

УДК 541.136.88

## ТОКОГЕНЕРИРУЮЩИЕ РЕАКЦИИ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМ И АНИОНПРОВОДЯЩИМ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

О. В. Корчагин ✉, М. Р. Тарасевич

*Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН  
119991, Россия, Москва, Ленинский пр., 31*

✉ E-mail: oleg-kor83@mail.ru

Поступила в редакцию 05.09.14 г.

Сопоставлены особенности процессов генерации тока в мембранно-электродном блоке (МЭБ) водородо-воздушного (кислородного) топливного элемента (ТЭ) с протонпроводящим (кислым) и анионпроводящим (щелочным) твёрдыми полимерными электролитами. Наряду с параметрами отдельных электродных реакций и характеристиками электролитов рассмотрены эффекты взаимодействия компонентов МЭБ при работе ТЭ, а также дестабилизирующие факторы, обусловленные как непосредственно протеканием тока, так и присутствием примесей в топливе и окислителе. Описаны достоинства и недостатки использования кислых и щелочных электролитов и охарактеризовано состояние исследований по созданию ТЭ на их основе.

*Ключевые слова:* топливный элемент с твёрдым полимерным электролитом, протонпроводящий электролит, анионпроводящий электролит, токогенерирующая реакция, электроокисление водорода, электровосстановление кислорода, деградация топливного элемента.

## CURRENT-PRODUCING REACTIONS IN FUEL CELLS WITH PROTON-CONDUCTING AND ANION-CONDUCTING ELECTROLYTES

O. V. Korchagin ✉, M. R. Tarasevich

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences  
31, Leninsky ave., Moscow, 119991, Russia*

✉ E-mail: oleg-kor83@mail.ru

Received 05.09.14

Features of current generation processes in MEA of hydrogen-air (oxygen) fuel cells with proton-conducting (acidic) and anion-conducting (alkaline) solid polymer electrolytes were compared. Certain parameters of electrode reactions and characteristics of electrolytes and interaction effects of MEA's components in FC operation and also destabilizing factors which deriving direct from current flow as well as from presence of impurities in the fuel and oxidant were discussed. Advantages and disadvantages of using acid and alkaline electrolytes and also state of the art in the fuel cells based on them were characterized.

*Key words:* solid polymer electrolyte fuel cell, proton exchange electrolyte, anion exchange electrolyte, current generating reaction, hydrogen electrooxidation, oxygen electroreduction, fuel cell degradation.

### ВВЕДЕНИЕ

Технология низкотемпературных водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) с твёрдым полимерным электролитом (ТПЭ) направлена на создание электрохимических генераторов, обладающих высокими и стабильными удельными электрическими характеристиками. Согласно ежегодному отчёту [1], по состоянию на 2013 г. доля ТЭ с ТПЭ на мировом рынке топливных элементов составила 88% и продолжает расти, в первую очередь, благодаря преимуществам таких ТЭ с точки зрения транспортных применений.

Ключевым компонентом ТЭ с ТПЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), представляющий два электрода с каталитически активными материалами, разделённых полимерным электролитом

(мембраной). Генерация тока осуществляется за счёт преобразования химической энергии в электрическую в зоне контакта трёх фаз: катализатор на носителе (электронный проводник) – электролит (ионный проводник) – газообразный реагент. Эффективное функционирование ТЭ требует, с одной стороны, формирования максимального количества трёхфазных контактов, характеризующихся быстрым переходом одного типа проводимости в другой, с другой – обеспечения дальнейшего переноса заряженных частиц с минимальными потерями. Эти требования определяют два критических направления в технологии ТЭ: разработка активных высокодисперсных электрокатализаторов и создание полимерных электролитов с низким ионным сопротивлением.

Использование ТПЭ позволяет миниатюризировать конструкцию топливного элемента, повысить

его габаритные характеристики, а также благодаря снижению коррозионной агрессивности среды по сравнению с жидкими электролитами расширить круг материалов, пригодных для использования в составе МЭБ и ТЭ в целом. Для формирования единой системы ионных проводников электролит вводится в МЭБ в виде мембраны, разделяющей электроды, а также в виде иономера, обеспечивающего ионный транспорт в объёме каталитических слоёв. По химическому строению ТПЭ обычно представляют углеводородные матрицы с различными заместителями (гидрофобная часть), связанные с ионогенными группами (гидрофильная часть). Поскольку в условиях работы МЭБ ТЭ наиболее высокие скорости электродных реакций достигаются вблизи  $\text{pH} \sim 0$  и  $\text{pH} \sim 14$ , с практической точки зрения наиболее востребованы электролиты, содержащие ионогенные группы выраженного кислотного или щелочного типов. До недавнего времени развитие ТЭ с ТПЭ ограничивалось кислотными (протонпроводящими) системами, что обусловлено широкой коммерциализацией электролитов на основе перфторсульфоновых кислот. В последние 10 лет благодаря разработке твёрдых анионпроводящих электролитов с приемлемыми химической стабильностью и ионной проводимостью также приобрели актуальность работы по созданию щелочных топливных элементов (ЩТЭ) с ТПЭ [2].

Тип среды в ТЭ во многом определяет кинетику и механизм электродных реакций и соответственно выбор электрокатализаторов. Платина является наиболее исследованным и универсальным катализатором, используемым для электрокатализа анодного и катодного процессов в широком диапазоне  $\text{pH}$ . В настоящее время во всех коммерциализованных прототипах ТЭ с ТПЭ используют платиносодержащие катализаторы. Однако высокая стоимость и низкая стабильность моноплатиновых систем в условиях длительных испытаний ТЭ стимулируют проведение многочисленных исследований, направленных на снижение количества платины в составе МЭБ, повышение её коррозионной стойкости, а также поиск альтернативных каталитически активных материалов [3–5].

Большинство работ, посвящённых новым полимерным электролитам или каталитическим системам для ТЭ, включают проведение краткосрочных узконаправленных исследований в режиме функционирования ТЭ или в моделирующих условиях. При этом параметры отдельных электродных процессов и характеристики индивидуальных материалов в составе МЭБ определяются без учёта их взаимовлияния, неизбежного при функционировании реально-го ТЭ. При рассмотрении процесса генерации тока

в ТЭ необходимо принимать во внимание такие эффекты, как кроссовер газообразных веществ в смежные электродные пространства, влияние примесей в топливе и окислителе на состояние компонентов МЭБ, деградиационные изменения в каталитических слоях и мембране, обусловленные протеканием тока [6–10].

Целью настоящего краткого обзора является обобщение данных по проблемам генерации тока в МЭБ водородо-воздушного ТЭ с твёрдыми полимерными электролитами с учётом перечисленных эффектов. Материал изложен в форме сопоставления характеристик анионпроводящего и протонпроводящего электролитов, закономерностей протекания электродных процессов, а также параметров работы МЭБ различного типа.

### ТВЁРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТЭ

Основными требованиями, предъявляемыми к полимерным электролитам для ТЭ, являются высокая ионная проводимость (от  $100 \text{ мСм} \cdot \text{см}^2$ ), низкая электропроводность (электронная изоляция электродов), хорошая механическая и термическая стойкость, возможность использования тонких ( $25\text{--}100 \text{ мкм}$ ) мембран без значительного увеличения кроссовера газов. Последнее требование связано с необходимостью сокращения длины сборки при формировании батареи ТЭ, уменьшения полного ионного сопротивления батареи и снижения механических деформаций, обусловленных набуханием мембраны в присутствии паров воды. Проводимость полимерного электролита определяется плотностью ионогенных групп на углеводородной матрице, а также проницаемостью полимерной плёнки для ионов-носителей заряда. Проводящие свойства твёрдого электролита напрямую связаны с его способностью поглощать и удерживать воду, поэтому одним из условий функционирования МЭБ является достаточное увлажнение топлива и окислителя.

Среди ТПЭ протонпроводящего типа наиболее распространены перфторированные электролиты на основе сульфоновых кислот (табл. 1), которые обладают относительно высокой проводимостью и влажностью [8, 11–14]. Электролиты Nafion, разработанные в 70-е гг. компанией DuPont, в настоящее время считаются стандартными ТПЭ для низкотемпературных ТЭ. Отечественным аналогом мембран Nafion являются перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК.

Многочисленные работы по исследованию анионпроводящих ТПЭ для ТЭ, проводимые в последние 10–15 лет, имеют целью реализацию электрохи-

Таблица 1

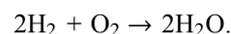
Средние характеристики протонпроводящих и анионпроводящих электролитов

Тип электролита	$\sigma$ , мСм/см	Проводимость жидкого электролита эквивалентной концентрации, мСм/см	Ионообменная ёмкость, ммоль-экв/г	Влагоёмкость, моль $H_2O$ /моль $SO_3(NR_4)$
$H^+$ (Nafion)	80–120	390 (1M $H_2SO_4$ , 20 °C)	0.9–1.2	10–30
$OH^-$ (Tokuyama)	10–45	420 (3M KOH, 20 °C)	1.3–2.0	10–20

мических генераторов со щелочным электролитом, обладающих всеми преимуществами ТЭ с протонпроводящими электролитами. Использование твёрдого анионпроводящего (щелочного) электролита позволяет преодолеть недостатки ТЭ на основе жидкой щёлочи, к которым относятся необратимая карбонизация электролита примесями  $CO_2$  в воздухе, а также необходимость организации хранения и подачи щелочного раствора, что снижает эффективность функционирования системы в целом. Как и протонпроводящие ТПЭ, щелочные ТПЭ по структуре представляют гидрофобные углеводородные матрицы с привитыми гидрофильными ионогенными группами различного состава. Наиболее перспективными являются электролиты на основе кватернального аммония благодаря их относительно высокой химической стабильности [2]. Сравнение характеристик протонпроводящих и анионпроводящих ТПЭ показывает близость величин ионообменной ёмкости, а также водосодержания для лучших разработанных материалов. Это указывает на качественное соответствие электролитов различного типа. Однако ионная проводимость анионпроводящих ТПЭ значительно ниже проводимости протонпроводящих ТПЭ. С одной стороны, это связано с большим размером ионов-носителей заряда ( $OH^-$  и  $H^+$  соответственно), с другой – структурными особенностями представленных в настоящее время щелочных ТПЭ. Как следует из данных, приведённых в табл. 1, в целом при переходе от жидких электролитов к ТПЭ с эквивалентной концентрацией ионогенных групп наблюдается заметное снижение ионной проводимости. При этом отношение  $\sigma_{ж}/\sigma_{ТВ}$  значительно выше в случае анионпроводящих ТПЭ. Таким образом, важнейшим направлением дальнейшего совершенствования анионпроводящих ТПЭ является повышение проницаемости полимеров для  $OH^-$ -частиц.

#### ОСОБЕННОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ТЭ С ТПЭ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Суммарная токогенерирующая реакция в водородо-воздушном ТЭ при использовании различных ТПЭ имеет вид:



Однако в зависимости от типа ТПЭ изменяются механизмы отдельных электродных полуреакций, закономерности транспорта ионов и воды через мембрану, а также условия коррозионного воздействия на компоненты МЭБ (рис. 1).

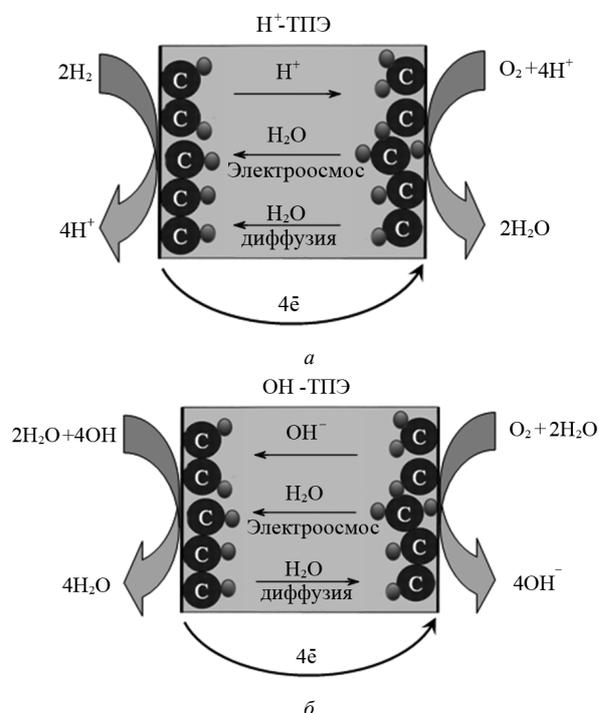


Рис. 1. Схема потоков энергии и масс для батареи ТОТЭ

В случае ТЭ с протонпроводящим электролитом в катодном пространстве происходит накопление воды, которая образуется при восстановлении кислорода, а также доставляется к катоду гидратированными протонами (процесс электроосмоса). С точки зрения оптимизации макрокинетики катодного процесса это требует принятия мер по отведению воды (в частности, создание на поверхности ГДС катода гидрофобного микропористого слоя, использование кислорода с пониженной влажностью, либо поддержание градиента давления в направлении от катода к аноду).

Другой особенностью ТЭ этого типа является его функционирование при  $pH \sim 0$ , что способствует

ет протеканию токогенерирующей реакции с высокой скоростью, но при этом соответствует условиям жёсткого деградационного воздействия на материалы МЭБ. Это обуславливает повышенные требования к физико-химической стабильности компонентов МЭБ и, в первую очередь, электрокатализаторов, которые формируются преимущественно на основе платиновых металлов и их сплавов.

В ТЭ с электролитом анионпроводящего типа вода образуется на аноде в процессе электроокисления водорода (см. рис. 1). Дополнительно вода накапливается в анодном пространстве за счёт переноса гидратированными ОН-группами. Исходя из этого, можно ожидать, что с точки зрения макрокинетики токогенерирующего процесса одной из главных задач для этого типа ТЭ является отведение избыточной воды с анода. Однако, согласно экспериментальным данным [15], наиболее высокие характеристики водород-кислородного ТЭ с анионпроводящим электролитом достигаются в условиях 100%-ного увлажнения как окислителя, так и топлива. По-видимому, это обусловлено необходимостью поддержания максимального увлажнения электролита в составе мембраны и активных слоёв. Важнейшей особенностью щелочного ТЭ с твёрдым электролитом является возможность использования катализаторов, не содержащих платины, а также металлов платиновой группы. С точки зрения стабильности катализаторов это связано с низкой коррозионной активностью связанных с полимером ОН-групп. Кроме того, как будет показано ниже, при переходе от кислого электролита к щелочному наблюдается ускорение реакции восстановления кислорода.

#### ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Одной из главных проблем оптимизации токогенерирующего процесса в ТЭ является поиск стабильных электрокатализаторов, обеспечивающих преобразование топлива и окислителя с высокой скоростью и глубиной. Научную основу создания катализаторов составляют исследования кинетики и механизма отдельных электродных реакций. К настоящему времени наиболее достоверные результаты получены в модельных условиях в среде жидкого электролита при использовании электродов из массивных материалов или электродов с тонким слоем дисперсного катализатора. Эти условия, как правило, соответствуют генерации тока в режиме, близком к кинетическому при отсутствии диффузионных ограничений, либо в режиме контролируемой диффузии (метод вращающегося дискового электрода [16]). Несмотря на то что при этом исключаются

макрокинетические аспекты функционирования катализатора в составе МЭБ, а также эффекты использования твёрдого электролита (прежде всего, постоянство объёма реакционной среды и отсутствие её обновления), модельные измерения остаются базовыми для изучения параметров индивидуальных электродных реакций, а также характеристик катализаторов. Эта тенденция учтена в настоящем кратком обзоре, где преимущественно будут рассмотрены данные, полученные в модельных условиях. В качестве контрольных результатов для оценки работоспособности катализаторов в реальных ТЭ также приводятся средние характеристики МЭБ водородо-кислородных ТЭ различного типа.

#### *Реакция окисления водорода*

Реакции окисления/выделения молекулярного водорода являются наиболее широко исследованными электрохимическими процессами. Несмотря на относительную простоту, водородная реакция обладает всеми характерными особенностями электрокаталитических процессов, которые сопровождаются разрывом или образованием химической связи, протекают через адсорбированное состояние и существенно зависят от природы электродного материала.

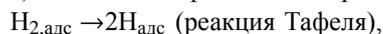
Процесс окисления водорода в растворах электролитов различного состава, как правило, включает три последовательные стадии [17]:

Диффузия водорода к поверхности электрода с последующей адсорбцией:



Диссоциация и ионизация водорода по механизму а) или б):

а) механизм Тафеля–Фольмера:



$\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}^+ + \bar{e}$  (реакция Фольмера в кислой среде),

$\text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$  (реакция Фольмера в щелочной среде);

б) механизм Фольмера–Гейровского:

$\text{H}_{2,\text{адс}} \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}^+ + \bar{e}$  (реакция Гейровского в кислой среде),

$\text{H}_{2,\text{адс}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$  (реакция Гейровского в щелочной среде),

$\text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}^+ + \bar{e}$  (реакция Фольмера в кислой среде),

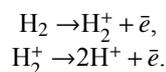
$\text{H}_{\text{адс}} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \bar{e}$  (реакция Фольмера в щелочной среде).

Десорбция продуктов ( $\text{H}^+$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) с поверхности электрода.

Существенный вклад в торможение суммарного процесса вносит диффузия водорода. В условиях

контролируемой диффузии степень приближения регистрируемого тока к величине тока, рассчитанной по уравнению для диффузионного перенапряжения, позволяет оценить скорость кинетической стадии (стадия 2). Установлено [18], что для кислой среды характерна высокая скорость кинетической стадии на поликристаллической платине (Pt(пк)), положение поляризационной кривой определяется стадией диффузии. Напротив, в щелочном электролите реакция протекает преимущественно с кинетическим контролем. Значительное снижение тока обмена при переходе от кислоты к щёлочи наблюдается в случае большинства металлов, на которых водородная реакция идёт с заметной скоростью, при этом отношение  $i_0(\text{OH}^-)/i_0(\text{H}^+)$  не зависит от природы металла [19]. Формально эту закономерность можно объяснить различным происхождением протонов, участвующих в установлении равновесия ( $\text{H}_3\text{O}^+$  – кислота,  $\text{H}_2\text{O}$  – щёлочь) [20].

В работе [21] установлено, что снижение тока обмена с ростом pH ограничено интервалом pH от 0 до 3.5. Сформулировано предположение, что в кислой среде протекает дополнительная стадия, определяющая зависимость  $i_0$  от pH, с образованием молекулярного иона водорода  $\text{H}_2^+$  в качестве интермедиата:



В щелочной среде скорость процесса определяется в основном реакцией диссоциации водорода (механизм Тафеля–Фольмера), протекание которой требует наличия на поверхности двух адсорбционных мест на молекулу водорода.

Согласно [22], определяющее влияние на закономерности адсорбции и электроокисления водорода на платине в щелочных растворах оказывает повышенная блокировка активных центров адсорбированными OH-группами. В частности, грань Pt(110) характеризуется наиболее высокой оксофильностью среди граней монокристалла платины, что может обуславливать значительное снижение скорости водородной реакции на этой грани при переходе от кислого к щелочному электролиту. При увеличении pH от 4 до 14 величина заполнения поверхности кислородсодержащими частицами должна возрастать даже вблизи потенциала о. в. э. Таким образом, отсутствие зависимости  $i_0$  от pH противоречит утверждению о том, что OH-адсорбаты вызывают исключительно торможение реакции. Отметим, что в случае металлов, обладающих повышенным сродством к OH-группам (например, никель [23]), активное окисление водорода возможно только при

высоких  $\theta_{\text{OH}}$ , что соответствует высказанному предположению.

При оценке влияния природы катализатора на скорость водородной реакции основным качественным критерием в соответствии с принципом Сабатье [24] является величина энергии связи металла с адсорбированным водородом. При низких  $E_{\text{M-H}}$  ( $< 200$  кДж/моль) скорость реакции ограничивается скоростью адсорбции водорода, при высоких  $E_{\text{M-H}}$  ( $> 270\text{--}280$  кДж/моль) – скоростью его десорбции. Наиболее эффективными катализаторами водородной реакции являются металлы, обладающие средней величиной  $E_{\text{M-H}}$  – металлы платиновой группы и триады железа.

В кислых электролитах развитие электрокатализа окисления водорода ограничено платиновыми металлами. Поскольку в этих условиях реакция протекает с низким перенапряжением, приемлемой активности удаётся добиться при минимальном содержании платины на аноде ТЭ (менее  $0.1$  мг/см<sup>2</sup> [25]). Дополнительно повысить эффективность использования платины позволяет её модифицирование рядом элементов (Pd, Sn, Sb [26]). В работах [27, 28] исследовано применение в составе анодов водородовоздушного ТЭ катализаторов на основе иридия. Как следует из данных, приведённых в табл. 2, их использование в МЭБ позволяет достигать более высоких характеристик, чем в случае платины. Однако отсутствуют данные о стабильности таких катализаторов в течение длительных испытаний.

Несмотря на торможение окисления водорода с ростом pH, щелочной электролит, тем не менее, обладает преимуществом перед кислым, так как позволяет расширить круг катализаторов неплатиновыми системами. До недавнего времени понятие «щелочной ТЭ» было ограничено ТЭ на основе концентрированного жидкого электролита со свободной щёлочью. В таких ТЭ высокие характеристики анодного процесса достигались путём формирования толстых активных слоёв (АС), обычно на основе скелетного никеля (никеля Ренея) или его сплавов. В связи с появлением твёрдых анионообменных электролитов со связанными OH-группами стала актуальной разработка соответствующих наноразмерных систем. За счёт меньшей подвижности OH-групп в ТПЭ снижается скорость коррозии катализаторов, а также блокировка их активных центров для адсорбции водорода. При переходе от скелетных к наноразмерным катализаторам увеличивается удельная поверхность и соответственно активность катализатора в окислении водорода (рис. 2, [19]), становится возможным формирование компактных МЭБ с тонкими АС. Таким образом, ЩТЭ потенциально при-

Таблица 2

Характеристики МЭБ H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>/воздух ТЭ различного типа

Тип ТЭ	Тип электролита	Катализатор		Напряжение при $i = 0.5$ А/см <sup>2</sup> , мВ	Максимальная плотность мощности, мВт/см <sup>2</sup>
		катод	анод		
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /воздух	H <sup>+</sup> (Nafion)	60%Pt/C	40%Pt/C	740–750 680–700	800–1000 500–600
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /воздух	H <sup>+</sup> (Nafion)	50%PtCoCr/C	40%Pt/C	750–760 660–670	800–1000 500–600
H <sub>2</sub> /воздух	H <sup>+</sup> (Nafion)	40%Pt/C	40%IrV/C	710–730	600–700
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup> (Tokuyama)	46%Pt/C	46%Pt/C	300–650	140–550
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup> (Tokuyama)	La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> /C	46%Pt/C	–	125
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup> (Tokuyama)	Ag/C CoPc@ Ag/C (Pc-фталоцианин)	50%Pt/C 50%Pt/C	500–600 650–700	300–350 500–550
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	OH <sup>-</sup>	NiCr	Ag	–	50–55

ближается по габаритным характеристикам к системе, использующей полимерный протонпроводящий электролит. Учитывая относительно малый срок развития ЩТЭ с ТПЭ, можно отметить ограниченное количество работ, посвящённых использованию в таких системах неплатиновых анодных катализаторов. Сообщается о высоких характеристиках в модельных условиях катализаторов на основе наноразмерных Ni и AgNi [29, 30]. При этом, как правило, отсутствуют сведения об удельной и волюмометрической активности рассматриваемых систем. В составе МЭБ водородо-кислородного ТЭ к настоящему времени практически значимые результаты получены при использовании на аноде катализаторов NiCr [31] и NiW [32], а также, по некоторым данным, FeCoNi [33].

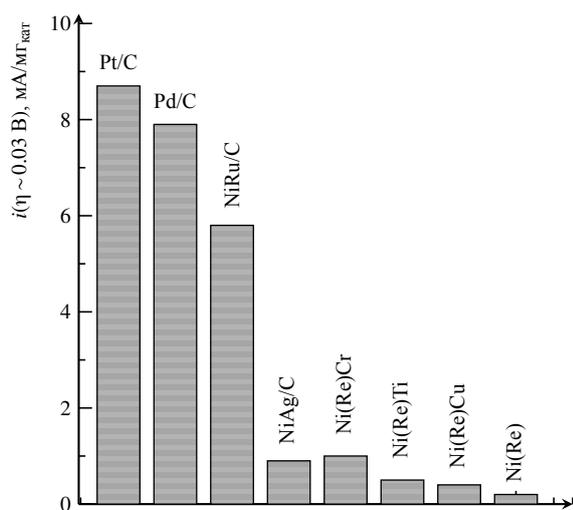
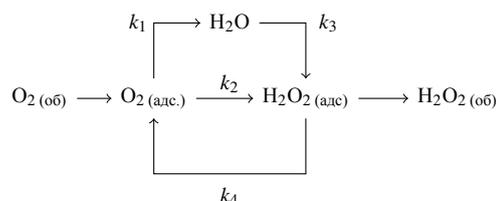


Рис. 2. Сопоставление активности катализаторов, сформированных на саже (средний размер частиц 2–5 нм), с активностью катализаторов на основе никеля Ренея (размер частиц до 50 мкм) в реакции окисления водорода в щелочной среде при анодной поляризации 30 мВ

Реакция восстановления кислорода

Перенапряжение восстановления молекулярного кислорода является критическим фактором, определяющим характеристики МЭБ с протонпроводящим электролитом. Для МЭБ с анионпроводящим электролитом сопротивление реакций восстановления кислорода и окисления водорода в равной степени ограничивают скорость генерации тока.

Наиболее общая схема параллельно-последовательных реакций, сопровождающих восстановление кислорода, может быть представлена следующей схемой [19]:



Кислород может электрокаталитически восстанавливаться напрямую до воды без промежуточного образования пероксида водорода с константой  $k_1$  либо до H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $k_2$ ). Восстановление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> далее протекает по электрохимическому пути ( $k_3$ ) и/или по каталитическому ( $k_4$ ). Для гладкого платинового электрода [34], а позже и для дисперсной платины на углеродном носителе [35] в среде 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показано, что кислород восстанавливается до воды и образование H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> незначительно. В отличие от этого в щелочном электролите на нанесённой платине вклад прямой реакции восстановления до воды сопоставим или даже ниже по сравнению с реакцией до HO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Протекание 4-электронной реакции достигается благодаря высокой скорости восстановления HO<sub>2</sub><sup>-</sup> [19].

Поскольку реакция восстановления  $O_2$  протекает через адсорбционное взаимодействие с поверхностью электрода, величина энергии адсорбции является ключевым фактором, влияющим на скорость и селективность реакции [19]. Как и в случае водородной реакции, зависимость активности металлов в реакции восстановления кислорода от энергии связи кислорода с поверхностью представляет собой вулканообразную кривую [36]. Чем меньше энергия связи, тем выше барьер для диссоциации  $O_2$ . При этом закономерности адсорбции и последующего восстановления кислорода изменяются при переходе от щелочных к кислым электролитам. В последнем случае определяющее влияние на процесс оказывает протонирование молекулы. В работах [37, 38] показано, что при мостиковой адсорбции кислорода  $Pt_2O_2$  энергия диссоциации велика, составляя 0.74 эВ, и резко снижается до 0.06 эВ для  $Pt_2O_2H$  после протонирования. Необходимость реакции протонирования сформулирована в одном из последних обзоров [39]. Ясно, что возможность протонирования будет снижаться при переходе к щелочному электролиту.

Результаты исследований, обобщённые в [40, 41], показали, что скорость восстановления молекулярного кислорода, как в кислых, так и в щелочных растворах, ниже скорости восстановления хемосорбированных из воды частиц  $OH_{адс}$  и  $O_{адс}$ . На основании этих данных наиболее вероятной медленной стадией восстановления кислорода является перенос первого электрона к молекуле кислорода. В области  $pH \sim 0$  перенапряжение этой стадии по отношению как к 2-, так и к 4-электронной реакции восстановления  $O_2$  велико, но резко снижается при переходе к  $pH \sim 14$  (рис. 3). Вследствие этого в кислых растворах восстановление кислорода с высокой скоростью протекает только на платиновых металлах, которые характеризуются высокой энергией связи с кислородом. При этом благодаря протонированию достигается высокая селективность реакции до воды. В щелочных средах наблюдается сближение скорости реакции на материалах с различной энергией адсорбции кислорода [19].

С точки зрения электрокатализа кислородной реакции в ТЭ сформулированные выводы означают, что в кислоте основным катализатором являются платиновые металлы, а в щёлочи круг потенциальных катализаторов существенно расширен, что связано как с ускорением процесса, так и со снижением коррозионной активности среды по сравнению с кислотой. Как видно на графиках, представленных рис. 4 [19], по перенапряжению кислородной реакции, а также по величинам селективности при переходе от кислоты к щёлочи происходит сближение

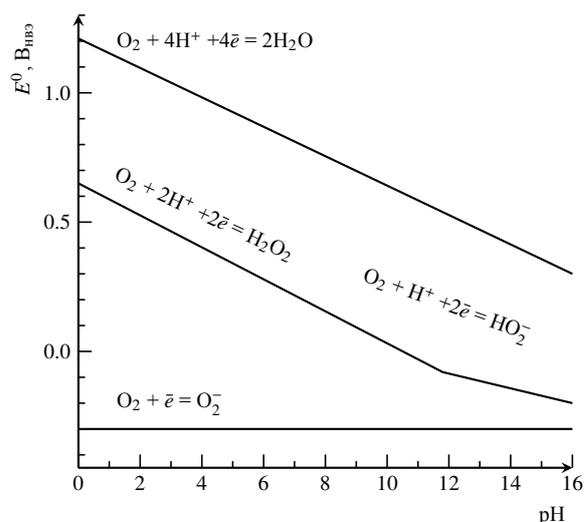


Рис. 3. Диаграмма  $E^0 = f(pH)$  для различных реакций восстановления кислорода

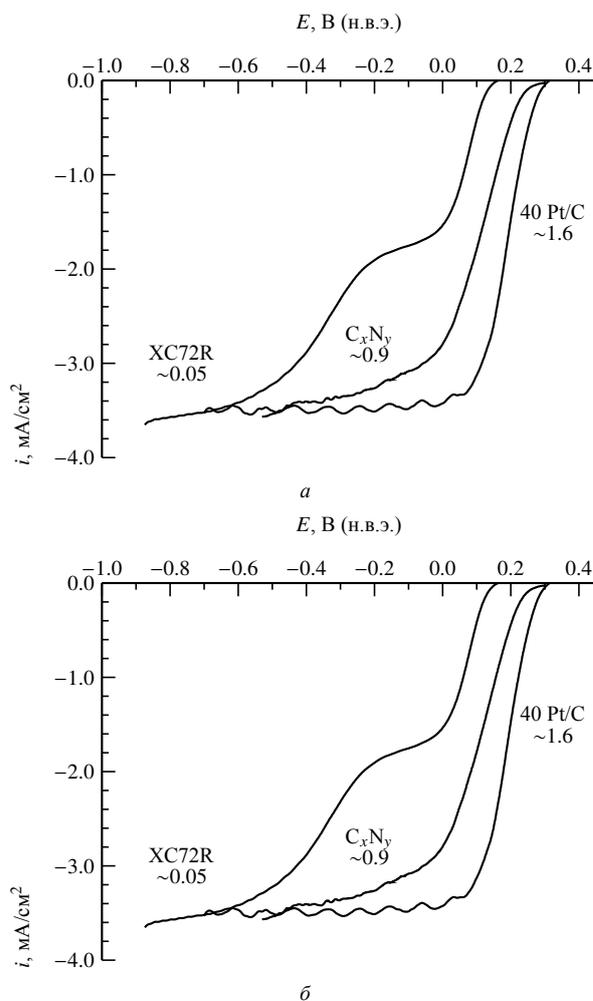


Рис. 4. Поляризационные кривые восстановления кислорода на ВДЭ с тонким слоем различных катализаторов. Атмосфера  $O_2$ , 2 мВ/с, 25 °С,  $m = 635$  об/мин при  $pH = 0.3$  (а) и  $pH = 13$  (б). Числа на рисунках соответствуют значениям  $k_1/k_2$  при потенциале полуволны

катализаторов различной природы – сажи, допированные азотом углеродные материалы и платиновые металлы. Отметим, что пригодными для практического использования являются только материалы, характеризующиеся единой волной восстановления кислорода, что соответствует протеканию прямой реакции до воды. Наличие двух волн на поляризационной кривой отвечает образованию промежуточного продукта реакции – пероксида водорода. Помимо снижения эффективности генерации тока это означает усиление химического воздействия на полимерный электролит вследствие образования активных кислородсодержащих радикалов.

Практически значимые результаты в области электрокатализа кислородной реакции получены для следующих групп каталитически активных материалов.

*Платиновые металлы и их сплавы.* К этой группе материалов относятся высокодисперсные каталитические системы на углеродных носителях типа Pt/C, Pd/C, а также бинарные и тройные системы (PtCo/C, PtNi/C, PtCoCr/C и др. [42–44]). Эти катализаторы обеспечивают получение максимальных разрядных характеристик МЭБ и могут успешно использоваться в составе катодных активных слоёв ТЭ как протонпроводящего, так и анионпроводящего типов.

*Допированные азотом углеродные материалы, в том числе на основе макрогетероциклических соединений металлов группы железа.* В общем случае эти системы также являются универсальными с точки зрения типа ТЭ, их свойства подробно рассмотрены в специализированном обзоре [4].

*Оксиды и перовскиты.* Эти каталитические материалы развиваются главным образом для щелочных ТЭ, обнадёживающие результаты получены для  $MnO_2/C$  [45] и систем типа  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  [46].

*Системы на основе серебра и его соединений:* нанодисперсное серебро на углеродных носителях (Ag/C), бинарные системы AgCo/C и AgPd/C [47, 48], фталоцианины переходных металлов, адсорбированные на наночастицах серебра [49]. Эти катализаторы ориентированы на функционирование в условиях щелочного ТЭ.

Средние характеристики МЭБ водородокислородных (воздушных) ТЭ различного типа на основе перечисленных катализаторов приведены в табл. 2 [46–49].

#### ДЕСТАБИЛИЗИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ ТОКА В МЭБ

Экономически обоснованная коммерциализация топливных элементов требует их устойчивого

функционирования в течение не менее 5000 ч в случае транспортных применений и более 30000 ч в стационарных условиях [50]. Исходя из этого, изучение механизмов дестабилизации ТЭ с целью увеличения его рабочего ресурса является приоритетной задачей при создании технологии ТЭ.

Причины потери стабильности МЭБ можно условно разделить на две группы:

- деграционные изменения, обусловленные непосредственно генерацией тока в ТЭ (коррозия катализаторов и носителей, разрушение полимерного электролита);
- эффекты, связанные с отравлением катализаторов и электролита примесями, поступающими в систему вместе с топливом и/или окислителем.

Каждая группа факторов оказывает влияние на скорость, а также, в ряде случаев, на механизм токогенерирующего процесса и требует отдельного рассмотрения.

#### *Деграция компонентов МЭБ*

При эксплуатации ТЭ в условиях постоянной нагрузки при использовании окислителя и топлива без отравляющих примесей основные причины снижения характеристик обусловлены агрессивной средой полимерного электролита с высокой кислотностью, которая приводит к активной коррозии компонентов МЭБ. В зависимости от режима нагрузки, температуры и увлажнения деграция может включать разрушение катализатора (как активного компонента, так и носителя), полимерного электролита и биполярных пластин, в частности при изготовлении последних из стали.

Деграция платины протекает через прямое электрохимическое окисление с образованием ионов Pt(n+) [51–53], а также через формирование оксидов на поверхности в результате взаимодействия платины с водой [54–56] или непосредственно с кислородом [57–59]. При этом, если вклад прямого окисления платины становится заметным только при  $E \geq 1.2$  В (о. в. э.), взаимодействие с водой начинается уже при  $E = 0.8$  В, что соответствует условиям работы катода ТЭ при низких нагрузках [56]. Описанные процессы приводят к снижению поверхности платины и, как следствие, потере активности. Ионы Pt(n+) в дальнейшем могут быть восстановлены на поверхности наночастиц платины при потенциалах  $\leq 0.6$  В, что приводит к их укрупнению по 2D и 3D механизмам «созревания» Оствальда [60, 61]. Среди подходов к снижению скорости коррозии платины – применение углеродных носителей со средней удельной поверхностью не более  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ,

обеспечивающих умеренное диспергирование катализатора при синтезе.

Другим фактором деградации активных слоёв является химическая коррозия высокодисперсного углеродного носителя, которая протекает согласно следующим уравнениям [62]:



Как показано в [63], реакция (1) начинает протекать при потенциалах положительнее 0.207 В (о. в. э.). Окисление сажи до СО (реакция (2)) начинается при потенциале 0.518 В. В связи с низкой скоростью реакций (1) и (2) в обычных условиях функционирования ТЭ углеродный носитель практически не окисляется. Однако установлено, что коррозия сажи существенно ускоряется в случае частых включений/выключений нагрузки, а также при повышенных значениях температуры или парциального давления кислорода [6].

Фундаментальной причиной разрушения мембраны и иономера в составе АС является кроссовер кислорода и водорода в смежные электродные пространства [7, 64–66]. Кислород из катодного АС проникает в анодный, где восстанавливается до пероксида водорода, который является источником радикалов ·ОН и ·ООН, обуславливающих химическую деградацию полимерного электролита [67–70]. При этом образование активных радикалов значительно ускоряется в присутствии следовых количеств ионов металлов группы железа, которые проникают в МЭБ в результате коррозии стальных биполярных пластин [68, 71]. Кроме того, образовавшиеся при окислении платины в составе катодного катализатора катионы Pt(n+) мигрируют в мембрану, где взаимодействуют с водородом с последующей нуклеацией металлических частиц [64, 72]. За счёт этого становится возможным образование и разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> непосредственно в объёме мембраны в результате сопряжённой реакции кислорода с водородом на поверхности платины.

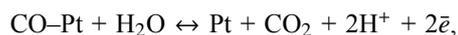
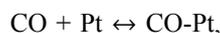
#### *Влияние примесей в топливе и окислителе*

Присутствие отравляющих примесей в газах, подаваемых в ТЭ, приводит к частичной блокировке активных центров катализаторов, а также, в отдельных случаях, к разрушению полимерного электролита.

Наиболее жёсткое воздействие на катодный катализатор оказывают примеси в воздухе оксидов серы и азота [8]. В зависимости от степени окисления

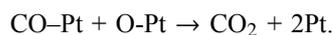
азота его оксиды частично восстанавливаются и адсорбируются на платине, блокируя от 25 до 100% её поверхности без существенного воздействия на механизм восстановления кислорода. В отличие от этого продукты адсорбции оксидов серы, по некоторым данным, изменяют механизм процесса с 4- на 2-электронный, при этом оксид серы заполняет до 86% активной поверхности платины. Основным способом защиты от этих примесей является применение фильтров на основе активированного угля [8].

Со стороны анода распространённым загрязнителем являются оксиды СО<sub>x</sub>, присутствующие в конверсионном водороде. Особенно подвержены отравлению моноплатиновые катализаторы, что обусловлено большей энергией связи Pt-СО по сравнению с Pt-H. Как известно, поверхность платины начинает освобождаться от СО только при E = 0.6 В (о. в. э.):



$$E = 0.6-0.9 \text{ В.}$$

Одним из решений проблемы отравления анода является блидинг – пропускание через анодное пространство смеси загрязнённого оксидом углерода водорода с воздухом. При этом на поверхности платины протекает гетерогенная реакция Ленгмюра–Хиншеллуда, в ходе которой происходит освобождение поверхности от СО:



Другим подходом является применение толерантных катализаторов. Благодаря механизму бифункционального катализа, двойные и тройные катализаторы (в частности, PtRu, PtNi, PtMo и др. [8, 73]) характеризуются меньшим перенапряжением окисления СО, чем индивидуальная платина.

Имеющиеся сведения по влиянию примесей на функционирование МЭБ ТЭ с анионпроводящим электролитом ограничены изучением влияния примеси СО<sub>2</sub> в воздухе. Хотя по влиянию примеси СО в водороде специальных исследований нет, можно ожидать, что отравление катализатора будет существенно меньшим, чем в случае ТЭ, поскольку в присутствии на поверхности платины частиц ОН<sub>алс</sub> окисление СО облегчается. В отношении влияния примеси СО<sub>2</sub> в воздухе на свойства полимерного электролита и механизмы электродных реакций есть ряд существенных отличий от ТЭ протонпроводяще-

го типа. При работе ТЭ с анионпроводящим электролитом при постоянном токе введение  $\text{CO}_2$  приводит к снижению напряжения [74, 75]. В присутствии  $\text{CO}_2$ , как следует из данных, приведённых на рис. 5 и в табл. 3, сопротивление анионообменной мембраны в отличие от протонообменной возрастает. При взаимодействии  $\text{CO}_2$  с ионогенными группами анионообменной мембраны образуются ионы карбоната и бикарбоната, которые перемещаются от катода к аноду вместе с потоком  $\text{OH}^-$ -ионов. Как следует из термодинамических данных, в случае накопления значительных количеств бикарбоната на аноде может иметь место торможение реакции окисления водорода [76]. Вместе с тем эффекты загрязнения мембраны и электролита в составе анодного АС карбонатами обратимы, так как при возобновлении подачи чистого кислорода, в ходе которого происходит «продувка» мембраны  $\text{OH}^-$ -группами, напряжение практически возвращается на прежний уровень (см. рис. 5).

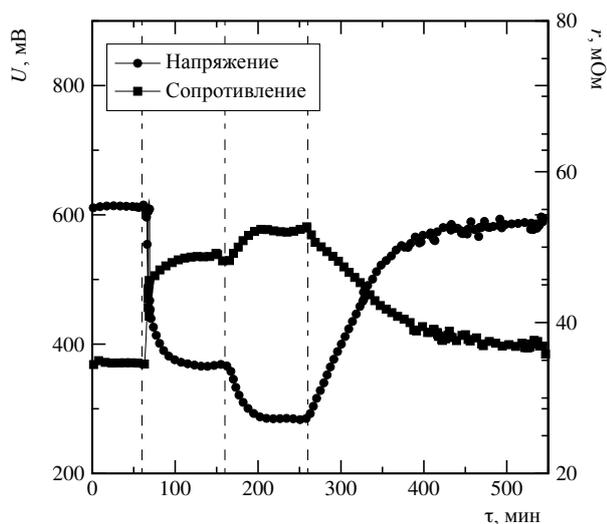


Рис. 5. Влияние примеси  $\text{CO}_2$  в  $\text{O}_2$  на  $U$  ( $i = 0.2 \text{ А/см}^2$ ) и сопротивление МЭБ при  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Мембрана Tokuyama A901 (10 мкм), иономер AS-4

Таблица 3

Изменение проводимости мембран в присутствии следов  $\text{CO}_2$

Мембрана	Условия	$\sigma$ , мСм/см	
		24 $^\circ\text{C}$	70 $^\circ\text{C}$
Tokuyama A201 (толщина 28 мкм)	Air	6	16
	$\text{O}_2$	23	45
Nafion 117 (толщина 183 мкм)	Air	70	126
	$\text{O}_2$	70	126

Интересным вопросом в плане сопоставления процессов в ТЭ с протон- и анионпроводящим электролитом является влияние примесей аммиака. При-

чинами попадания аммиака в МЭБ являются кроссовер азота из воздуха в анодное пространство, использование в качестве источника водорода гидридов металлов, химическая коррозия электролита (в случае МЭБ анионпроводящего типа). Для ТЭ с протонпроводящим электролитом появление в системе аммиака приводит с увеличению сопротивления мембраны, при этом оценка потерь напряжения свидетельствует, что наряду с отравлением мембраны происходит также дезактивация катализаторов [8]. Детали механизма этого процесса пока не ясны, однако известно, что кинетика как отравления, так и восстановления системы является более медленной, чем в случае воздействия  $\text{CO}$ . Для ТЭ с анионпроводящим электролитом введение аммиака не приводит к критическим изменениям, что открывает хорошие перспективы для использования в таких системах гидридов металлов при генерации водорода. Более того, ведутся исследования по созданию прямого аммиачного ТЭ с анионпроводящим электролитом [77].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей проблемой развития технологии ТЭ является обеспечение стабильного протекания токогенерирующих реакций в течение длительного периода времени. На начальном этапе создания работоспособных ТЭ с полимерным электролитом основное внимание было сосредоточено на синтезе активных анодных и катодных катализаторов, обеспечивающих протекание индивидуальных электродных процессов с максимальной скоростью и полнотой, а также на разработке электролитов с высокой ионной проводимостью. В последние годы в связи с широким распространением и внедрением твёрдополимерных ТЭ стало понятно, что для преодоления деградационных изменений, сопровождающих функционирование ТЭ, необходимо учитывать взаимодействие физико-химических процессов, происходящих на отдельных электродах МЭБ и в электролите.

Полимерный электролит является средой для протекания токогенерирующих реакций, особенностями которой являются ограниченный объём и отсутствие обновления. Это означает, что устойчивые интермедиаты электродных реакций, продукты деградации катализаторов, а также самого ТПЭ будут неизбежно накапливаться в объёме МЭБ и приводить к снижению вольтамперных характеристик.

К настоящему времени для ТЭ с протонпроводящим электролитом предложен ряд мер, позволяющих уменьшить влияние деградационных процессов на генерацию тока. Так, разрабатываются двойные

и тройные системы (в частности, PtCoCr), в меньшей степени подверженные коррозии по сравнению с моноплатиновым катализатором [44, 78]. В качестве альтернативных сажам носителей, обладающих повышенной коррозионной стойкостью, рассматриваются углеродные наноматериалы, а также оксиды индия и титана [79–82]. Для предотвращения деградации полимерного электролита, обусловленной образованием и разложением пероксида водорода, предложены «ловушки» радикалов – соединения церия и марганца [83–85]. Помимо дезактивации радикалов, частичное замещение протонов в мембране катионами этих металлов повышает её механическую стойкость, в том числе в условиях низкой влажности, поскольку катион с большим ионным радиусом обеспечивает сшивку сульфогрупп, что препятствует их вымыванию из иономера. Кроме того, в регламент испытаний ТЭ вносятся вспомогательные операции для смягчения деградационных эффектов включения/выключения нагрузки, в частности, продувка анодного пространства инертным газом перед включением и после выключения, использования вспомогательной нагрузки для восстановления кислорода, оставшегося в катодном пространстве после выключения и др. [6].

По сравнению с состоянием исследований в области ТЭ с протонпроводящим электролитом, технология ТЭ с анионпроводящим электролитом в настоящее время находится на стадии лабораторных испытаний. Тем не менее, исходя из термодинамики электродных процессов в этих системах, можно предполагать сходство эффектов, связанных с деградацией катализаторов, а также воздействием активных радикалов на электролит. Преимуществами ТЭ с анионпроводящим электролитом являются потенциально большая устойчивость анода к примесям оксида углерода в водородном топливе, стойкость к примесям аммиака, а также возможность успешного применения неплатиновых катализаторов. Среди недостатков – монотонное снижение характеристик при использовании в качестве окислителя атмосферного воздуха вследствие накопления CO<sub>2</sub>, а также недостаточно высокая проводимость имеющихся полимерных электролитов. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на совершенствование компонентов МЭБ анионпроводящих ТЭ, а также изучение особенностей их функционирования в течение длительных испытаний.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00317 А).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fuel cells Today. The fuel cell Industry Review. 2013. URL: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/analyst-views/2013/13-10-09-the-fuel-cell-industry-review-2013> (дата обращения: 05.10.2013).
2. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review // *J. Membr. Sci.* 2011. Vol. 377. P. 1–35.
3. More K. L., Reeves K. S. DOE Hydrogen Program Annual Merit Review Proceedings. May 23–26, Arlington, VA, USA, 2005. [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc39\\_more.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc39_more.pdf).
4. Shao M. Electrocatalysis in Fuel Cells. A Non- and Low-Platinum Approach. L.: Springer-Verlag, 2013. 745 p.
5. Huang T.-H., Shen H.-L., Jao T.-C., Weng F.-B., Su A. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2012. Vol. 37. P. 13872–13879. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.108.
6. Yu Y., Li H., Wang H., Yuan X.-Z., Wang G., Pan M. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 205. P. 10–23. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.059.
7. 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., Sroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J. E., Inaba M., Miyatake K., Hori M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K.-i., Iwashita N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 3904–3951. doi: 10.1021/cr050182l.
8. Zamel N., Li X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells // *Prog. in En. and Comb. Sci.* 2011. Vol. 37. P. 292–329. doi: 10.1016/j.peccs.2010.06.003.
9. Аваков В. Б., Алиев А. Д., Бекетаева Л. А., Богдановская В. А., Бурковский Е. В., Дацкевич А. А., Иваницкий Б. А., Казанский Л. П., Капустин А. В., Корчагин О. В., Кузов А. В., Ландграф И. К., Лозовая О. В., Модестов А. Д., Станкевич М. М., Тарасевич М. Р., Чалых А. Е. Исследование деградации МЭБ водородо-кислородного (воздушного) ТЭ в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения // *Электрохимия.* 2014. Т. 50, № 8. С. 858–874.
10. Тарасевич М. Р., Корчагин О. В. Экспресс-диагностика характеристик и стабильности топливных элементов с протонпроводящим электролитом // *Электрохимия.* 2014. Т. 50, № 8. С. 821–834.
11. Li Y. S., Zhao T. S., Yang W. W. Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes // *Intern. J. of Hydrogen Energy.* 2010. Vol. 35. P. 5656–5665. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.026.
12. Nasef M. M., Aly A. A. Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview // *Desalination.* 2012. Vol. 287. P. 238–246. doi: 10.1016/j.desal.2011.06.054.
13. Antolini E., Gonzalez E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells // *J. Power Sources.* 2010. Vol. 195. P. 3431.
14. Справочник химика: в 6 т. / редкол.: Б. П. Никольский (гл. редактор) [и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. М.; Л.: Химия, 1964, Т. 3. 1008 с.
15. Varcoe J. R., Slade R. C. T., Wright G. L., Chen Y. Steady-State dc and Impedance Investigations of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Alkaline Membrane Fuel Cells with Commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C Cathodes // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110. P. 21041–21049. doi: 10.1021/jp064898b.
16. Плесков Ю. В., Филиновский В. Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 345 с.

17. Li H., Lee K., Zhang J. Electrocatalytic H<sub>2</sub> Oxidation Reaction // PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Springer-Verlag London Limited, 2008. P. 135–164.
18. Sheng W., Gasteiger H. A., Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 2010. Vol. 157 (11). P. 1529–1536. doi: 10.1149/1.3483106.
19. Тарасевич М. Р., Корчагин О. В. Электрокатализ и pH (Обзор) // Электрохимия. 2013. Т. 49. С. 676–695. doi: 10.1134/S102319351307015X.
20. Petrii O. A., Tsirlina G. A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science // Electrochim. Acta. 1994. Vol. 39. P. 1739–1749. doi: 10.1016/0013-4686(94)85159-X.
21. Bagotzky V. S., Osetrova N. V. Investigations of hydrogen ionization on platinum with the help of micro-electrodes // J. Electroanal. Chem. 1973. Vol. 43. P. 233–249. doi: 10.1016/S0022-0728(73)80494-2.
22. Schmidt T. J., Markovic N. M., Ross P. N. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes: Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 524, № 3. P. 252–260. doi: 10.1016/S0022-0728(02)00683-6.
23. Floner D., Lamy C., Leger J.-M. Electrocatalytic oxidation of hydrogen on polycrystal and single-crystal nickel electrodes // Surf. Sci. 1990. Vol. 234. P. 87.
24. Trasatti S. Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions // J. Electroanal. Chem. 1977. Vol. 39. P. 163–184. doi: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
25. Martin S., Garcia-Ybarra P. L., Castillo J. L. High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 19. P. 10446–10451. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.069.
26. Innocente A. F., Angelo A. C. D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies // J. Power Sources. 2006. Vol. 162, № 1. P. 151–159. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.057.
27. Li B., Qiao J., Yang D., Zheng J., Ma J., Zhang J., Wang H. Synthesis of a highly active carbon-supported Ir–V/C catalyst for the hydrogen oxidation reaction in PEMFC // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54, № 2. P. 5614–5620. doi: 10.1016/j.electacta.2009.04.065.
28. Li B., Higgins D. C., Yang D., Lin R., Yu Z., Ma J. New non-platinum Ir–V–Mo electro-catalyst, catalytic activity and CO tolerance in hydrogen oxidation reaction // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, № 24. P. 18843–18850. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.165.
29. Tang M., Hahn C., Ng D., Jaramillo T. F. Non-Noble Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution and Oxidation // 224th ECS Meet. 2013. Abs.# 2275. URL: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/35/2275.full.pdf+html>. (дата обращения: 05.08.2014).
30. Sheng W., Bivens A. P., Myint M., Zhuang Z., Chen J. G., Yan Y. Non-Precious Metal Catalysts for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes // 224th ECS Meet. 2013. Abs.# 1367. URL: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/15/1367.full.pdf+html>. (дата обращения: 05.08.2014).
31. Lu S., Pan J., Huang A., Zhuang L., Lu J. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts // PNAS. 2008. Vol. 105, № 52. P. 20611–20614. doi: 10.1073/pnas.0810041106.
32. Hu Q., Li G., Pan J., Tan L., Lu J., Zhuang L. Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, № 36. P. 16264–16298. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.125.
33. Takahashi H., Takeguchi T., Nakamura A., Yamanaka T., Ueda W. Performance of Fe-Co-Ni/C Anode Catalyst for Fuel-Flexible Alkaline Fuel Cell // 220th ECS Meet. 2011. Abs.# 1017. URL: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2011-02/16/1017.full.pdf+html>. (дата обращения: 05.08.2014).
34. Южанина А. В., Лукьяничева В. И., Шуилова Н. А., Багоцкий В. С. Исследование механизма катодного восстановления кислорода на гладкой анодно-катодно обработанной платине в щелочном растворе // Электрохимия. 1970. Т. 6, № 7. С. 1054–1057.
35. Gasteiger H. A., Paulus U. A., Shmidt A. J., Behm R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study // J. Electroanal. Chem. 2001. Vol. 495, № 2. P. 134–145. doi: 10.1016/S0022-0728(00)00407-1.
36. Norskov J. K., Rosseisi J., Logadottic A., Lidqvist L., Kitchin J. R., T. Bligaard T., Jonsson H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108, № 46. P. 17886–17892. doi: 10.1021/jp047349j.
37. Sidik R. A., Anderson A. B. Density functional theory study of O<sub>2</sub> electroreduction when bonded to a Pt dual site // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 528, № 1–2. P. 69–76. doi: 10.1016/S0022-0728(02)00851-3.
38. Anderson A. B., Cai Y., Sidik R. A., Kang D. B. Advancements in the local reaction center electron transfer theory and the transition state structure in the first step of oxygen reduction over platinum // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 580(1), № 1. P. 17–22. doi: 10.1016/j.jelechem.2005.03.009.
39. Gottesfeld, S. Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics in Fuel Cell Catalysis A Surface Science Approach. N. Y.: John Wiley & Sons, Inc., 2009. P. 1–30.
40. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. Oxygen electrochemistry in Comprehensive Treatise of Electrochemistry. N. Y., Plenum Press, 1983. Chap. 6. P. 301–398.
41. Тарасевич М. Р., Хрущева Е. И. Механизм и кинетика электровосстановления кислорода на металлических электродах // Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука, 1981. С. 104–158.
42. Yu P., Pemberton M., Plasse P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs // J. Power Sources. 2005. Vol. 144, № 1. P. 11–20. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.067.
43. Sakamoto R., Omichi K., Furuta T., Ichikawa M. Effect of high oxygen reduction reaction activity of octahedral PtNi nanoparticle electrocatalysts on proton exchange membrane fuel cell performance // J. Power Sources. 2014. Vol. 269, № 1. P. 117–123. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.011.
44. Аваков В. Б., Богдановская В. А., Иванцкии Б. А., Капустин А. В., Кузов А. В., Ландграф И. К., Модестов А. Д., Радина М. В., Станкевич М. М., Тарасевич М. Р., Трупачев О. В. Характеристики мембранно-электродных блоков водородо-воздушных топливных элементов с катализатором PtCo/C // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 7. С. 733–746.
45. Ng J. W. D., Gorlin Y., Nordlund D., Jaramillo T. F. Nanostructured Manganese Oxide Supported onto Particulate Glassy Carbon as an Active and Stable Oxygen Reduction Catalyst in Alkaline-Based Fuel Cells // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161, № 7. P. D3105–3112. doi: 10.1149/2.014407jes.
46. Saito M., Takakuwa T., Kenko T., Daimon H., Tasaka A., Inaba M., Shiroishi H., Hatai T., Kuwano J. New Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Lanthanum Manganite Oxides and Their Application to the Cathode of AEMFCs // ECS Transactions. 2013. Vol. 58, № 1. P. 1335–1345. doi: 10.1149/05801.1335ecst.
47. Lima F. H. B., Castro J. F. R., Ticianelli E. Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media // J. Power Sources. 2006. Vol. 161, № 2. P. 806–812. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.029.
48. Jiang L., Hsu A., Chu D., Chen R. A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media // Electrochim. Acta. 2010. Vol. 55, № 15. P. 4506–4511. doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.094.
49. Guo J., Zhou J., Chu D., Chen R. Tuning the Electrochemical Interface of Ag/C Electrodes in Alkaline Media with Metallophthalocyanine Molecules // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 8. P. 4006–4017. doi: 10.1021/jp310655y.
50. He C., Desai S., Brown G., Bollepalli S. PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance and Durability //

- Electrochem. Soc. Interface. 2005. Vol. 14, № 3. P. 41–44. URL: [http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal05/IF8-05\\_Pg41-44.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal05/IF8-05_Pg41-44.pdf). (дата обращения: 05.08.2014).
51. *Darling R. M., Meyers J. P.* Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150, № 11. P. A1523–A1527. doi: 10.1149/1.1613669.
52. *Perez-Alonso F. J., Elkjær C. F., Shim S. S., Abrams B. L., Stephens I. E., Chorkendorff I.* Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 15. P. 6085–6091. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.064.
53. *Meier J. C., Katsounaros I., Galeano C., Bongard H. J., Topalov A. A., Kostka A., Karschin A., Schuth F., Mayrhofer K. J. J.* Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, № 11. P. 9319–9330. doi: 10.1039/C2EE22550F.
54. *Komanicky V., Chang K. C., Menzel A., Markovic N. M., You H., Wang X., Myers D.* Stability and Dissolution of Platinum Surfaces in Perchloric Acid // *J. Electrochem. Soc.* 2006. Vol. 153, № 8. P. B446–B451. doi: 10.1149/1.2214552.
55. *Darling M.* Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150, № 11. P. A1523–A1527. doi: 10.1149/1.1613669.
56. *Sugawara Y., Okayasu T., Yadav A. P., Nishikata A., Tsuru T.* Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, № 11. P. F779–F786. doi: 10.1149/2.017212jes.
57. *Matsumoto M., Miyazaki T., Imai H.* Oxygen-Enhanced Dissolution of Platinum in Acidic Electrochemical Environments // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 22. P. 11163–11169. doi: 10.1021/jp201959h.
58. *Jayasankar B., Harvey D., Karan K.* Platinum Degradation Model in the Presence of Oxygen // 224<sup>th</sup> ECS Meet. 2013. Abs#1557. <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/15/1557.full.pdf>.
59. *Kongkanand A., Ziegelbauer J. M.* Surface Platinum Electrooxidation in the Presence of Oxygen // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 3684–3693. doi: 10.1021/jp211490a.
60. *Bett J. A. S., Kinoshita K., Stonehart P.* Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment // *J. Catal.* 1976. Vol. 41, № 1. P. 124–133. doi: 10.1016/0021-9517(76)90207-4.
61. *Hartl K., Hanzlik M., Arenz M.* IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4, № 1. P. 234–238. doi: 10.1039/C0EE00248H.
62. *Tang H., Qi Z., Ramani M., Elter J. F.* PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158, № 2. P. 1306–1312. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.059.
63. *Shao Y., Yin G., Gao Y.* Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 171, № 2. P. 558–566. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.004.
64. *Liu H., Gasteiger H. A., Laconti A., Zhang J.* Factors Impacting Chemical Degradation Of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers Operating Conditions and Catalyst Impact on Membrane Degradation // *ECS Trans.* 2006. Vol. 1, № 8. P. 283–293. doi: 10.1149/1.2214561.
65. *Mittal V. O., Kunz H. R., Fenton J. M.* Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 6. P. A299–A302. doi: 10.1149/1.2192696.
66. *Schiraldi D. A., Savant D., Zhou C.* Chemical Degradation of Membrane Polymer Model Compounds under Simulated Fuel Cell Conditions // *ECS Trans.* 2010. Vol. 33, № 1. P. 883–888. doi: 10.1149/1.3484581.
67. *Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S.* Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9, № 10. P. A475–A477. doi: 10.1149/1.2266163.
68. *Pozio A., Silva R. F., Francisco M. D., Giorgi L.* Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48, № 11. P. 1543–1549. doi: 10.1016/S0013-4686(03)00026-4.
69. *Ghassemzadeh L., Kreuer K.-D., Maier J., Muller K.* Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114, № 34. P. 14635–14645. doi: 10.1021/jp102533
70. *Alentiev A., Kostina J., Bondarenko G.* Chemical aging of Nafion: FTIR study // *Desalination*. 2006. Vol. 200, № 1–3. P. 32–33. doi: 10.1016/j.desal.2006.03.231.
71. *Inaba M., Yamada S., Umebayashi R., Sugishita M., Tasaka A.* Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells under Low Humidification Conditions // *Electrochemistry*. 2007. Vol. 75, № 2. P. 207–212. doi: 10.5796/electrochemistry.75.207.
72. *Ohma A., Suga S., Yamamoto S., Shinohara K.* Phenomena Analysis of PEFC for Automotive Use(1) Membrane Degradation Behavior During OCV Hold Test // *ECS Trans.* 2006. Vol. 3, № 1. P. 519–529. doi: 10.1149/1.2356173
73. *Ehteshami S. M. M., Chan S. H.* A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 93, № 3. P. 334. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.086.
74. *Matsui Y., Saito M., Tasaka A., Inaba M.* Influence of Carbon Dioxide on the Performance of Anion-Exchange Membrane Fuel Cells // *ECS Trans.* 2010. Vol. 25, № 13. P. 105–110. doi: 10.1149/1.3315177.
75. *Grew K. N., Ren X., Chu D.* Effect of CO<sub>2</sub> on the Alkaline Membrane Fuel Cell // *ECS Trans.* 2011. Vol. 41, № 1. P. 1979–1985. doi: 10.1149/1.3635727.
76. *Vega A., Smith S., Mustain W. E.* Hydrogen and Methanol Oxidation Reaction in Hydroxide and Carbonate Alkaline Media // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158, № 4. P. B349–B354. doi: 10.1149/1.3543918.
77. *Lan R., Tao S.* Direct Ammonia Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells // *Electrochem. and Solid-State Lett.* 2010. Vol. 13, № 8. P. B83–B86. doi: 10.1149/1.3428469.
78. *Тарасевич М. Р., Жутаева Г. В., Богдановская В. А., Резникова Л. А., Радина М. В., Казанский Л. П.* Сопоставление электрокаталитических и коррозионных характеристик моноплатиновой и триметаллической (PtCoCr) систем // *Коррозия: материалы, защита*. 2010. Т. 7, № 8. С. 33–45.
79. *Wang X., Li W., Chen Z., Waje M., Yan Y.* Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 158, № 1. P. 154–159. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.039.
80. *Waje M. M., Li W., Chen Z., Yan Y.* Durability Investigation of Cup-Stacked Carbon Nanotubes Supported Pt as PEMFC Catalyst // *ECS Trans.* 2006. Vol. 3, № 1. P. 677–683. doi: 10.1149/1.2356188.
81. *Chhina H., Campbell S., Kesler O.* An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 161, № 2. P. 893–900. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.014.
82. *Ioroi T., Senoh H., Yamazaki S. I., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K.* Stability of Corrosion-Resistant Magnéli-Phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Supported PEMFC Catalysts at High Potentials // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155, № 4. P. B321–B326. doi: 10.1149/1.2833310.
83. *Endoh E.* Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions // *ECS Trans.* 2008. Vol. 16, № 2. P. 1229–1240.
84. *Coms F. D.* Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions // *ECS Trans.* 2008. Vol. 16, № 2. P. 1735–1747. doi: 10.1149/1.298201.
85. *Gubler L., Koppenol W. H.* Kinetic Simulation of the Chemical Stabilization Mechanism in Fuel Cell Membranes Using Cerium and Manganese Redox Couples // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159, № 2. P. B211–B218. doi: 10.1149/2.075202je.

## REFERENCES

1. The fuel cell Industry Review, 2013. Available at: <http://www.fuelcelltoday.com/analysis/analyst-views/2013/13-10-09-the-fuel-cell-industry-review-2013> (accessed 05.10.2013).
2. Merle G., Wessling M., Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review. *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 377, no. 1–2, pp. 1–35. doi: 10.1016/j.memsci.2011.04.043.
3. More K. L., Reeves K. S. Presentation on Microstructural Characterization Of PEM Fuel Cell MEAs for the 2005 Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program Annual Review held in Arlington, VA May 23–26, 2005. Available at: [http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc39\\_more.pdf](http://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/fc39_more.pdf).
4. Shao M. *Electrocatalysis in Fuel Cells. A Non- and Low-Platinum Approach*. London, Springer-Verlag, 2013, 745 p.
5. Huang T.-H., Shen H.-L., Jao T.-C., Weng F.-B., Su A. Ultra-low Pt loading for proton exchange membrane fuel cells by catalyst coating technique with ultrasonic spray coating machine. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 18, pp. 13872–13879. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.108.
6. Yu Y., Li H., Wang H., Yuan X.-Z., Wang G., Pan M. A review on performance degradation of proton exchange membrane fuel cells during startup and shutdown processes: Causes, consequences, and mitigation strategies. *J. of Power Sources*, 2012, vol. 205, pp. 10–23. doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.059.
7. 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., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K.-i., Iwashita N. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no. 10, pp. 3904–3951. doi: 10.1021/cr050182l.
8. Zamel N., Li X. Effect of contaminants on polymer electrolyte membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37, no. 3, pp. 292–329. doi: 10.1016/j.pecs.2010.06.003.
9. Avakov V. B., Aliev A. D., Beketaeva L. A., Bogdanovskaya V. A., Burkovskii E. V., Datskevich A. A., Ivanitskii B. A., Kazanskii L. P., Kapustin A. V., Korchagin O. V., Kuzov A. V., Landgraf I. K., Lozovaya O. V., Modestov A. D., Stankevich M. M., Tarasevich M. R., Chalykh A. E. Study of degradation of membrane-electrode assemblies of hydrogen-oxygen (air) fuel cell under the conditions of life tests and voltage cycling. *Rus. J. of Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 773–788. doi: 10.1134/S1023193514080011.
10. Tarasevich M. R., Korchagin O. V. Rapid diagnostics of characteristics and stability of fuel cells with proton-conducting electrolyte. *Rus. J. of Electrochem.*, 2014, vol. 50, no. 8, pp. 737–750. doi: 10.1134/S1023193514080126.
11. Li Y. S., Zhao T. S., Yang W. W. Measurements of water uptake and transport properties in anion-exchange membranes. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 11, pp. 5656–5665. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.026.
12. Nasef M. M., Aly A. A. Water and charge transport models in proton exchange membranes: An overview. *Desalination*, 2012, vol. 287, pp. 238–246. doi: 10.1016/j.desal.2011.06.054.
13. Antolini E., Gonzalez E. R. Alkaline direct alcohol fuel cells. *J. of Power Sources*, 2010, vol. 195, no. 11, pp. 3431–3450. doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.145.
14. *Spravochnik himika: v 6 t. Redkol.: B. P. Nikol'skij (gl. red.) [i dr.]. Vtoroe izd., pererab. i dop. [Chemist Hand-Book: in 6 vols., B. P. Nikol'skij (editor in chief) [et al.]. 2 nd ed.]*. Moscow, Leningrad, Chemistry Publ., 1964, vol. 3, pp. 806–807 (in Russian).
15. Varcoe J. R., Slade R. C.T., Wright G. L., Chen Y. Steady-State dc and Impedance Investigations of H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> Alkaline Membrane Fuel Cells with Commercial Pt/C, Ag/C, and Au/C Cathodes. *J. of Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, no. 42, pp. 21041–21049. doi: 10.1021/jp064898b.
16. Pleskov Yu. V., Filinovskii V. Yu. *Vrashhajushhijja diskovyyj jelektrod* [Rotating Disk Electrode], Moscow: Nauka, 1972, 345 p.
17. Li H., Lee K., Zhang J. *Electrocatalytic H<sub>2</sub> Oxidation Reaction* (in PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers), Springer-Verlag London Limited, 2008, pp. 135–164.
18. Sheng W., Gasteiger H. A., Shao-Horn Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *J. of the Electrochem. Society*, 2010, vol. 157, no. 11, pp. 1529–1536. doi: 10.1149/1.3483106.
19. Tarasevich M. R., Korchagin O. V. Electrocatalysis and pH (a review). *Rus. J. of Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 7, pp. 676–695. doi: 10.1134/S102319351307015X.
20. Petrii O. A., Tsirlina G. A. Electrocatalytic activity prediction for hydrogen electrode reaction: intuition, art, science. *Electrochimica Acta*, 1994, vol. 39, no. 11–12, pp. 1739–1747. doi: 10.1016/0013-4686(94)85159-X.
21. Bagotzky V. S., Osetrova N. V. Investigations of hydrogen ionization on platinum with the help of micro-electrodes. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 1973, vol. 43, no. 2, pp. 233–249. doi: 10.1016/S0022-0728(73)80494-2.
22. Schmidt T. J., Markovic N. M., Ross P. N. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes: Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction. *J. of Electroanalytical Chem.*, 2002, vol. 524, no. 3, pp. 252–260. doi: 10.1016/S0022-0728(02)00683-6.
23. Floner D., Lamy C., Leger J.-M. Electrocatalytic oxidation of hydrogen on polycrystal and single-crystal nickel electrodes. *Surface Science*, 1990, vol. 234, no. 8, pp. 87–97. doi: 10.1016/0039-6028(90)90668-X.
24. Trasatti S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. of Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochemistry*, 1977, vol. 39, no. 1, pp. 163–184. doi: 10.1016/S0022-0728(72)80485-6.
25. Martin S., Garcia-Ybarra P. L., Castillo J. L. High platinum utilization in ultra-low Pt loaded PEM fuel cell cathodes prepared by electrospraying. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 19, pp. 10446–10451. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.069.
26. Innocente A. F., Ângelo A. C. D. Electrocatalysis of oxidation of hydrogen on platinum ordered intermetallic phases: Kinetic and mechanistic studies. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, no. 1, pp. 151–159. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.057.
27. Li B., Qiao J., Yang D., Zheng J., Ma J., Zhang J., Wang H. Synthesis of a highly active carbon-supported Ir–V/C catalyst for the hydrogen oxidation reaction in PEMFC. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, no. 24, pp. 5614–5620. doi: 10.1016/j.electacta.2009.04.065.
28. Li B., Higgins D. C., Yang D., Lin R., Yu Z., Ma J. New non-platinum Ir–V–Mo electro-catalyst, catalytic activity and CO tolerance in hydrogen oxidation reaction. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 24, pp. 18843–18850. doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.165.
29. M. Tang, Hahn C., Ng D., Jaramillo T. F. Non-Noble Electrocatalysts for Alkaline Hydrogen Evolution and Oxidation. *224th ECS Meeting Abstracts*, 2013, Abs.# 2275 Available at: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/35/2275.full.pdf+html>.
30. Sheng W., Bivens A. P., Myint M., Zhuang Z., Chen J. G., Yan Y. Non-Precious Metal Catalysts for Hydrogen Oxidation Reaction in Alkaline Electrolytes. *224th ECS Meeting Abstracts*, 2013, Abs.# 1367 Available at: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/15/1367.full.pdf+html> (accessed 05.08.2014).
31. Lu S., Pan J., Huang A., Zhuang L., Lu J. Alkaline polymer electrolyte fuel cells completely free from noble metal catalysts. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, vol. 105, no. 52, pp. 20611–20614. doi: 10.1073/pnas.0810041106.

32. Hu Q., Li G., Pan J., Tan L., Lu J., Zhuang L. Alkaline polymer electrolyte fuel cell with Ni-based anode and Co-based cathode. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2013, vol. 38, no. 36, pp. 16264–16268. doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.09.125.
33. Takahashi H., Takeguchi T., Nakamura A., Yamanaka T., Ueda W. Performance of Fe-Co-Ni/C Anode Catalyst for Fuel-Flexible Alkaline Fuel Cell. *220th ECS Meeting Abstracts*, 2011, Abs.# 1017 Available at: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2011-02/16/1017.full.pdf+html> (accessed 05.08.2014).
34. Juzhanina A. V., Luk'janicheva V. I., Shumilova N. A., Bagockij V. S. Issledovanie mehanizma katodnogo vosstanovlenija kisloroda na gladkoj anodno-katodno obrabotannoj platine v shhe-lochnom rastvore [Investigation of mechanism of cathodic reduction of oxygen on smooth anode-cathode-treated platinum in alkaline solution]. *Jelektrohimiya*, 1970, vol. 6, no. 7, pp. 1054–1057.
35. Gasteiger H. A., Paulus U. A., Shmidt A. J., Behm R. J. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. of Electroanalytical Chem.*, vol. 495, no. 2, pp. 134–145. doi: 10.1016/S0022-0728(00)00407-1.
36. Norskov J. K., Rosseisi J., Logadottir A., Lidqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jonsson H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. of Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, no. 46, pp. 17886–17892. doi: 10.1021/jp047349j.
37. Sidik R. A., Anderson A. B. Density functional theory study of O<sub>2</sub> electroreduction when bonded to a Pt dual site. *J. of Electroanalytical Chem.*, 2002, vol. 528, no. 1–2, pp. 69–76. doi: 10.1016/S0022-0728(02)00851-3.
38. Anderson A. B., Cai Y., Sidik R. A., Kang D. B. Advancements in the local reaction center electron transfer theory and the transition state structure in the first step of oxygen reduction over platinum. *J. of Electroanalytical Chem.*, 2005, vol. 580, no. 1, pp. 17–22. doi: 10.1016/j.jelechem.2005.03.009.
39. Gottesfeld S. *Electrocatalysis of Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Brief History and a Critical Examination of Present Theory and Diagnostics in Fuel Cell Catalysis A Surface Science Approach*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 2009, pp. 1–30.
40. Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E. *Oxygen electrochemistry in Comprehensive Treatise of Electrochem.*, 1983, New York, Plenum Press, Chap. 6, pp. 301–398.
41. Tarasevich M. R., Hrushheva E. I. Mechanism and kinetics of electrochemical reduction of oxygen on metal electrodes. *Kinetika slozhnyh jelektrohimicheskikh reakcij* [Kinetics of complex electrochemical reactions]. M.: Nauka, 1981, pp. 104–158.
42. Yu P., Pemberton M., Plasse P. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *J. of Power Sources*, 2005, vol. 144, no. 1, pp. 11–20. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.11.067.
43. Sakamoto R., Omichi K., Furuta T., Ichikawa M. Effect of high oxygen reduction reaction activity of octahedral PtNi nanoparticle electrocatalysts on proton exchange membrane fuel cell performance. *J. of Power Sources*, 2014, vol. 269, no. 1, pp. 117–123. doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.011.
44. Avakov V. B., Bogdanovskaya V. A., Ivanitskii B. A., Kapustin A. V., Kuzov A. V., Landgraf I. K., Modestov A. D., Radina M. V., Stankevich M. M., Tarasevich M. R., Tripachev O. V. Characteristics of membrane-electrode assemblies of hydrogen-air fuel cells with PtCoCr/C catalyst. *Rus. J. of Electrochem.*, 2014, T. 50, pp. 656–668. doi: 10.1134/S1023193514070040.
45. Ng J. W. D., Gorlin Y., Nordlund D., Jaramillo T. F. Nanostructured Manganese Oxide Supported onto Particulate Glassy Carbon as an Active and Stable Oxygen Reduction Catalyst in Alkaline-Based Fuel Cells. *J. of the Electrochem. Society*, 2014, vol. 161, no. 7, pp. D3105–3112. doi: 10.1149/2.014407jes.
46. Saito M., Takakuwa T., Kenko T., Daimon H., Tasaka A., Inaba M., Shiroishi H., Hatai T., Kuwano J. New Oxygen Reduction Electrocatalysts Based on Lanthanum Manganite Oxides and Their Application to the Cathode of AEMFCs. *ECS Transactions*, 2013, vol. 58, no. 1, pp. 1335–1345. doi: 10.1149/05801.1335eest.
47. Lima F. H. B., Castro J. F. R., Ticianelli E. Silver-cobalt bimetallic particles for oxygen reduction in alkaline media. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, pp. 806–812. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.029.
48. Jiang L., Hsu A., Chu D., Chen R. A highly active Pd coated Ag electrocatalyst for oxygen reduction reactions in alkaline media. *Electrochimica Acta*, 2010, vol. 55, no. 15, pp. 4506–4511. doi: 10.1016/j.electacta.2010.02.094.
49. Guo J., Zhou J., Chu D., Chen R. Tuning the Electrochemical Interface of Ag/C Electrodes in Alkaline Media with Metallophthalocyanine Molecules. *J. of Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, no. 8, pp. 4006–4017. doi: 10.1021/jp310655y.
50. He C., Desai S., Brown G., Bollepalli S. PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability. *Electrochem. Society Interface*, 2005, vol. 14, no. 3, pp. 41–44. Available at: [http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal05/IF8-05\\_Pg41-44.pdf](http://www.electrochem.org/dl/interface/fal/fal05/IF8-05_Pg41-44.pdf) (accessed 05.08.2014).
51. Darling R. M., Meyers J. P. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *J. of the Electrochem. Society*, 2003, vol. 150, no. 11, pp. A1523–1527. doi: 10.1149/1.1613669.
52. Perez-Alonso F. J., Elkjær C. F., Shim S. S., Abrams B. L., Stephens I. E., Chorkendorff I. Identical locations transmission electron microscopy study of Pt/C electrocatalyst degradation during oxygen reduction reaction. *J. of Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 15, pp. 6085–6091. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.064.
53. Meier J. C., Katsounaros I., Galeano C., Bongard H. J., Topalov A. A., Kostka A., Karschin A., Schuth F., Mayrhofer K. J. J. Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale. *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, no. 11, pp. 9319–9330. doi: 10.1039/C2EE22550F.
54. Komanicky V., Chang K. C., Menzel A., Markovic N. M., You H., Wang X., Myers D. Stability and Dissolution of Platinum Surfaces in Perchloric Acid. *J. of the Electrochem. Society*, 2006, vol. 153, no. 8, pp. B446–451. doi: 10.1149/1.2214552.
55. Darling M. Kinetic Model of Platinum Dissolution in PEMFCs. *J. of the Electrochem. Society*, 2003, vol. 150, no. 11, pp. A1523–1527. doi: 10.1149/1.1613669.
56. Sugawara Y., Okayasu T., Yadav A. P., Nishikata A., Tsuru T. Dissolution Mechanism of Platinum in Sulfuric Acid Solution. *J. of the Electrochem. Society*, 2012, vol. 159, no. 11, pp. F779–786. doi: 10.1149/2.017212jes.
57. Matsumoto M., Miyazaki T., Imai H. Oxygen-Enhanced Dissolution of Platinum in Acidic Electrochemical Environments. *J. of Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, no. 22, P. 11163–11169. doi: 10.1021/jp201959h.
58. Jayasankar B., Harvey D., Karan K. Platinum Degradation Model in the Presence of Oxygen. *224th ECS Meeting Abstracts*, 2013. Abs#1557. Available at: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2013-02/15/1557.full.pdf>.
59. Kongkanand A., Ziegelbauer J. M. Surface Platinum Electrooxidation in the Presence of Oxygen. *J. of Phys. Chem. C*, 2012, vol. 116, pp. 3684–3693. doi: 10.1021/jp211490a.
60. Bett J. A. S., Kinoshita K., Stonehart P. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment. *Journal of Catalysis*, 1976, vol. 41, no. 1, pp. 124–133. doi: 10.1016/0021-9517(76)90207-4.
61. Hartl K., Hanzlik M., Arenz M. IL-TEM investigations on the degradation mechanism of Pt/C electrocatalysts with different carbon supports. *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, no. 1, pp. 234–238. doi: 10.1039/C0EE00248H.
62. Tang H., Qi Z., Ramani M., Elter J. F. PEM fuel cell cathode carbon corrosion due to the formation of air/fuel boundary at the anode. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 2, pp. 1306–1312. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.059.
63. Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *J. of Power Sources*, 2007, vol. 171, no. 2, pp. 558–566. doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.07.004.
64. Liu H., Gasteiger H. A., Laconti A., Zhang J. Factors Impacting Chemical Degradation Of Perfluorinated Sulfonic Acid Ionomers Operating Conditions and Catalyst Impact on Membrane Degradation. *ECS Transactions*, 2006, vol. 1, no. 8, pp. 283–293. doi: 10.1149/1.2214561.

65. Mittal V. O., Kunz H. R., Fenton J. M. Is H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC?. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, no. 6, pp. A299–302. doi: 10.1149/1.2192696.
66. Schiraldi D. A., Savant D., Zhou C. Chemical Degradation of Membrane Polymer Model Compounds under Simulated Fuel Cell Conditions. *ECS Transactions*, 2010, vol. 33, no. 1, pp. 883–888. doi: 10.1149/1.3484581.
67. Teranishi K., Kawata K., Tsushima S., Hirai S. Degradation Mechanism of PEMFC under Open Circuit Operation. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, vol. 9, no. 10, pp. A475–477. doi: 10.1149/1.2266163.
68. Pozio A., Silva R. F., Francisco M. D., Giorgi L. Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, no. 11, pp. 1543–1549. doi: 10.1016/S0013-4686(03)00026-4.
69. Ghassemzadeh L., Kreuer K.-D., Maier J., Muller K. Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. of Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, no. 34, pp. 14635–14645. doi: 10.1021/jp102533v.
70. Alentiev A., Kostina J., Bondarenko G. Chemical aging of Nafio: FTIR study. *Desalination*, 2006, vol. 200, no. 1–3, pp. 32–33. doi: 10.1016/j.desal.2006.03.231.
71. Inaba M., Yamada H., Umabayashi R., Sugishita M., Tasaka A. Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells under Low Humidification Conditions. *Electrochem.*, 2007, vol. 75, no. 2, pp. 207–212. doi: 10.5796/electrochemistry.75.207.
72. Ohma A., Suga S., Yamamoto S., Shinohara K. Phenomenon Analysis of PEFC for Automotive Use(1) Membrane Degradation Behavior During OCV Hold Test. *ECS Transactions*, 2006, vol. 3, no. 1, pp. 519–529. doi: 10.1149/1.2356173.
73. Ehteshami S. M. M., Chan S. H. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 93, no. 3, pp. 334. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.086.
74. Matsui Y., Saito M., Tasaka A., Inaba M. Influence of Carbon Dioxide on the Performance of Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *ECS Transactions*, 2010, vol. 25, no. 13, pp. 105–110. doi: 10.1149/1.3315177.
75. Grew K. N., Ren X., Chu D. Effect of CO<sub>2</sub> on the Alkaline Membrane Fuel Cell. *ECS Transactions*, 2011, vol. 41, no. 1, pp. 1979–1985. doi: 10.1149/1.3635727.
76. Vega A., Smith S., Mustain W. E. Hydrogen and Methanol Oxidation Reaction in Hydroxide and Carbonate Alkaline Media. *J. of the Electrochem. Society*, 2011, vol. 158, no. 4, pp. B349–354. doi: 10.1149/1.3543918.
77. Lan R., Tao S. Direct Ammonia Alkaline Anion-Exchange Membrane Fuel Cells. *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2010, vol. 13, no. 8, pp. B83–86. doi: 10.1149/1.3428469.
78. Tarasevich M. R., Zhutaeva G. V., Bogdanovskaya V. A., Reznikova L. A., Radina M. V., Kazanskii L. P. Comparison of electrocatalytic and corrosion characteristics of monoplatinum and trimetallic (PtCoCr) systems. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, vol. 47, no. 7, pp. 895–906. doi: 10.1134/S2070205111070161.
79. Wang X., Li W., Chen Z., Waje M., Yan Y. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 158, no. 1, pp. 154–159. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.09.039.
80. Waje M. M., Li W., Chen Z., Yan Y. Durability Investigation of Cup-Stacked Carbon Nanotubes Supported Pt as PEMFC Catalyst. *ECS Transactions*, 2006, vol. 3, no. 1, pp. 677–683. doi: 10.1149/1.2356188.
81. Chhina H., Campbell S., Kesler O. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, pp. 893–900. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.05.014.
82. Ioroi T., Senoh H., Yamazaki S. I., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K. Stability of Corrosion-Resistant Magnéli-Phase Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Supported PEMFC Catalysts at High Potentials. *J. of the Electrochem. Society*, 2008, vol. 155, no. 4, pp. B321–326. doi: 10.1149/1.2833310.
83. Endoh E. Development of Highly Durable PFSA Membrane and MEA for PEMFC Under High Temperature and Low Humidity Conditions. *ECS Transactions*, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 1229–1240.
84. Coms F. D. Mitigation of Perfluorosulfonic Acid Membrane Chemical Degradation Using Cerium and Manganese Ions. *ECS Transactions*, 2008, vol. 16, no. 2, pp. 1735–1747. doi: 10.1149/1.2982015.
85. Gubler L., Koppenol W. H. Kinetic Simulation of the Chemical Stabilization Mechanism in Fuel Cell Membranes Using Cerium and Manganese Redox Couples. *J. of the Electrochem. Society*, 2012, vol. 159, no. 2, pp. B211–218. doi: 10.1149/2.075202jes.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Тарасевич Михаил Романович** – д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Служебный телефон: 952-49-29, e-mail: bogd@elchem.ac.ru.

**Корчагин Олег Вячеславович** – канд. хим. наук, науч. сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Служебный телефон: 955-40-37, e-mail: oleg-kor83@mail.ru