  $k_e, k_c$  – коэффициенты массопереноса Герца–Кнудсена при атмосферном давлении.

Для упрощения расчетов в качестве потока протонов через мембрану использовали фиксированное значение  $i_0$ , на границе КС и мембраны поток протонов также принимается равным  $i_0$ , а на внешней границе равен 0, в объеме КС поток интерполируется прямой. Для потока электронов и протонов источником в анодном КС выступает реакция разложения водорода на протон и электрон. В катодном КС поток электронов и протонов участвует в реакции восстановления кисло-

рода. Закон Фарадея определяет скорость потребления водорода и кислорода:

$$S_F = \frac{i}{2F}, \quad (6)$$

где  $i$  находится из выражения  $\nabla j_p = -i$ .

Краевые условия на границах слоев указаны в табл. 2. Так как мембрана предполагалась непроницаемой для газов и жидкостей, а также электронов, то потоки на границе с мембраной обращаются в нуль.

В качестве краевых условий для газовых компонент на внешней границе КС использовали следующие значения:

$$x_{H_2O}^A = \frac{RH_A P_{sat}(T_A)}{P_A}, \quad x_{H_2O}^C = \frac{RH_C P_{sat}(T_C)}{P_C}, \quad (7)$$

$$x_{O_2}^C = \alpha_{O_2}(1 - x_{H_2O}^C)$$

$\alpha_{O_2}$  – мольная доля кислорода в сухом поступающем газе,  $RH_A, RH_C$  – относительная влажность входящих газов на аноде и катоде соответственно,  $P_{sat}$  – давление насыщенного пара. Температура слоев рассчитывается как среднее значение температуры на аноде и катоде:

$$T = \frac{T_A + T_K}{2}.$$

В качестве начальных условий использовали следующие значения:  $\lambda = \lambda_{eq}(RH = 1)$ ,  $x_{H_2O} = x_{H_2O}^A$  для анода,  $x_{O_2} = x_{O_2}^C, s = s_c, x_{H_2O} = x_{H_2O}^C$  для катода, все начальные потоки принимали равными нулю.

Оценку концентрации адсорбента для оптимального значения влагоемкости слоя проводили с использованием экспериментальных значений для влагоемкости модифицированных мембран. Предполагая, что суммарная влагоемкость складывается из влагоемкости модификатора и иономера, имеем

$$wc = wc_i * \alpha_i + wc_m * \alpha_m, \quad (8)$$

где  $wc, wc_i, wc_m$  – влагоемкости модифицированного слоя, иономера и модификатора соответственно,  $\alpha_i, \alpha_m$  – массовые доли иономера и модификатора в слое. Для влагоемкости, большей в

**Таблица 2.** Краевые условия

|            | Газовый канал/Анодный КС | Анодный КС/ТПЭ          | ТПЭ/Катодный КС         | Катодный КС/Газовый канал |
|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|
| $\lambda$  | $nj_\lambda = 0$         | непрерывность $\lambda$ | непрерывность $\lambda$ | $nj_\lambda = 0$          |
| $x_{H_2O}$ | $x_{H_2O} = x_{H_2O}^A$  | $nj_{H_2O} = 0$         | $nj_{H_2O} = 0$         | $x_{H_2O} = x_{H_2O}^C$   |
| $x_{O_2}$  |                          |                         | $nj_{O_2} = 0$          | $x_{O_2} = x_{O_2}^C$     |
| $s$        |                          |                         | $nj_s = 0$              | $s = s_c$                 |

$N$  раз влагоемкости иономера, доля модификатора в слое выражается формулой

$$\alpha'_m = \frac{(N - 1)wc_i}{wc - wc_i} \alpha_m. \quad (9)$$

Зная распределение воды в мембране, можно рассчитать ее сопротивление:

$$R_{PEM} = \int_{l_1}^{l_2} \frac{1}{\sigma_p(\lambda)} dx, \quad (10)$$

где проводимость иономера для протонов  $\sigma_p$  описывается с помощью теории перколяции и является функцией объемной доли воды в иономере  $f$ :

$$f = \frac{\lambda V_w}{\lambda V_w + V_m}, \quad (11)$$

где  $V_w$  – молярный объем воды. Отметим, что в случае модифицированного слоя проводимость может уменьшаться по сравнению со стандартной мембраной, так как частицы модификатора обладают способностью экранировать протекание протонов [18]. Однако возможен обратный эффект за счет увеличения диаметра ионных каналов [19].

Компьютерная модель представляла собой программу на языке программирования Python 3.x. Для решения систем дифференциальных уравнений использовали пакет numru, а также функции solve\_bvp() и solve\_ivp() из пакета scipy. Алгоритм решения поставленной задачи включал в себя следующие шаги:

1) решение краевой задачи системы дифференциальных уравнений для анодного слоя при  $\lambda = \lambda_{eq}(RH = 0)$  на границе КС и ТПЭ;

2) решение начально-краевой задачи системы дифференциальных уравнений для мембраны с использованием в качестве граничных значения, полученные в пункте 1;

3) решение краевой задачи системы дифференциальных уравнений для катодного слоя с использованием в качестве граничного значения для потока связанной воды, полученное в пункте 2;

4) вычисление разности числа молекул воды на один ионообменный центр, полученных в пункте 2 и 3;

5) выполнение предыдущих шагов в цикле с варьированием  $\lambda$  на границе анодного КС и ТПЭ в пределах  $\lambda = [\lambda_{eq}(RH = 0); \lambda_{eq}(RH = 1)]$ ;

6) выход из цикла осуществляется при достижении значения, полученного в пункте 4, заданной разности, либо при достижении максимального числа итераций.

При наличии модифицированного слоя или слоев добавляли один или несколько шагов с решением начально-краевой задачи системы диф-

ференциальных уравнений для мембраны с измененной влагоемкостью. Толщину модифицированного слоя в рассматриваемой модели подбирали независимо от величины влагоемкости, так как значение влагоемкости зависит только от концентрации модификатора в слое.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С использованием компьютерной модели было получено распределение связанной воды в компонентах МЭБ при различных влажностях входящих потоков (рис. 1). В качестве исходного газа на катоде в модели использовали воздух.

Наибольшее содержание воды в иономере ожидаемо достигается при максимальной влажности входящих газов 100/100% (водород/воздух) и находится в диапазоне 19–20%, что соответствует средним значениям влагоемкости для мембран марки Nafion®. При этом в случае влажности 50/50% содержание воды в мембране падает более чем в 3 раза. Существенное падение концентрации воды при уменьшении влажности газов приводит к резкому увеличению сопротивления иономера [20] и, как следствие, падению характеристик ТЭ в условиях пониженной влажности.

В случае равных значений относительной влажности входящих газов водород/воздух (50/50 и 100/100%) наблюдается незначительное смещение баланса в сторону катодного КС. Данный эффект объясняется переносом молекул воды протонами в ходе транспорта ионов через объем ТПЭ, а также образованием воды в результате реакции восстановления кислорода. Частично смещение концентрации компенсируется обратной диффузией воды [17]. Для случаев 100/20 и 20/100% также наблюдается смещение концентрации воды в область катодного КС, которое выражается явным нарушением вертикальной симметрии данных графиков относительно центра ТПЭ. Большее значение влажности газа на аноде позволяет восполнять дефицит молекул воды в мембране, поэтому средняя концентрация воды в ТПЭ выше для случая влажности водород/воздух, равной 100/20%. Аналогичная, но менее выраженная ситуация наблюдается для случаев 50/0 и 0/50%, при этом иономер анодного КС оказывается сильно осушенным в случае 0/50% в отличие от катода при влажности 50/0%, что может приводить к уменьшению ионного тока от анода при использовании сухого водорода в качестве топлива, при этом влажность газа на катоде не является настолько же критичной.

Из формулы (11) следует, что для достижения больших значений протонной проводимости иономера необходимо не только высокое значение концентрации воды, но и наиболее равно-

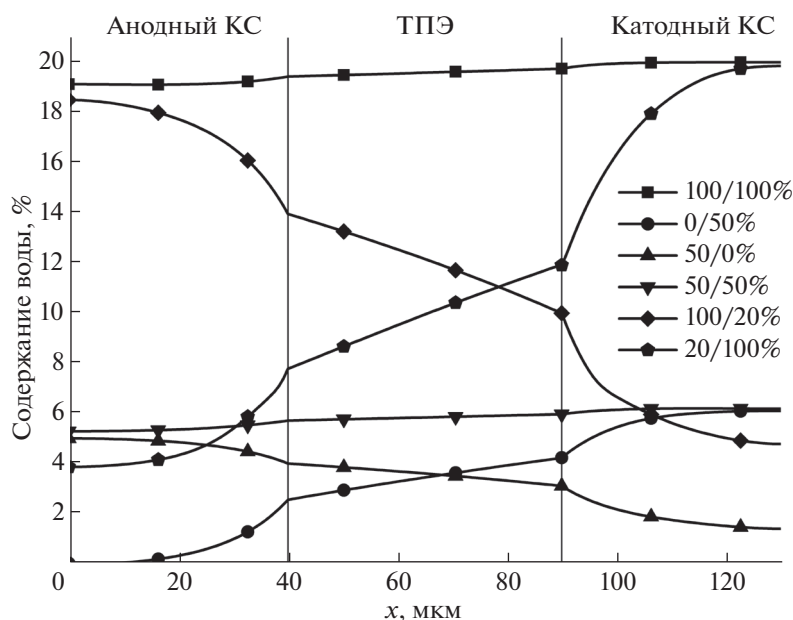


Рис. 1. Массовая доля связанной воды в объеме иономера при различных значениях относительной влажности входящих потоков газа на аноде и катоде.

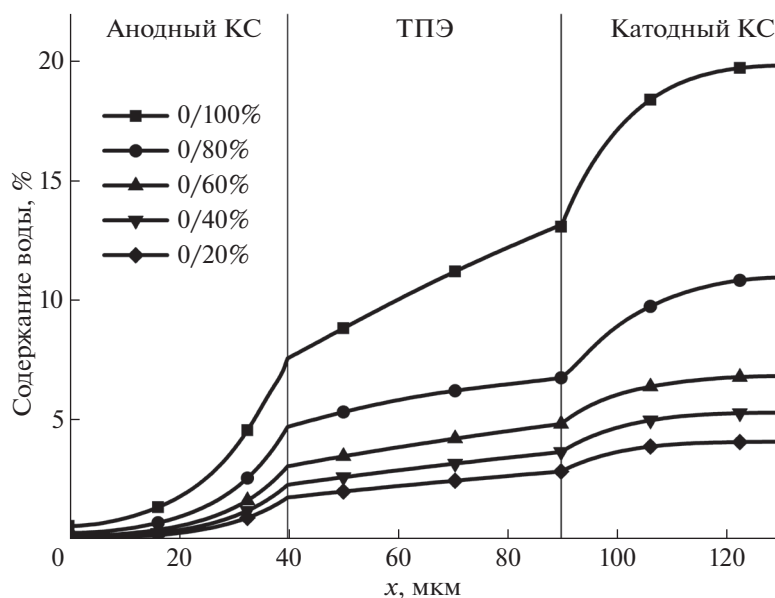
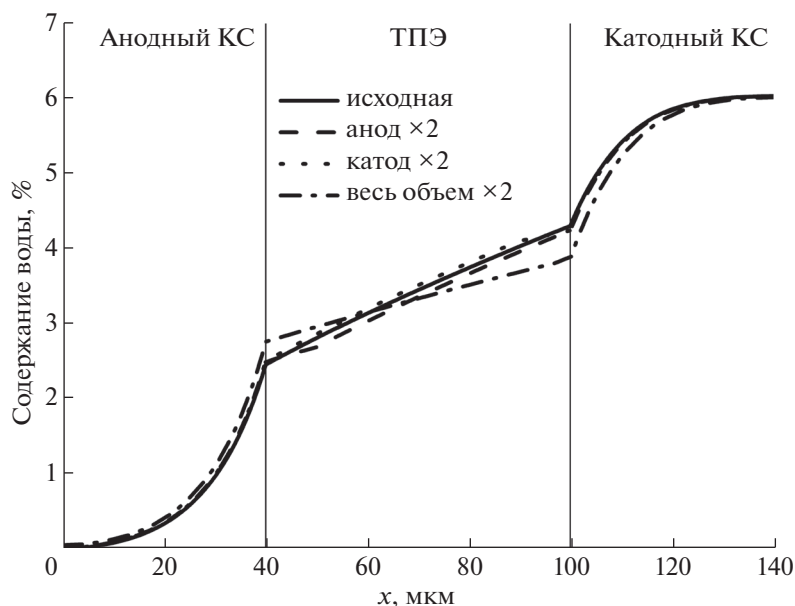


Рис. 2. Массовая доля связанной воды в объеме иономера компонентов МЭБ с сухим водородом и при различных значениях относительной влажности воздуха.

мерное распределение воды по ионообменным центрам, которое, в частности, достигается при сопоставимых влажностях входящих потоков газа. В реальных ТЭ с ТПЭ влажность входных потоков газа можно варьировать путем установки дополнительных систем увлажнителей [21]. Но установка увлажнителей не всегда представляется возможной в силу снижения массогабаритных характеристик в портативных системах. Как след-

ствие, водород, поступающий в ТЭ, имеет практически нулевую влажность, а влажность воздуха, поступающего к катоду, полностью зависит от условий окружающей среды и может варьироваться от 20 до 100%. На рис. 2 представлено распределение содержания воды в иономере в случае отсутствия увлажнителей при различных значениях относительной влажности воздуха. При уменьшении влажности воздуха со 100 до 80–60%



**Рис. 3.** Содержание воды в объеме МЭБ со стандартной (исходная) и модифицированной со стороны анода (анод ×2), катода (катод ×2) и по всему объему (весь объем ×2) мембраной.

имеет место резкое падение концентрации воды в связи с повышенной десорбцией и образованием водяного пара. Последующее уменьшение влажности воздуха до 20% оказывает меньшее влияние на концентрацию воды в мембране и КС.

Таким образом, отсутствие увлажнения водорода и невысокие значения относительной влажности воздуха являются наиболее невыгодными условиями для проводимости иономера и, следовательно, работы ТЭ. Для более равномерного содержания воды в условиях низкой влажности применяются модификаторы, обладающие повышенными адсорбционными свойствами [2–8]. Введение модификаторов возможно как в КС, так и в объем мембраны. В модели рассматривался случай создания на поверхности мембраны модифицированного слоя с повышенной влагоемкостью. Для учета модификатора в модель с влажностью водорода 0% и воздуха 50% были добавлены слои, обладающие увеличенной в 2 раза влагоемкостью, толщина слоя составила 10 мкм (рис. 3). Добавление модифицированного слоя мембраны со стороны катода позволило увеличить содержание воды в мембране относительно стандартной за счет перераспределения воды из катодного КС. Слой модификатора со стороны анода, напротив, привел к уменьшению концентрации воды в ТПЭ. Добавление модификатора по всему объему мембраны привело к выравниванию содержания воды между анодом и катодом, при этом ее концентрация увеличилась в анодном и уменьшилась в катодном КС, среднее содержание воды в компонентах МЭБ также уменьшилось.

Для более подробного наблюдения влияния модификатора были проведены расчеты для случая относительной влажности водорода и воздуха 0 и 30% соответственно, а также толщина слоя была увеличена до 20 мкм (рис. 4). Аналогично рис. 3 добавление слоя модификатора со стороны анода (рис. 4а) привело к уменьшению содержания воды в объеме ТПЭ. При добавлении модифицированного слоя со стороны катода (рис. 4б) содержание воды увеличилось, а влияние для более широкого слоя стало существеннее. Также влагоемкость слоя модифицированного иономера варьировалась от двух до четырех влагоемкостей стандартной мембраны. Разница между двукратно и трехкратно увеличенной влагоемкостью оказалась существенной, а случаи трехкратно и четырехкратно увеличенной влагоемкости были одинаковы. Таким образом, для достижения большей концентрации воды в мембране целесообразно использовать модифицированный приповерхностный слой мембраны, примыкающей к катодному КС, при этом увеличение влагоемкости в 3 раза можно считать оптимальным. Дальнейшее увеличение влагоемкости слоя, а значит, и содержания модификатора не целесообразно и не приводит к лучшему распределению воды в мембране, но может значительно снизить ее протонпроводящие свойства.

Модификаторы также могут приводить к увеличению сопротивления мембраны и снижению характеристик ТЭ в результате экранирования ионных каналов и увеличения их извилистости [18]. Именно поэтому важна оптимизация содержания модификатора в мембране и толщины мо-

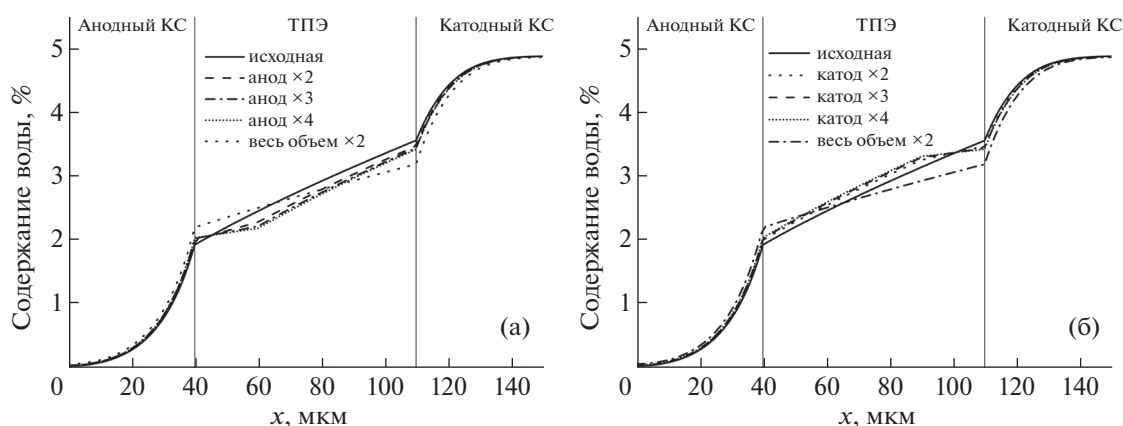


Рис. 4. Содержание воды в объеме МЭБ со стандартной (исходная) и модифицированной со стороны анода (а) и катода (б) мембраной.

дицированного слоя. Оценку концентрации адсорбента в модифицированном слое мембраны осуществляли согласно уравнению (9). В соответствии с [22, 23] для достижения трехкратного увеличения влагоемкости относительно стандартной мембраны слои иономера, модифицированные соединениями  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , должны содержать следующую концентрацию адсорбента:  $\alpha'_{\text{SiO}_2} \approx 23-25\%$ ,  $\alpha'_{\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2} \approx 10\%$ ,  $\alpha'_{\text{TiO}_2} \approx 17\%$ , что в пересчете на весь объем мембраны равняется 5, 2 и 3% соответственно. В результате модифицирования мембраны диоксидом кремния до 10% наблюдали увеличение влагоемкости в 2 раза, что согласуется с данными моделирования.

Отметим, что рассматриваемая модель описывает стационарное распределение воды и не учитывает случай накопления и перераспределения воды в модифицированном слое при переходе от высокой влажности к низкой и наоборот.

## ВЫВОДЫ

Разработана и оптимизирована компьютерная программа для моделирования распределения воды в слоях мембранно-электродных блоков на основе модифицированной стационарной изобарной изотермической двухфазной одномерной модели. Показано влияние влажности потоков газов на распределение влаги в компонентах МЭБ: каталитических слоях и иономере. Показано, что существенное падение концентрации воды при уменьшении влажности газов приводит к резкому увеличению сопротивления иономера и, как следствие, падению характеристик ТЭ в условиях пониженной влажности. В случае равных значений относительной влажности входящих газов водород/воздух (50/50 и 100/100%) наблюдается незначительное смещение баланса в сторону ка-

тодного КС. Для случаев 50/0 и 0/50% также наблюдается смещение концентрации воды в область катодного КС, однако большее значение влажности газа на аноде позволяет восполнять дефицит молекул воды в мембране. При этом иономер анодного КС оказывается сильно осушенным в случае 0/50%, что может приводить к росту сопротивления и уменьшению ионного тока от анода при использовании сухого водорода в качестве топлива. Влажность газа на катоде не является столь критичной. Добавление модифицированного слоя мембраны со стороны катода позволило увеличить содержание воды в мембране относительно стандартной за счет перераспределения воды из катодного КС. Таким образом, целесообразно использовать модифицированный приповерхностный слой мембраны, примыкающей к катодному КС, при этом увеличение влагоемкости в 3 раза можно считать оптимальным. Увеличение влагоемкости может быть достигнуто за счет использования слоя мембраны с более высокой обменной емкостью и введением дополнительных сорбентов воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения о предоставлении субсидий из федерального бюджета в виде субсидий в соответствии с пунктом 4 статьи 78.1 Бюджетный кодекс Российской Федерации № 075-15-2019-1847 от 04.12.2019 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60419X0243).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gebel G.* // Polymer. 2000. V. 41. № 15. P. 5829. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00770-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00770-3)
2. *Jalani N.H., Dunn K., Datta R.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 51. № 3. P. 553. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>

3. *Di Noto V., Lavina S., Negro E. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 53. № 4. P. 1618.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.066>
4. *Chao W.K., Lee C.M., Tsai D.C. et al.* // *J. Power Sources.* 2008. V. 185. № 1. P. 136.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.06.052>
5. *Kang M.S., Choi Y.J., Lee H.J., Moon S.H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 273. № 2. P. 523.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.050>
6. *Chen F., Mecheri B., d'Epifanio A. et al.* // *Fuel Cells.* 2010. V. 10. № 5. P. 790.  
<https://doi.org/10.1002/fuce.200900179>
7. *Chalkova E., Fedkin M.V., Wesolowski D.J., Lvov S.N.* // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. № 6. P. A1035.  
<https://doi.org/10.1149/1.1895225>
8. *Tamura H., Tanaka A., Mita K.Y., Furuichi R.* // *J. Colloid Interface Sci.* 1999. P. 209. № 1. P. 225.  
<https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5877>
9. *Jalani N.H., Dunn K., Datta R.* // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 51. № 3. P. 553.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.016>
10. *Adjemian K.T., Dominey R., Krishnan L. et al.* // *Chem. Mater.* 2006. V. 18. № 9. P. 2238.  
<https://doi.org/10.1021/cm051781b>
11. *Li J., Xu G., Luo X. et al.* // *Appl. Energy.* 2018. V. 213. P. 408.  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.01.052>
12. *Kim Y.J., Choi W.C., Woo S.I., Hong W.H.* // *J. Membrane Scie.* 2004. P. 238. № 1–2. P. 213.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.04.005>
13. *Safronova E.Y., Yaroslavtsev A.B.* // *Solid State Ionics.* 2012. V. 221. P. 6.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.05.030>
14. *Alberti G., Casciola M., Capitani D. et al.* // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. № 28. P. 8125.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.019>
15. *Casciola M., Capitani D., Comite A. et al.* // *Fuel Cells.* 2008. V. 8. № 3–4. P. 217.  
<https://doi.org/10.1002/fuce.200800005>
16. *Nicotera I., Coppola L., Rossi C.O. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. № 42. P. 13935.  
<https://doi.org/10.1021/jp904691g>
17. *Vetter R., Schumacher J.O.* // *Comput. Phys. Commun.* 2019. V. 234. P. 223.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2018.07.023>
18. *Ying Y.P., Kamarudin S.K., Masdar M.S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. V. 43. № 33. P. 16068.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.171>
19. *Yaroslavtsev A.B., Karavanova Y.A., Safronova E.Y.* // *Petroleum Chemistry.* 2011. V. 51. № 7. P. 473.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544111070140>
20. *Yin C., Wang L., Li J. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 24. P. 15953.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP03052E>
21. *Vasu G., Tangirala A.K., Viswanathan B., Dhathathreyan K.S.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. № 17. P. 4640.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.051>
22. *Nicotera I., Zhang T., Bocarsly A., Greenbaum S.* // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 5. P. B466.  
<https://doi.org/10.1149/1.2712833>
23. *Ke C.C., Li X.J., Shen Q. et al.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. № 5. P. 3606.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.12.030>