МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Кафедра физической химии

КУРСОВАЯ РАБОТА

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Работу выполнил	Jukey 6.06.	<u>18</u> К.А. Таран
Факультет хими	и и высоких технологий	курс 3
Направление 20.03.01 Те	хносферная безопасность	
Научный руководитель,	M	
д-р хим. наук, проф	henenen 6.06.18	_ Н.А. Кононенко
	. /	
Нормоконтролер,	11.	
канд. хим. наук, доц	Nucy / 5.06.18	_ С.С. Мельников
	V	

Краснодар 2018

ΡΕΦΕΡΑΤ

Курсовая работа содержит 25 страниц, 10 рисунков, 17 литературных источников.

ПЕРФТОРИРОВАННАЯ СУЛЬФОКАТИОНИТОВАЯ МЕМБРАНА, МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНЫЙ ТОПЛИВНЫЙ ЭЛЕМЕНТ, ВОЛЬТАМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

Цель работы – измерение электрохимических характеристик мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента с ионообменными мембранами МФ-4СК/Pt.

Объектом исследования является перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК/Рt.

В качестве метода анализа было использовано снятие вольтамперных характеристик и спектров электрохимического импеданса. На основании полученных спектров были рассчитаны и соотнесены с литературными и опытными данными значения электропроводности протонообменной мембраны и тока обмена по водороду для исследуемого МЭБ.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Анализ литературных источников	5
1.1 Топливные элементы с протонообменной мембраной	5
1.2 Возможности метода электрохимического импеданса для исследов	ания
топливных элементов	8
2 Экспериментальная часть	11
2.1 Объекты исследования и их физико-химические характеристики	11
2.2 Методы исследования	11
2.2.1 Измерение вольтамперных характеристик МЭБ	12
2.2.2 Измерение импеданса МЭБ	13
3 Результаты и их обсуждение	15
3.1 Нагрузочные вольтамперные характеристики МЭБ	15
3.2 Спектры электрохимического импеданса	16
3.2.1 Измерение токов обмена по воздуху	16
3.2.2 Измерение токов обмена по водороду	17
3.2.3 Измерение токов обмена под нагрузкой	19
Заключение	23
Список использованных источников	24

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время особую актуальность приобрели вопросы, связанные с поиском экологически чистых источников энергии, ввиду малоэффективности и размеров потерь, сопровождающих процессы горения. В частности, особое внимание уделяется развитию водородной энергетики, основанной на использовании водорода как экологически чистого и экономически выгодного энергоносителя.

Основу устройств, базирующихся на применении водородного топлива, составляют разнообразные протонообменные мембраны. Их используют при создании топливных элементов – устройств, преобразующих энергию химических реакций, проходящих в топливе, в электрическую. Эффективность эксплуатации топливных элементов во многом определяется электрохимическими параметрами находящихся в них мембран.

При использовании мембран в водородной энергетике проявляются сложности: необходимость увлажнения и регулирования температуры, происходит химическое разрушение мембраны и т.д. В связи с этим предъявляется ряд требований, соответствие которым можно проверить лишь при воссоздании эксплуатационных условий во время анализа электрохимических характеристик протонообменного материала.

Среди существующих методов такого анализа можно выделить измерение вольтамперных характеристик и спектров электрохимического импеданса электромембранной системы. При этом появляется возможность не только оценить ионное сопротивление электролита, но и получить информацию о протекающих электрохимических реакциях.

Целью данной работы было измерение электрохимических характеристик мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента с ионообменными мембранами МФ-4СК.

1 Анализ литературных источников

Современные химические исследования всё больше базируются на решении проблем экологии. Вследствие антропогеновой деятельности окружающая среда значительно загрязняется, поэтому на первый план выходят такие проблемы как экологическая безопасность производств, обезвреживание отходов и т.д. Другая основная задача – поиск и создание новых источников энергии. Решение этих проблем во многом связано с применением мембранных материалов и твердых электролитов, которые обычно используют для очистки вод, изготовления газовых и жидкостных сенсоров, а также всевозможных электрохимических устройств.

Общей особенностью твердых электролитов является высокая ионная проводимость, благодаря которой их широко используют в электрохимии, в основном как тонкие пластины, применяемые при изготовлении топливных элементов. При их использовании в водородной энергетике проявляются сложности: необходимость увлажнения и регулирования температуры, происходит химическая разрушаемость мембраны и т.д. Исходя из этого определяется необходимость поиска новых твердых электролитов и мембран.

1.1 Топливные элементы с протонообменной мембраной

В настоящее время всё большее внимание уделяется созданию и усовершенствованию топливных элементов как высокотехнологичных преобразования устройств прямого химической энергии топлива В электрическую. Это напрямую связано с рядом преимуществ, которыми они обладают по сравнению со многими другими используемыми системами получения энергии. Обычно выделяют следующие достоинства топливных элементов:

- высокий КПД (до 90%);
- многообразие первичных видов топлива;

- практически полное отсутствие вредных выбросов в атмосферу;
- простота обслуживания;
- бесшумность;
- широкий интервал изменения мощности. [1]

Основу TЭ составляют единичные электрохимические ячейки, объединенные в батарею. Они состоят из электродов (анода и катода), разделяемых электролитом (рисунок 1). Эти элементы, собранные вместе представляют собой мембранно-электродный блок (МЭБ). МЭБ состоит из двух электродов: анода и катода, разделенных мембраной. На электродах, содержащих катализатор на основе платины, идут электрохимические реакции: окисления подаваемого топлива (анод) И восстановления поступающего с воздухом кислорода (катод). В качестве топлива может выступать водород, a также метанол, муравьиная кислота И т.п. Пространственный перенос образующихся на аноде и поглощаемых на катоде в ходе полуреакций положительных зарядов — протонов — осуществляется через мембрану. Равный по величине тока перенос отрицательных зарядов электронов — идет через внешнюю цепь, в которую включена полезная нагрузка. ЭДС элемента определяется изменением свободной энергии в химической реакции окисления водорода до воды, отнесенным к величине участвующего в такой полной реакции переносимого в пространстве заряда (положительного или отрицательного).



Рисунок 1 – Структура мембранно-электродного блока ТЭ с полимерной мембраной [2]

Основными токообразующими реакциями в топливных элементах являются катодное восстановление кислорода [3]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \tag{1}$$

и анодное окисление водорода:

$$2H_2 - 4e^- \rightarrow 4H^+ \tag{2}$$

Для эффективного применения топливных элементов с твердополимерным электролитом (протонообменной мембраной) необходимо соблюдать все требования, налагаемые как на мембрану, так и на электроды. Так мембрана должна иметь высокую протонную проводимость и значительную механическую прочность для возможности напрессовывания к ней электродов и отсутствия деформации при повышенном давлении реагентов.

Идеальный электрод должен обеспечивать транспорт частиц, ионов и электронов, а значит быть пористым, обладать электронной и ионной проводимостью и иметь большую площадь поверхности.

В связи с этим применяют композитные электроды, в которых одним из компонентов является электрокатализатор. Наиболее активными являются катализаторы на основе Pt и ее сплавов. Для ускорения процесса рабочую температуру ТЭ повышают с 80-100°C до 90-130°C. Чтобы избежать снижения эффективности работы катализатора за счет отравления поверхности Pt промежуточными продуктами процессов окисления (CO), применяют сплавы Pt с другими металлами (Pt-Ru, Pt-Ru-Re и др.), которые повышают стойкость анода к отравлению.

Еще одной проблемой использования платины и ее сплавов является высокая стоимость и ограниченность природных запасов. Наиболее перспективным способом сохранения каталитической активности

электрокатализатора при минимальном использовании дорогостоящего металла является нанесение наноразмерных частиц платины на различные углеродные носители, способные обеспечить высокую удельную поверхность платины и устойчивую дисперсность ее частиц.

Таким образом, жесткие требования выдвигаются к свойствам каждого компонента ТЭ. Материалы для ТЭ должны быть химически совместимыми и инертными по отношению друг к другу в течение как можно большего времени, а также должны обладать достаточно низкой себестоимостью и легкостью их производства. [4 – 6]

1.2 Возможности метода электрохимического импеданса для исследования топливных элементов

В настоящее время метод импедансной спектроскопии (спектроскопия электрохимического импеданса, СЭИ) приобрел особенное значение в области исследований электрохимических процессов. Ввиду своей доступности, а также высокоразвитого технического и программного обеспечения импедансная спектроскопия применяется в качестве рабочего инструмента для получения уникальной информации как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней.

При исследовании материалов техника импеданса используется в основном для определения величины ионной проводимости. Для таких измерений достаточен средний частотный диапазон. С другой стороны, измерения частотного отклика в широком спектре значений позволяют получить гораздо более полную информацию о процессах переноса. Большой интерес представляет возможность получения информации о состоянии активного электрода, например, для топливных элементов это позволяет судить о величине эффективной поверхности катализатора. Поэтому развитие метода импедансной спектроскопии сегодня особенно актуально.

B спектроскопии основе метода импеданса лежит анализ электрического отклика системы (исследуемого материала) на приложенное к системе электрическое поле, которое вызывает перенос носителей заряда. Важным является то, что приложенное электрическое поле является некоторой определенной функцией времени (например, гармонической). Электрический будет обусловлен суперпозицией отклик системы микроскопических процессов переноса заряда, приводящих в процессе измерений к измеряемому макроскопическому отклику материала (протекающий через систему ток) на приложенную разность потенциалов. Процессы переноса зарядов включают в себя транспорт электронов или ионов через объем проводников, перенос зарядов через границы раздела, процессы заряжения границ раздела и т.д. Кроме того, должны приниматься во внимание электрохимические реакции на границах раздела или в объеме. При этом поток заряженных частиц (ток) зависит от омического сопротивления объемных частей проводников, от сопротивления (в общем случае неомического) границ раздела и скорости перезаряжения на границах участков с разным типом носителей зарядов (например, электрод-электролит). Спектроскопия импеданса как раз и позволяет выделить элементарные процессы токопереноса в отличие, например, от измерений на постоянном токе, когда как правило измеряется суммарный ток И рассчитывается усредненная ПО всему образцу проводимость. Поэтому в первую очередь спектроскопия импеданса применяется для исследования процессов переноса заряда в сложных системах, особенно гетерогенных материалов. Параметры, получаемые из спектров импеданса, обычно делятся на две категории: те, что принадлежат материалу, такие как проводимость, диэлектрическая проницаемость, подвижность зарядов, равновесные концентрации заряженных частиц и объемные скорости генерации – рекомбинации зарядов; а также те, которые характеризуют границы раздела – скорость абсорбции, емкость интерфейса, коэффициенты диффузии. [7]

Возвращаясь к применению СЭИ для изучения ТЭ, нельзя не отметить использование метода для исследования проводящих свойств ионообменных мембран, таких как активное сопротивление мембранных материалов R_m , ток обмена i_0 электрохимической реакции, емкость двойного электрического слоя. На основании полученных данных может быть рассчитана удельная электропроводность K_m по формуле [11]:

$$Km = \frac{l}{S} * \frac{1}{Rm} \tag{3}$$

где *R_m* – активное сопротивление ионообменной мембраны;

l, *S* – толщина и площадь образца.

2 Экспериментальная часть

2.1 Объекты исследования и их физико-химические характеристики

Для проведения исследования использовалась перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК/Рt.

На поверхности образца проводилось предварительное осаждение платины, которое проводили в течение 1 часа в двухкамерной ячейке путем встречной диффузии растворов H₂PtCl₆ и NaBH₄ через мембрану. Раствор H₂PtCl₆ готовили с использованием водно-органического раствора: этиленгликоля и воды в соотношении 1:1 по объему¹.

2.2 Методы исследования

Измерения, проводимые в ходе работы, были осуществлены при помощи программного обеспечения NOVA Autolab, которое позволяет получить графическое описание электрохимических процессов, протекающих в МЭБ.

Для изготовления мембранно-электродного блока (МЭБ) использовали углеродную гидрофобизованную бумагу Toray (толщина 280 мкм), катализатор E-TEK C1-40 на саже Vulkan XC-72 (40% Pt), и 10% водную дисперсию Nafion, загрузка электродов Pt составляла 0,4 мг/см². Измерение мощностных характеристик МЭБ водородно-воздушного топливного элемента с мембранами проводили при температуре 25°C. Скорость подачи газов составляла 20 и 300 л/ч для водорода и воздуха соответственно.

¹ Образец получен Поповой Д.С. в рамках магистерской работы.

2.2.1 Измерение вольтамперных характеристик МЭБ

Методика используется для регистрации стационарных нагрузочных ВАХ топливного элемента. Перед началом измерений газовые потоки и температура ячейки устанавливаются до постоянной величины в течение не менее 30 минут.

В управляющей программе NOVA устанавливается потенциостатический режим в диапазоне напряжений от 0,050 В до 0,950 В с шагом 50мВ и временем выхода на стационарный режим 600 с.

К измерительной ячейке подключаются электроды потенциостата. Через газопроводную систему на один электрод топливного элемента подается воздух, а на другой – водород. Для подготовки мембраны проводится увлажнение газов в течение 10 минут.

В течение 20 минут проводится регистрация ЭДС топливного элемента при помощи потенциостата. Регистрируется зависимость тока от времени для достижения стационарного тока со скоростью регистрации данных 1 точка в секунду. По полученным данным строится нагрузочная ВАХ и мощностная зависимость для всех стационарных напряжений и токов. На рисунке 2 представлены типичные зависимости, построенные по описанной методике.



Рисунок 2 – Типичная вольтамперная и мощностная зависимость МЭБ

При анализе полученных графических данных было обнаружено, что удельная мощность МЭБ возрастает с увеличением числа измерений из-за набухания мембраны и уменьшения её сопротивления, а затем стабилизируется к 12-13 измерению:



Рисунок 3 – График зависимости мощности МЭБ от количества измерений п

2.2.2 Измерение импеданса МЭБ

Метод электрохимического импеданса основан на измерении отклика электрохимической системы при воздействии на нее переменным током заданной частоты. В рамках выполняемой работы метод позволяет оценить протонную проводимость мембраны. Для проведения измерений устанавливается амплитуда переменного сигнала, равная 10 мВ.

а) Условия измерения спектров импеданса под нагрузкой:

К измерительной ячейке подключаются газопроводящие шланги, электроды импедансметра подключаются попарно к электродам ячейки, т.е., как и при измерении ВАХ, в ячейку будут поступать и водород, и воздух. Скорость подачи воздуха 300 л/ч, скорость подачи водорода 20 л/ч,

температура блока 25 °C. В течение 10 минут проходит аналогичная подготовка мембраны увлажненными газами.

В управляющей программе NOVA задается стартовая частота (100 кГц), конечная частота (1 Гц), количество точек (50), амплитуда переменного сигнала (10 мВ) и диапазон тока (1 А). Точки регистрируются с интервалом в 1-3 с. Производится регистрация спектров импеданса.

б) Условия измерения спектров импеданса по водороду

При помощи газопроводящей трубки система замыкается так, что по ней циркулирует только водород. Скорость подачи газа 20 л/ч, температура блока 25°С. Стартовая частота 100 кГц, конечная – 0,1 Гц. Амплитуда, диапазон тока, количество точек и интервал их регистрации соответствуют предыдущему режиму измерений. Производится регистрация спектров импеданса.

в) Условия измерения спектров импеданса по воздуху

В этом случае по замкнутой системе циркулирует только воздух со скоростью 300 л/ч. Стартовая частота 50 кГц, конечная – 1 кГц. Остальные значения характеристик системы, а также способ регистрации измерений остаются неизменными.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Нагрузочные вольтамперные характеристики МЭБ

На рисунке 4 представлены полученные вольтамперные и мощностные зависимости МЭБ исследуемого образца МФ-4СК/Рt и исходной мембраны МФ-4СК²



Рисунок 4 – Вольтамперная и мощностная зависимость исследуемого МЭБ с мембраной МФ-4СК (а) и МФ-4СК/Рt (б)

² Данные для мембраны МФ-4СК получены Чутьевым Д.В.

После проведения 13 измерений удалось выйти на постоянное значение мощности для МЭБ с мембраной МФ-4СК/Рt, которое составило *W_{max}*=66,9 мВт/см². Видно, что для мембраны, модифицированной платиной, удельная мощность МЭБ на 30% выше, чем для исходной.

3.2 Спектры электрохимического импеданса

3.2.1 Измерение токов обмена по воздуху

На рисунке 5 представлен спектр импеданса МЭБ при продувке воздухом. Отсечка на оси действительных сопротивлений соответствует омическому сопротивлению полимерного электролита, которое составляет 0,144 Ом.



Рисунок 5 – Спектр импеданса, мембраны МФ-4СК/Рt в МЭБ при продувке воздухом в ТЭ

Результатом оценки сопротивления мембраны по действительной части импеданса является рассчитанное по формуле (3) значение удельной электропроводности K_m , составившее 2,57 См/м при l = 0,185 мм , S = 5 см². Данное значение согласуется с литературными данными, представленными в работе [13], в которой проводимость перфторированной мембраны МФ-4СК в протонной форме в отмытом состоянии составила 2,43 См/м.

3.2.2 Измерение токов обмена по водороду

На рисунке 6 представлен спектр импеданса МЭБ при продувке водородом. Полученный спектр имеет форму, типичную для протекания фарадеевского процесса. Фарадеевскими считаются процессы пересечения электронами границы раздела электрод – раствор, подчиняющиеся закону Фарадея [12].





Низкочастотная отсечка на ось действительных сопротивлений имеет значение 0,126 Ом, высокочастотная отсечка имеет значение 0,118 Ом и соответствует сопротивлению мембраны.

Кинетическая характеристика стадии переноса электрона, указывающая на степень обратимости электрохимической реакции – плотность тока обмена *i*⁰ – рассчитывается из формулы [9]:

$$R_f = \frac{RT}{nFi^0} \tag{4}$$

где R_f – фарадеевское сопротивление;

R – универсальная газовая постоянная;

T – температура;

n – число электронов;

F – число Фарадея;

 i^0 – плотность тока обмена.

При T = 298 К, $R_f = 0,008$ Ом величина плотности тока обмена i^0 составила 0,160 А/см². В то же время аналогичная величина для МЭБ с исходной мембраной составила 0,142 А/см². Таким образом показано участие платиновой дисперсии, иммобилизованной на поверхности перфторированной мембраны в реакции окисления водорода.

3.2.3 Измерение токов обмена под нагрузкой

Проводилось снятие спектров импеданса при внешней потенциостатической нагрузке в диапазоне частот 1-100 кГц. На рисунках 7 и 8 представлена совокупность кривых для различных приложенных напряжений.





различных поляризующих напряжениях



Рисунок 8 – Спектр импеданса МЭБ с мембраной МФ-4СК/Pt, снятый при различных поляризующих напряжениях (увеличение)

Процессы, протекающие в исследуемой системе, были описаны эквивалентной схемой, изображенной на рисунке 9. Схема состоит из сопротивления мембраны R_{M} , импеданса границы: R_{2p} , C_{2p} и W_{2p} , и цепи, соответствующей протеканию фарадеевского процесса в системе R_{f} , $C_{\partial.c.}$ [14]



Рисунок 9 – Эквивалентная схема ячейки МЭБ ТЭ: R_{M} сопротивление мембраны, электродов и электропроводов; R_{cp} – сопротивление границы электрод-электролит; C_{cp} – распределенная ёмкость границы электрод-электролит; W_{cp} – распределенный диффузионный импеданс границы пористого электрода с электролитом; R_{f} – фарадеевское сопротивление водородного или кислородного процесса; $C_{o.c.}$ – ёмкость двойного электрического слоя

При помощи управляющей программы ZView для данной эквивалентной схемы (рисунок 9) на основании данных, полученных при снятии спектра импеданса под нагрузкой рассчитываются значения R_f для различных нагрузочных напряжений. На основании полученных данных строится график зависимости фарадеевского сопротивления от приложенного напряжения, представленный на рисунке 10.



Рисунок 10 – График зависимости фарадеевского сопротивления *R_f* от приложенного напряжения U для МЭБ с мембранами МФ-4CK (а) и МФ-4CK/Pt (б)

Видно, что для МЭБ с мембраной МФ-4СК/Рt зависимость имеет двухступенчатый (рис. 10б). Правая характер ветвь соответствует активационному перенапряжению электрохимической реакции и описывается тафелевской зависимостью, левая соответствует диффузионным a ограничениям транспорта кислорода к каталитическим центрам. Для исходной мембраны аналогичная зависимость имеет монотонно возрастающий характер типичный для тафелевской зависимости, при этом сопротивление электрохимической реакции при равной поляризации существенно выше. Данное наблюдение также подтверждает каталитическую активность платины, расположенной на поверхности перфторированной мембраны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам работы были выполнены измерения электрохимических характеристик МЭБ для образца перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК, модифицированной платиновой дисперсией, для определения максимального значения мощностной характеристики. Полученное значение максимальной удельной мощности топливного элемента составило 66,9 мВт/см², которое на 30 % выше, чем для МЭБ с исходной мембраной.

Были проанализированы спектры импедансной спектроскопии под нагрузкой, при продувке водородом и при продувке воздухом. На основании полученных спектров были рассчитаны и соотнесены с литературными и электропроводности опытными данными значения протонообменной мембраны и тока обмена по водороду для исследуемого МЭБ. Обнаружен ступенчатый электрохимической характер зависимости сопротивления восстановления поляризации, связанный реакции кислорода OT С диффузионными ограничениями транспорта кислорода к каталитическим платиновой центрам, создаваемыми дисперсией на поверхности перфторированной мембраны.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Добровольский, Ю. А. Нанокомпозитные полимерные протонообменные мембраны для топливных элементов / Ю. А. Добровольский // Мембраны и мембранные технологии / сб. науч. тр. / под ред. А. В. Ярославцева. – М.: Научный мир. 2013. – С. 510 – 534.

Галлямов, М. О. Топливные элементы с полимерной мембраной:
 Материалы к курсу по основам топливных элементов / М. О. Галлямов, А. Р.
 Хохлов. – М.: Физический факультет МГУ. 2014. – 72 с.

3 Дюсембекова, А. А. Нанокомпозитные протонообменные мембраны для топливных элементов / А. А. Дюсембекова, В. В. Сохорева // Тезисы IV российской молодежной научной школы-конференции «Энергетика, электромеханика и энергоэффективные технологии глазами молодежи». – 2016. – С. 259-263.

4 Коровин, Н. В. Электрохимическая энергетика / Н. В. Коровин – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 264 с.

5 Кестинг, Р. Е. Синтетические полимерные мембраны / Р. Е. Кестинг – М.: Химия, 1991. – 336 с.

6 Тимонов, А. М. Твёрдые полимерные электролиты / А. М. Тимонов // Соросовский образовательный Журнал. – 2000. – Т. 6, №8. – С. 69-75.

7 Емельянова, Ю. В. Импедансная спектроскопия: теория и применение / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова: учеб. пособие / под общ. ред. Е. С. Буяновой; М-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд- во Урал. ун-та. 2017. – 156 с.

8 Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications // Ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2005. – 595 p.

9 Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г.
А. Цирлина. – М.: Химия, Колос С. 2006. – 672 с.

10 Стойнов, З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. С. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 338 с.

11 Березина, Н. П. Методы исследования и характеризация синтетических полимерных мембран / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко // Мембраны и мембранные технологии: сб. науч. тр. / под ред. А. В. Ярославцева. – М.: Научный мир. 2013. – С. 402 – 455.

12 Бонд, А. М. Полярографические методы в аналитической химии: Пер. с англ. / Под ред. С. И, Жданова. – М.; Химия, 1983 – С. 56.

13 Фалина, И. В. Диффузия растворов в процессе матричного синтеза композитных мембран МФ-4СК – полианилин и транспортные свойства полученных материалов / И. В. Фалина, Н. П. Березина // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. – 2010. – Т. 52, № 4. – С. 715–723.

14 Астафьев, Е. А. Поведение мембранно-электродных блоков полимерных топливных элементов: электрохимические методы исследования каталитической активности и коррозионной устойчивости электродов / Е. А. Астафьев, Ю. А. Добровольский // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – Т. 56, № 12. – С. 72–77.

15 Gerasimova, E. V. Electrocatalytic properties of the nanostructured electrodes and membranes in hydrogen-air fuel cells / E. V. Gerasimova, E. Yu. Safronova, A. A. Volodin, A. E. Ukshe, Yu. A. Dobrovolsky, A. B. Yaroslavtsev // Catalysis Today. – 2012. – Vol. 193. – P. 81–86.

16 Нечитайлов, А. А. Возможности метода динамических разрядных кривых при исследовании топливных элементов для воздушно-водородного источника тока / А. А. Нечитайлов, Н. В. Глебова, А. А. Томасов, Н. К. Зеленина // Научное приборостроение. – 2013. – Т. 23, № 4. – С. 54–62.

17 Добровольский, Ю. А. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лафитт, Н. М. Беломоина, А. Л. Русанов, Д. Ю. Лихачев // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 515-527.