

УДК 541.135:544.65

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ДЕГРАДАЦИИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫХ БЛОКОВ ТВЁРДОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРОВ ВОДЫ

С. А. Григорьев^{1,2} ✉, К. А. Джусь², Д. Г. Бессарабов³, В. В. Маркелов², В. Н. Фатеев²

¹Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., д. 14

²Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

³Центр водородной инфраструктуры, Северо-западный университет,
Потчэфструм, Южно-Африканская Республика, 2520

✉ E-mail: sergey.grigoriev@outlook.com

Поступила в редакцию 06.11.14 г.

С точки зрения производительности, безопасности, надёжности и долговечности мембранно-электродный блок (МЭБ) является наиболее критическим компонентом электролизной ячейки с твёрдым полимерным электролитом (ТПЭ). Большинство потерь производительности и большинство отказов в работе, происходящих в процессе работы электролизёра воды с ТПЭ, как правило, связано с МЭБ. Целью данной статьи является представление конкретных данных о механизмах деградации МЭБ и электролизёра в целом.

Ключевые слова: электролиз, твёрдый полимерный электролит, мембрана, деградация, стресс-тест.

RESEARCH OF DEGRADATION MECHANISM OF THE MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLIES OF SOLID POLYMER WATER ELECTROLYZER

S. A. Grigor'ev^{1,2} ✉, K. A. Dzhus'ev², D. G. Bessarabov³, V. V. Markelov², V. N. Fateev²

¹National Research Centre "Moscow Power Engineering Institute",
14, Krasn kazarmennaya St., Moscow, 111250, Russia

²National Research Centre "Kurchatov Institute",
1, Akademik Kurshtov St., Moscow, 123182, Russia

³DST HySA Infrastructure Centre of Competence, North-West University
Potchefstroom, Republic of South Africa, 2520

✉ E-mail: sergey.grigoriev@outlook.com

Received 06.11.14

Concerning performance, safety, reliability and durability issues, the membrane-electrode assembly (MEA) is probably the weakest cell component. Most performance losses and most accidents occurring during PEM water electrolysis are usually due to the MEA. The purpose of this article is to report on specific degradation mechanisms of the MEA and electrolyser in whole.

Key words: electrolysis, solid polymer electrolyte, membrane, degradation, stress-test.

ВВЕДЕНИЕ

Электролиз воды является эффективным способом производства водорода, при этом большее внимание уделяют электролизу с твёрдым полимерным электролитом (ТПЭ) [1]. Данная технология обеспечивает высокую эффективность при высоких плотностях тока и низких температурах (<100 °С). По сравнению со щелочным электролизом, электролиз воды с ТПЭ имеет ряд преимуществ, в основном с точки зрения безопасности и более высокой чистоты получаемых газов [2–5].

За последние годы проведено большое количество исследований, направленных на улучшение

характеристик электролизёров воды с ТПЭ и снижение их стоимости. Большинство таких исследований направлено на поиски новых катодных или анодных катализаторов [6–10]. Количество публикаций по МЭБ для электролизёров воды, и особенно по проблемам деградации МЭБ, весьма малó, однако опубликовано большое количество работ по схожим МЭБ для твёрдополимерных топливных элементов (ТПТЭ) (например, [11–14]). Технологию создания МЭБ для низкотемпературных электролизёров воды с ТПЭ можно рассматривать как во многом аналогичную технологии создания МЭБ твёрдополимерных топливных элементов [15–17] (H₂/O₂ ТПТЭ первоначально были разработаны на заре космической

программы США для производства электроэнергии в невесомости).

Протонно-обменные мембраны являются основным компонентом твёрдополимерных электролизёров воды. Они выполняют функцию электролита и предотвращают смешение водорода и кислорода. Мембраны в топливном элементе деградируют в результате механических, термических и химических механизмов, происходящих с течением времени или при определённых режимах работы. Механическое повреждение мембраны включает трещины, разрывы, проколы в результате неравномерного напряжения или других механических факторов. Зачастую именно механические факторы являются основной причиной ранних отказов, особенно для очень тонких мембран. Деградация мембраны зависит от условий эксплуатации, таких как температура и влажность, от переходных процессов и режимов включения-выключения. Все эти условия могут быть использованы для создания ускоренного стресс-теста [18]. Исследования [19] показывают, что деградация мембраны является основной причиной снижения общей производительности. Одной из основных причин деградации мембраны является резкое увеличение кроссовер-эффекта водорода, наблюдаемое у более тонких мембран и вызванное термо-окислительной деструкцией мембраны.

Большое влияние на рабочие характеристики оказывают различные примеси, попадающие в мембрану. Некоторые примеси, определяемые в мембране, могут находиться не в своём первоначальном виде, а в химически преобразованном. Металлические катионы из питательной воды путём обмена с протонами могут загрязнять полимерный электролит. Наличие таких примесей в полимерном электролите ведёт к росту его сопротивления. В процессе работы электролизной ячейки катионы металлов проходят по мембране к катоду. При этом возможно осаждение (восстановление) некоторых катионов металлов, например, Ni^{2+} , на катоде [20, 21]. Восстановленный металл (или его соединения) покрывает поверхность катодного катализатора, что препятствует эффективному выделению водорода и вызывает увеличение электрохимического перенапряжения. Другие катионы металлов, например, Ca^{2+} , имеют более отрицательный стандартный потенциал Нернста и не могут восстановиться на катоде. Но они могут выпадать в осадок в виде гидроксидов [22] на границе раздела между мембраной и катодом и блокировать активные центры платинового катализатора. Наряду с этим возможно растворение анодного электрокатализатора, т. е. деградация МЭБ за счёт деструкции электронных материалов также представляет определённую проблему.

Целью данной научно-исследовательской работы является выполнение стресс-тестов МЭБ электролизёра воды с ТПЭ и определение механизмов деградации. Стабильность МЭБ была исследована не только путём контроля вольт-амперных характеристик электролизёра во времени, но также отслеживанием изменений в компонентах МЭБ различными методами.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Описание электролизёра и мембранно-электродного блока

Эксперименты были проведены с использованием термостатируемой электролизной ячейки (площадь активной поверхности 7 см^2). Геометрия электродов в форме круга является более предпочтительной, так как позволяет избежать риска образования газообразных сред в верхней части ячейки, близко к выходным патрубкам, как описано в статье [23]. В качестве коллекторов тока электродов был использован пористый титан (толщиной 0.95 мм) марки ВТ1-0. Мембранно-электродный блок был изготовлен с использованием мембраны Nafion 115. Синтез электрокаталитических платиновых покрытий коллекторов тока производился в установке магнетронно-ионного распыления (рис. 1) в импульсном режиме.

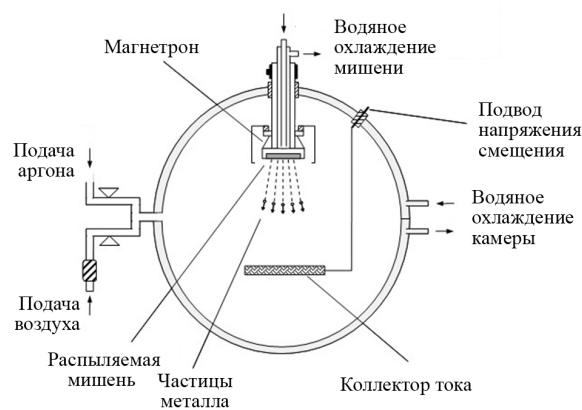


Рис. 1. Схема установки магнетронного распыления

Платина была использована в качестве электрокатализатора как на катодной, так и на анодной стороне для того, чтобы увеличить скорость деградации, так как Ir/IrO_x -катализаторы более стабильны. На аноде и катоде применялась платина (расход 2.5 мг/см^2), нанесённая на коллекторы тока (газодиффузионные электроды) методом магнетронного напыления с использованием импульсной подачи на коллекторы тока катодного потенциала (100 В отно-

сительно корпуса установки) для увеличения кинетической энергии атомов и ионов платины и дополнительной обработки поверхности низкоэнергетическими ионами аргона.

Для сравнения на катоде также использовалась платина, нанесённая аналогичным методом магнетронного распыления на углеродные (графеноподобные) нановолокна. В этом случае катодный слой готовили по методике, описанной в [24]. Углеродные нановолокна были синтезированы методом химического осаждения из газовой фазы. Газовые смеси C_2H_4 и H_2 в отношении 80/20 каталитически разлагались при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора на основе NiO. Схема установки, используемой для синтеза, описана в [25].

1.2. Условия стресс-теста

В ходе экспериментов электролизёр термостатировался при постоянной температуре $90\text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 2 показаны профили нагрузки, применённые к ячейке, и изменение напряжения на ячейке с электродами из платинированного титана в течение первых 100 ч, когда происходила постепенная «приработка» МЭБ посредством подачи постоянного напряжения 2.1–2.2 В до тех пор, пока плотность тока не достигла номинального значения 1 A/cm^2 . Приработка ячейки с катодом на основе углеродных нановолокон протекала аналогично, однако время приработки оказалось несколько меньше (около 60 ч), и достигнутое после 100 ч напряжение было на 40 мВ ниже. Затем к ячейкам был применён циклический гальваностатический режим работы (от 0 до 1 A/cm^2).

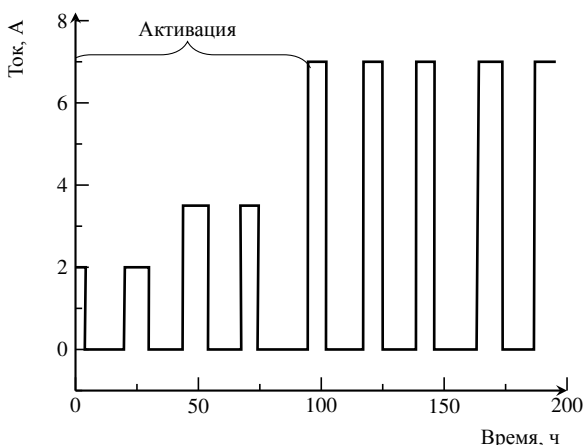


Рис. 2. Профили тока испытываемой ячейки в циклах включения/выключения

1.3. Послеаварийный анализ

Послеаварийный анализ МЭБ проводили с использованием рентгеновской спектроскопии

(EDX), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и просвечивающей электронной микроскопии (TEM). Анализ поперечного среза электрода и мембраны, измерение изменений толщины МЭБ, а также анализ формирования платинового слоя в мембране проводились методом просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM 1200 EX TEMSCAN, Tracor-Northern detector). Для подтверждения миграции частиц платины в мембране образцы МЭБ заливали эпоксидной смолой, а затем делали поперечный срез с помощью алмазного ножа. SEM-исследования поверхности мембраны были сделаны с использованием Tescan Vega II LSU системы IMAX с детектором (Oxford Instruments). EDX-анализ был проведён для выполнения элементного анализа мембраны после деградации. Элементный анализ металлических частиц проводили с использованием Oxford Instruments Inca EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Результаты стресс-теста

После приблизительно 5500 ч работы в обеих ячейках произошло короткое замыкание, и эксперимент был остановлен. Во время стресс-теста напряжение элементов постоянно измерялось. График изменений напряжения на ячейках (при $i > 0\text{ A/cm}^2$), измеряемых на протяжении всего эксперимента, предоставлен на рис. 3.

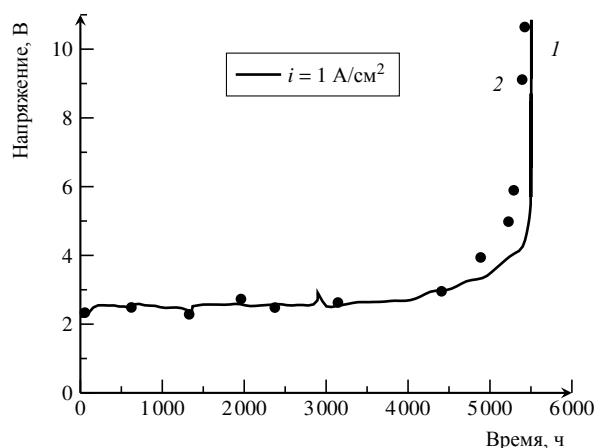


Рис. 3. Зависимость напряжения на ячейке от времени наработки при стресс-тесте электролизёра воды для ячейки с катодом на основе платинированного титана (1) и платинированных углеродных нановолокон (2)

Как видно из рис. 3, напряжение элемента при 1 A/cm^2 является достаточно высоким (2.3 В). Это объясняется тем, что на аноде для реакции выделения кислорода используется платина с относительно

мало развитой поверхностью (обычно используется иридиевая или платиновая чернь), потенциал выделения кислорода на которой, кроме того, выше, чем на иридии. Как видно из рис. 3, в ходе эксперимента значение напряжения элементов неуклонно и почти линейно росло от 2.30–2.34 В (в начале теста) до приблизительно 2.72 В в течение приблизительно 4000 ч. Затем напряжение стало расти гораздо быстрее (точка перегиба на рис. 3) в интервале от 4000 до 5000 ч до 3.48 В (около 0.008 В на каждые 100 ч). После этого ячейка демонстрирует быструю скорость деградации (0,04 В на каждые 100 ч), которая заканчивается внезапным коротким замыканием ячейки после ≈ 5500 ч непрерывной работы.

2.2. Металлизация мембраны

По окончании эксперимента с помощью SEM, ТЕМ и EDX был проведён послеаварийный анализ МЭБ для того, чтобы оценить результаты работы элемента. Как обсуждалось во введении, растворение платины на катоде ТПТЭ с последующей миграцией в мембрану и осаждением частиц платины в непосредственной близости от катода (кислородного электрода) является одним из основных процессов деградации мембраны в топливных элементах [26–28]. В данной работе наблюдались аналогичные процессы, т. е. появление агломератов частиц платины вблизи кислородного электрода (анода) МЭБ после 5500 ч электролиза. ТЕМ-фотографии поперечного среза анодной области показаны на рис. 4.

На рис. 4 наблюдается слой, содержащий платину, толщиной около 5 мкм. Частицы платины чётко появляются на различных микрофотографиях, полученных при различных увеличениях. Большинство из этих частиц (размером 3–125 нм), осаждён-

ных внутри мембраны, не являются электрохимически активными, потому что они не находятся в электрическом контакте со слоем катализатора. Однако часть этих частиц может иметь электрический контакт с анодным коллектором тока, что ведёт к уменьшению эффективной толщины мембраны, повышает вероятность короткого замыкания и может снижать чистоту продуктов реакции. На рис. 5 показан результат EDX-анализа в месте локализации частиц платины, находящихся в объёме мембраны в непосредственной близости от анода. Видно, что частицы состоят преимущественно из чистой платины. Пик меди на рис. 5 связан с тем, что в качестве подложки при изготовлении образцов для ТЕМ была использована медная сетка. Исходя из этих наблюдений, предположен следующий механизм. Во-первых, металлические частицы платины, находящиеся на поверхности мембраны, в активном слое окисляются в процессе работы электролизёра. Они растворяются в полимерном электролите, как катионы (Pt^{2+}), которые затем мигрируют к катоду вследствие электрического поля. На некотором расстоянии от анода они вступают в реакцию с растворённым водородом, который диффундирует со стороны катода, и химически восстанавливаются до металлической платины, в результате чего в мембране формируется слой платиновых частиц. Можно полагать, что нет никаких существенных различий в данном механизме по сравнению с тем, что происходит в ТПТЭ [26–28], за исключением того, что кинетика растворения платины намного быстрее, потому что потенциал анода в электролизёре воды с ТПЭ значительно выше, чем потенциал катода в ТПТЭ.

Отсюда можно сделать вывод, что, как и в ТПТЭ, растворение/осаждение частиц анодно-

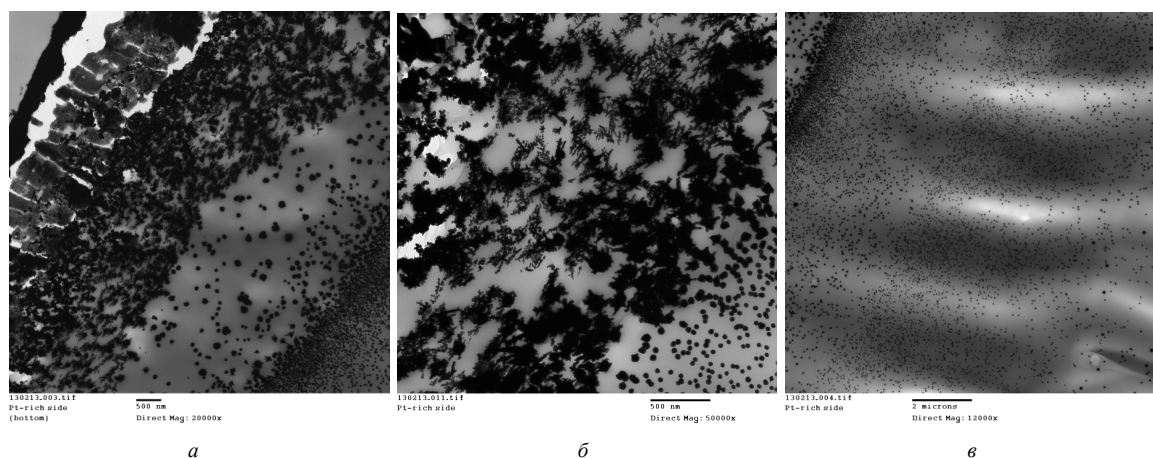


Рис. 4. Микрофотографии поперечного среза анодной области МЭБ на основе платинированного титана в конце эксперимента, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа

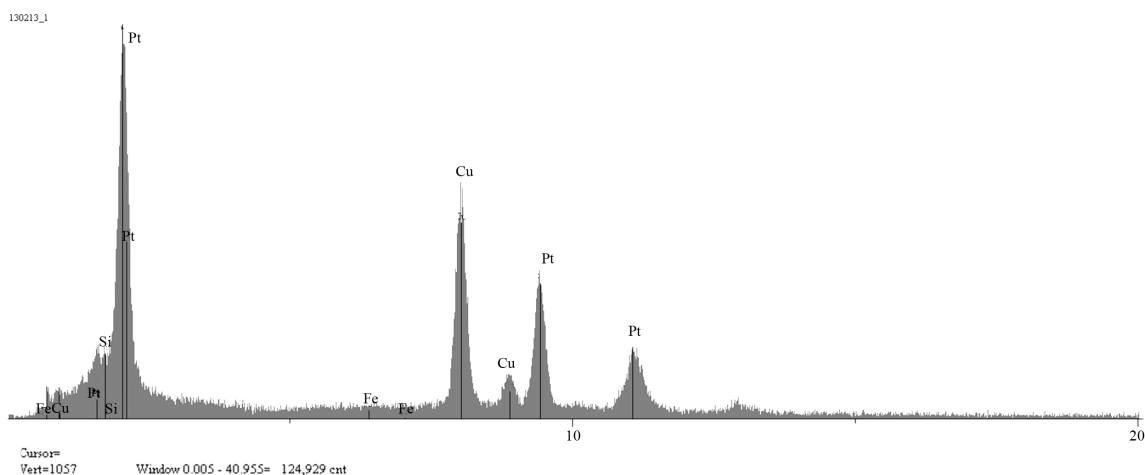


Рис. 5. EDX-спектр платиновых частиц в мембране

го катализатора внутри мембраны вносит значительный вклад в общую деградацию ячейки. Как результат, напряжение элемента при постоянной плотности тока имеет тенденцию к увеличению из-за снижения активности анода.

2.3. Истончение мембраны

Другая проблема, которая, как оказалось, может существенно повлиять на эффективность и срок службы электролизёра, известна как «истончение мембраны» [29]. Мембрана Nafion 115, используемая в стресс-тесте, также была проанализирована после 5500 ч. На рис. 6 представлено ТЕМ-изображение поперечного среза МЭБ после работы. Было установлено на нескольких образцах, что толщина мембраны снизилась после проведения эксперимента.

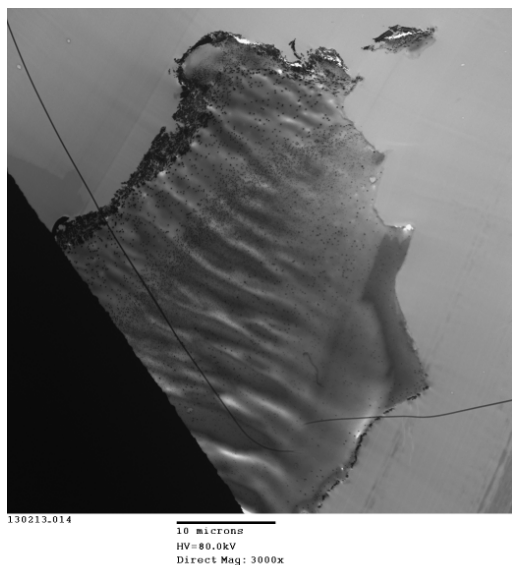


Рис. 6. ТЕМ-изображение поперечного среза МЭБ

Средние значения толщины мембраны, измеренные на разных стадиях испытания, сведены в таблице.

Толщина мембраны до и после испытаний на стабильность

Марка мембраны	Данные завода изготовителя, мкм	После отмывки, мкм	После 5500 ч работы, мкм	Снижение толщины, %
Nafion 115	127	140	90–100	20–35

Как показано в таблице, после отмывки мембраны её изначальная величина увеличилась на 13 мкм, что связано с её гидратацией. Подготовка была использована для очистки мембраны. Для этого её кипятили в азотной кислоте, после чего мембрану несколько раз отмывали в дистиллированной воде и помещали между листами фильтровальной бумаги для просушки. После стресс-теста в ячейке мембрана потеряла в среднем 20% (в некоторых местах до 35%) своей первоначальной толщины. Поскольку во время работы МЭБ плотно зажат между двумя пористыми коллекторами тока (как правило, используется давление около 50 кг/см²), предполагается, что контакт с каталитической поверхностью остаётся эффективным. В ходе эксперимента мембрана подвергается термоокислительной деструкции, и ионы фтора регистрируются в водереагенте. Для объяснения этого явления следует напомнить, что пероксид водорода (H₂O₂) является очень агрессивным химическим веществом в ТПТЭ. Обнаружить присутствие H₂O₂ внутри мембраны в конце теста затруднительно (регистрация в момент образования довольно сложна, а послеаварийный анализ в данном случае оказывается нецелесообразен, поскольку время эксперимента было ограничено 5500 ч). Также известно, что ионы металлов или металлические частицы, загрязняющие мембра-

ну, могут способствовать химическому разложению H_2O_2 и генерировать радикалы, которые, в свою очередь, могут химически разрушать перфторсульфокатионные мембраны [30]. Химически и электрохимически неактивные примеси внутри мембраны даже в очень малом количестве могут в значительной мере способствовать химической деградации мембраны и МЭБ. Некоторые из этих примесей могут изначально присутствовать внутри коммерчески доступных мембран, но большинство, конечно, попадает в мембрану во время работы электролизёра. Хотя это и является косвенным признаком нахождения пероксида водорода внутри мембраны, был проведён EDX-анализ, чтобы зафиксировать присутствие таких примесей внутри мембраны. На рис. 7 показана EDX-спектрограмма поперечного среза мембраны вдали от поверхности каталитических слоёв и слоя частиц платины.

Химический анализ показал, что мембрана содержит много загрязнений, преимущественно это ионы Si, K, Ca и другие ионы с меньшей концентрацией. Происхождение этих примесей объясняется их

попаданием в воду, используемую в электрохимическом процессе. В частности, наличие Si можно объяснить использованием кремнийсодержащих материалов (стекла, силиконовых трубок), используемых, в частности, для изготовления подпиточной ёмкости для воды. Поэтому предполагается, что наличие ионов Si, включённых в мембрану, обусловлено только испытательным стендом. Данные частицы включаются в протонно-проводящую мембрану за счёт ионообменной реакции с протонами. При необходимости данные процессы можно косвенно отслеживать измерением pH воды. Следует отметить, что элементы, которые могли поступать из нержавеющей стали (в основном Fe, Co, Ni и Cr), и титанового сплава, из которых сделаны патрубки и фитинги экспериментальной установки, а также сама испытательная ячейка, не были обнаружены в большой концентрации, вероятно, из-за относительно невысокой продолжительности эксперимента (5500 ч).

На рис. 8, 9 показаны SEM-изображения мембраны Nafion 115 после завершения эксперимента

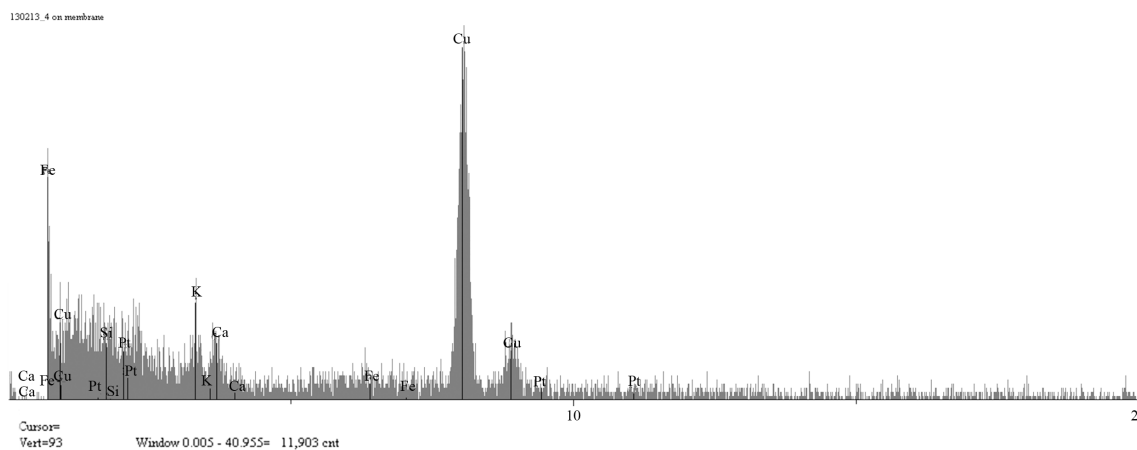


Рис. 7. EDX-спектр твёрдополимерной мембраны вдали от частиц платины

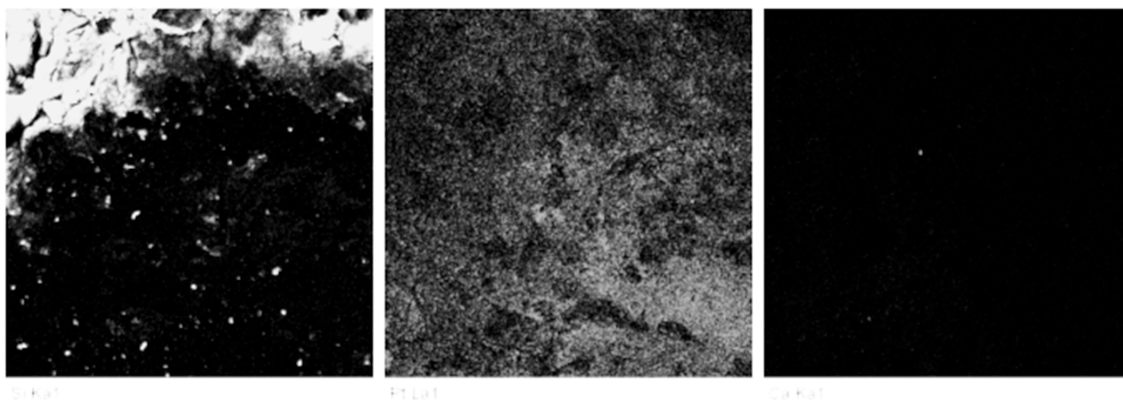


Рис. 8. Результаты EDX-анализа поверхности мембраны после завершения эксперимента. Si, Pt и Ca выделены светлым

и соответствующие результаты EDX-анализа. Карты поверхности представлены для Si, Pt и Ca.

На рис. 9 показано распределение платины на поверхности мембраны. Пустоты на снимке отражают локальные повреждения мембраны.

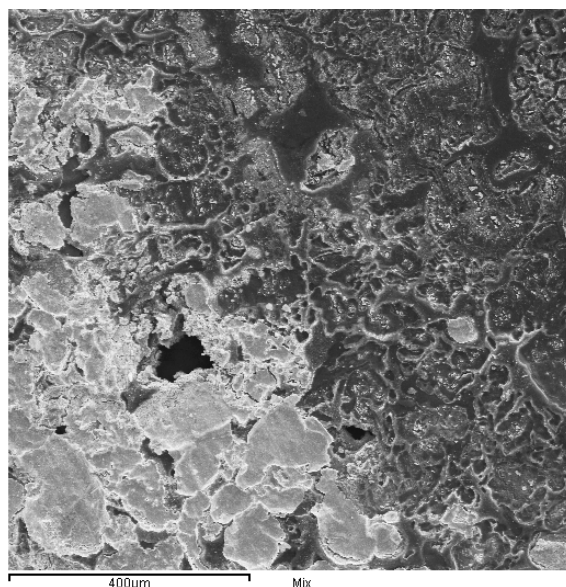


Рис. 9. SEM/EDX-анализ поверхности мембраны после завершения эксперимента. Платина выделена светлым

В результате истончения мембраны, возможно образование точек локального перегрева, что может увеличить кроссовер-эффект. Хотя это и не было измерено во время эксперимента, содержание водорода в газообразном кислороде и содержание кислорода в водороде имеют тенденцию к увеличению с течением времени. В результате химической деградации и истончения мембраны вероятность перфорации мембраны резко возрастает.

2.4. Деградация катодного электрокаталитического слоя

При проведении стресс-теста, включающего в себя в том числе периодическое отключение напряжения (см. рис. 2), для катодов на основе платинированного пористого титана используемые методы не показали каких-либо заметных изменений (рис. 10).

Для катодов на основе платинированных углеродных нановолокон было отмечено снижение объёмной концентрации волокон в каталитическом слое приблизительно на 10–15%. Возможной причиной является диффузия кислорода к катоду после отключения подачи напряжения на ячейку и окисление углеродных нановолокон как непосредственно самим кислородом, так и пероксидом водорода, образование которого в условиях отключения потенциала весьма вероятно. Косвенным подтверждением этого

предположения является тот факт, что для ячейки, работающей при постоянной аналогичной токовой нагрузке (без отключений напряжения), используемые методы не показали никаких изменений в составе и структуре катодного каталитического слоя на основе углеродных нановолокон за время эксперимента 280 ч.

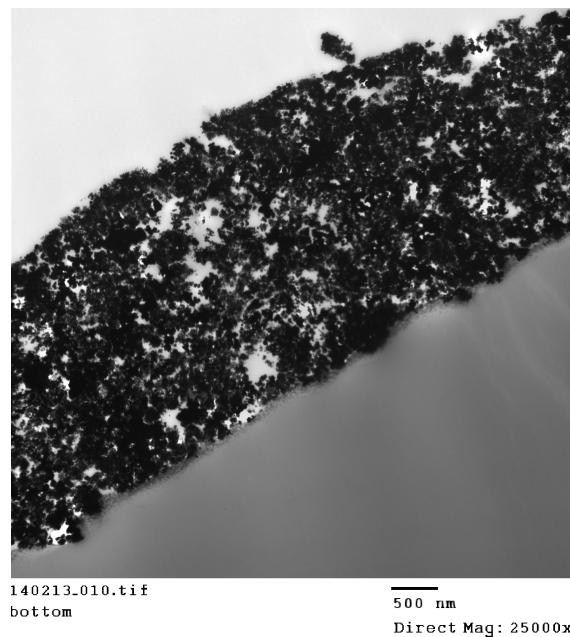


Рис. 10. Микрофотографии поперечного среза катодной области МЭБ на основе платинированного титана в конце эксперимента, полученные с использованием просвечивающего электронного микроскопа

ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выявления механизмов, приводящих к снижению характеристик и выходу из строя МЭБ электролизной ячейки с ТПЭ, были проведены его испытания на стабильность и ряд структурных исследований до и после испытаний. Испытание (стресс-тест) заключалось в последовательности гальваностатических циклов включения/выключения ячейки между 0 и 1 А/см² при 90 °С.

Во время испытания напряжение элемента постепенно возрастало, после чего последовало короткое замыкание. Послеаварийный анализ МЭБ позволил предположить, что увеличение напряжения ячейки было связано с потерей активности анодного платинового электрокаталитического слоя в результате его частичного растворения. После 5500 ч работы произошло короткое замыкание в ячейке, чему явно способствовало образование частиц платины в прианодном слое мембраны. Было обнаружено, что за время испытания толщина мембраны снизилась в среднем на 20% (в некоторых местах до 35%),

а чистота водорода снизилась от 99.98% до приблизительно 95% (после 5000 ч работы).

Следует отметить, что мембрана, подвергнутая сдавливанию в электролизной ячейке при аналогичных условиях, но без подачи разности потенциалов на электроды, приобретала неровный рельеф поверхности, соответствующий поверхности пористого коллектора тока. При этом локальное снижение толщины мембраны достигало 10–15% уже через 100 ч и в дальнейшем практически не менялось. Таким образом, при электролизе, наряду с механической деформацией мембраны, скорее всего, имели место процессы термоокислительной деструкции, аналогичные тем, которые происходят в ТПТЭ. Была обнаружена деструкция углеродных нановолокон в катодном слое при периодическом режиме работы

электролизёра, однако роль этого процесса в общей деградации МЭБ количественно оценить не представилось возможности.

Разработка импульсного физического метода получения наноструктурных электрокатализаторов и электрокаталитических покрытий, а также их ресурсные испытания выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №Е14-29-00111).

Создание и исследование электрокаталитических слоёв на основе углеродных нановолокон и мембранно-электродных блоков на их основе проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-29-04071 офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grigoriev S. A., Poremsky V. I., Fateev V. N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy // Intern. J. Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31, iss. 2. P. 171–175.
2. Borresen B., Hagen G., Tunold R. Hydrogen evolution on $Ru_xTi_{1-x}O_2$ in 0.5 M H_2SO_4 // Electrochim. Acta. 2002. Vol. 47, iss. 11. P. 1819–1827.
3. Grigoriev S. A., Poremskiy V. I., Korobtsev S. V., Fateev V. N., Aupretre F., Millet P. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 3, № 6. P. 2721–2728.
4. Grigoriev S. A., Millet P., Korobtsev S. V., Poremskiy V. I., Pepic M., Etievant C., Puyenchet C., Fateev V. N. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34, iss. 14. P. 5986–5991.
5. Siracusano S., Baglio V., Briguglio N., Brunaccini G., Di Blasi A., Stassi A. An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37, iss. 2. P. 1939–1946.
6. Marco B., Daniel G. Activation of Ruthenium Oxide, Iridium Oxide, and Mixed Ru_xIr_{1-x} Oxide Electrodes during Cathodic Polarization and Hydrogen Evolution // J. Electrochem. Society. 1997. Vol. 144, iss. 2. P. 573–581.
7. Rasten E., Hagen G., Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte // Electrochim. Acta. 2003. Vol. 48. P. 3945–3452.
8. Marshall A., Borresen B., Hagen G., Tsyppin M., Tunold R. Preparation and characterization of nanocrystalline $Ir_xSn_{1-x}O_2$ electrocatalytic powders // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 94. P. 226–232.
9. Ma H. C., Liu C. P., Liao J. H., Su Y., Xue X. Z., Wei X. Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. Vol. 247. P. 7–13.
10. Tavares A. C., Trasatti S. Ni+ RuO_2 co-deposited electrodes for hydrogen evolution // Electrochim. Acta. 2000. Vol. 45. P. 4195–4202.
11. Wan C. H., Lin M. T., Zhuang Q. H., Lin C. H. Preparation and performance of novel MEA with multi catalyst layer structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique // Surface and Coatings Technology. 2006. Vol. 201. P. 214–222.
12. Reshetenko T. V., Kim H. T., Krewer U., Kweon H. J. The effect of the anode loading and method of MEA fabrication on DMFC performance // Fuel Cells. 2007. Vol. 7. P. 238–245.
13. Wee J. H., Lee K. Y., Kim S. H. Fabrication methods for low-Pt loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems // J. Power Sources. 2007. Vol. 165. P. 667–677.
14. Kim H. S., Subramanian N. P., Popov B. N. Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition // J. Power Sources. 2004. Vol. 138. P. 14–24.
15. Barbir F. PEM fuel cells, theory and practice. New York: Elsevier Academic Press, 2005. 456 p.
16. Grubb Jr. W. T. Batteries with solid ion-exchange electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106. P. 275–279.
17. Millet P., Andolfatto F., Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer // Intern. J. Hydrogen Energy. 1996. Vol. 21. P. 87–93.
18. Zhang S., Yuan X., Wang H., Merida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells // Intern. J. Hydrogen Energy. 2009. Vol. 34. P. 388–404.
19. Yuan X.-Z., Zhang S., Ban S., Huang C., Wang H., Singara V., Fowler M., Schulze M., Haug A., Friedrich K. A., Hiesgen R. Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion® membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis // J. Power Sources. 2012. Vol. 205. P. 324–334.
20. Millet P., Pineri M., Rurand R. New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis // J. Applied Electrochem.. 1989. Vol. 19. P. 162–166.
21. Kotz E. R., Stucki S. Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode // J. Appl. Electrochem. 1987. Vol. 17. P. 1190–1197.
22. Abdel-Aal H. K., Husseina I. A. Parametric study for saline water pelectrolysis: part III — precipitate formation and recovery of magnesium salts // Intern. J. Hydrogen Energy. 1993. Vol. 18. P. 553–556.
23. Millet P., Ranjbari A., de Guglielmo F., Grigoriev S. A., Aupretre F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers // Intern. J. Hydrogen Energy. 2012. Vol. 37. P. 17478–17487.
24. Grigoriev S. A., Fedotov A. A., Martemianov S. A., Fateev V. N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals // Rus. J. Electrochem. 2014. Vol. 50, iss. 7. P. 638–646.
25. Grigoriev S. A., Mamat M. S., Dzhus K. A., Walker G. S., Millet P. Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water electrolysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2011. Vol. 36. P. 4143–4147.

26. Lee S., Bessarabov D., Vohra R. Degradation of a cathode catalyst layer in PEM MEAs subjected to automotivespecific test conditions // *Intern. J. Green Energy*. 2009. Vol. 6. P. 594–606.
27. Kundu S., Cimenti M., Lee S., Bessarabov D. Fingerprint of the automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in the proton-exchange membranes // *Membrane Technology*. 2009. Vol. 10. P. 7–10.
28. Berejnov V., Martin Z., West M., Kundu S., Bessarabov D., Stumper J., Susac D., Hitchcock A. P. Probing platinum degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells by synchrotron Xray microscopy // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. Vol. 14. P. 4835–4843.
29. Stucki S., Scherer G. G., Schlagowski S., Fischer E. PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants // *J. Appl. Electrochem.* 1998. Vol. 28. P. 1041–1049.
30. Liu H., Coms F. D., Zhang J., Gasteiger H. A., LaConti A. B. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York: Springer Science+Business Media, 2009. P. 84.
1. Grigoriev S. A., Poremsky V. I., Fateev V. N. Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2006, vol. 31, iss. 2, pp. 171–175.
2. Borresen B., Hagen G., Tunold R. Hydrogen evolution on $Ru_xTi_{1-x}O_2$ in 0.5 M H_2SO_4 . *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, iss. 11, pp. 1819–1827.
3. Grigoriev S. A., Poremskiy V. I., Korobtsev S. V., Fateev V. N., Aupretre F., Millet P. High-pressure PEM water electrolysis and corresponding safety issues. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 3, no 6, pp. 2721–2728.
4. Grigoriev S. A., Millet P., Korobtsev S. V., Poremskiy V. I., Pepic M., Etievant C., Puyenchet C., Fateev V. N. Hydrogen safety aspects related to high-pressure polymer electrolyte membrane water electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, iss. 14, pp. 5986–5991.
5. Siracusano S., Baglio V., Briguglio N., Brunaccini G., Di Blasi A., Stassi A. An electrochemical study of a PEM stack for water electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, iss. 2, pp. 1939–1946.
6. Marco B., Daniel G. Activation of Ruthenium Oxide, Iridium Oxide, and Mixed Ru_xIr_{1-x} Oxide Electrodes during Cathodic Polarization and Hydrogen Evolution. *J. Electrochem. Society*, 1997, vol. 144, iss. 2, pp. 573–581.
7. Rasten E., Hagen G., Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte. *Electrochim. Acta*, 2003, vol. 48, pp. 3945–3452.
8. Marshall A., Borresen B., Hagen G., Tsyppin M., Tunold R. Preparation and characterization of nanocrystalline $Ir_xSn_{1-x}O_2$ electrocatalytic powders. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, vol. 94, pp. 226–232.
9. Ma H. C., Liu C. P., Liao J. H., Su Y., Xue X. Z., Wei X. Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution. *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, vol. 247, pp. 7–13.
10. Tavares A. C., Trasatti S. Ni+ RuO_2 co-deposited electrodes for hydrogen evolution. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 4195–4202.
11. Wan C. H., Lin M. T., Zhuang Q. H., Lin C. H. Preparation and performance of novel MEA with multi catalyst layer structure for PEFC by magnetron sputter deposition technique. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, pp. 214–222.
12. Reshetenko T. V., Kim H. T., Krewer U., Kweon H. J. The effect of the anode loading and method of MEA fabrication on DMFC performance. *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, pp. 238–245.
13. Wee J. H., Lee K. Y., Kim S. H. Fabrication methods for low-Pt loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *J. Power Sources*, 2007, vol. 165, pp. 667–677.
14. Kim H. S., Subramanian N. P., Popov B. N. Preparation of PEM fuel cell electrodes using pulse electrodeposition. *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, pp. 14–24.
15. Barbir F. *PEM fuel cells, theory and practice*. New York, Elsevier Academic Press, 2005, 456 p.
16. Grubb Jr. W. T. Batteries with solid ion-exchange electrolytes. *J. Electrochem. Society*, 1959, vol. 106, pp. 275–279.
17. Millet P., Andolfatto F., Durand R. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1996, vol. 21, pp. 87–93.
18. Zhang S., Yuan X., Wang H., Merida W., Zhu H., Shen J., Wu S., Zhang J. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 388–404.
19. Yuan X.-Z., Zhang S., Ban S., Huang C., Wang H., Singara V., Fowler M., Schulze M., Haug A., Friedrich K. A., Hiesgen R. Degradation of a PEM fuel cell stack with Nafion[®] membranes of different thicknesses. Part II: Ex situ diagnosis. *J. Power Sources*, 2012, vol. 205, pp. 324–334.
20. Millet P., Pineri M., Rurand R. New solid polymer electrolyte composites for water electrolysis. *J. Applied Electrochem.*, 1989, vol. 19, pp. 162–166.
21. Kotz E. R., Stucki S. Ruthenium dioxide as a hydrogen-evolving cathode. *J. Applied Electrochem.*, 1987, vol. 17, pp. 1190–1197.
22. Abdel-Aal H. K., Husseina I. A. Parametric study for saline water pelectrolysis: part III — precipitate formation and recovery of magnesium salts. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 1993, vol. 18, pp. 553–556.
23. Millet P., Ranjbari A., de Guglielmo F., Grigoriev S. A., Aupretre F. Cell failure mechanisms in PEM water electrolyzers. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 17478–17487.
24. Grigoriev S. A., Fedotov A. A., Martemianov S. A., Fateev V. N. Synthesis of nanostructural electrocatalytic materials on various carbon substrates by ion plasma sputtering of platinum metals. *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, iss. 7, pp. 638–646.
25. Grigoriev S. A., Mamat M. S., Dzhus K. A., Walker G. S., Millet P. Platinum and palladium nano-particles supported by graphitic nano-fibers as catalysts for PEM water electrolysis. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 4143–4147.
26. Lee S., Bessarabov D., Vohra R. Degradation of a cathode catalyst layer in PEM MEAs subjected to automotivespecific test conditions. *Intern. J. Green Energy*, 2009, vol. 6, pp. 594–606.
27. Kundu S., Cimenti M., Lee S., Bessarabov D. Fingerprint of the automotive fuel cell cathode catalyst degradation: Pt band in the proton-exchange membranes. *Membrane Technology*, 2009, vol. 10, pp. 7–10.
28. Berejnov V., Martin Z., West M., Kundu S., Bessarabov D., Stumper J., Susac D., Hitchcock A. P. Probing platinum degradation in polymer electrolyte membrane fuel cells by synchrotron Xray microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, vol. 14, pp. 4835–4843.
29. Stucki S., Scherer G. G., Schlagowski S., Fischer E. PEM water electrolyzers: evidence for membrane failure in 100 kW demonstration plants. *J. Applied Electrochem.*, 1998, vol. 28, pp. 1041–1049.
30. Liu H., Coms F. D., Zhang J., Gasteiger H. A., LaConti A. B. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York: Springer Science+Business Media, 2009, pp. 84.

REFERENCES

Сведения об авторах

Григорьев Сергей Александрович – д-р техн. наук, начальник лаборатории, национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» / Центр физико-химических технологий. Служебный телефон: +7 499 196 94 44, e-mail: sergei_grigoriev@yahoo.com

Джусь Кирилл Андреевич – инженер-исследователь, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» / Центр физико-химических технологий. Служебный телефон: +7 499 196 72 40, e-mail: nsbikes@yandex.ru

Бессарабов Дмитрий Георгиевич – директор центра, Северо-Западный Университет / Южно-Африканский центр водородной инфраструктуры. Служебный телефон +27 18 299 13 66, e-mail: dmitri.bessarabov@nwu.ac.za

Маркелов Владимир Владимирович — канд. техн. наук, начальник лаборатории, национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». Служебный телефон: +74991969349, e-mail: vladimirmarkelov2013@yandex.ru

Фатеев Владимир Николаевич – д-р хим. наук, заместитель руководителя по научной работе, национальный исследовательский центр «Курчатовский институт». Служебный телефон: +74991969429, e-mail: Fateev_VN@nrcki.ru