

*На правах рукописи*



**Тицкая Екатерина Витальевна**

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРФТОРПОЛИМЕРОВ В  
СОСТАВЕ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С  
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ PtCu/C КАТАЛИЗАТОРАМИ**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар – 2024

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель: **Фалина Ирина Владимировна**  
доктор химических наук, доцент

Официальные  
оппоненты: **Сафронова Екатерина Юрьевна**  
доктор химических наук, старший научный  
сотрудник лаборатории ионики функциональных  
материалов ФГБУН Института общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

**Новомлинский Иван Николаевич**  
кандидат химических наук, доцент кафедры  
электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный  
университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Воронежский государственный  
университет», г. Воронеж

Защита диссертации состоится «20» декабря 2024 г. В 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Разработка и совершенствование альтернативных источников электрической энергии, в том числе водородно-воздушных топливных элементов с полимерным электролитом, является важной задачей современной энергетики, актуальность которой обусловлена возрастанием энергетических потребностей населения, истощением невозобновляемых энергетических ресурсов, а также загрязнением атмосферы продуктами сгорания углеводородов.

Коммерциализация этих устройств затруднена из-за дороговизны компонентов мембранно-электродного блока (МЭБ), главным образом платиновых катализаторов, которые обладают наилучшими свойствами в реакции электровосстановления кислорода. Для решения данной проблемы в настоящий момент активно ведутся работы в области создания биметаллических наноматериалов на основе платины и d-металлов. Такие катализаторы обладают рядом преимуществ, таких как более низкая стоимость, более развитая поверхность и более высокая стабильность. В настоящее время для получения биметаллических катализаторов используют никель, кобальт, железо и медь. В работах Тарасевича М.Р., Гутермана В.Е., Strasser P., Li H. и Wang H. описаны методы синтеза биметаллических катализаторов различного состава, а также методы исследования их структуры и свойств методом вращающегося дискового электрода. В условиях функционирования топливных элементов (ТЭ), содержащих биметаллические катализаторы, протекают процессы селективного растворения легирующего компонента, и встает вопрос о долговечности ТЭ, в качестве основной причины снижения которой как правило рассматривается снижение протонной проводимости мембраны, однако образующиеся при работе ТЭ ионы d-металлов могут оказывать негативное воздействие также на свойства других компонентов МЭБ. Следует отметить малое количество исследований, посвященных тестированию биметаллических катализаторов в топливном элементе несмотря на то, что результаты испытаний катализаторов на вращающемся дисковом электроде и в ТЭ коррелируют слабо.

### **Степень разработанности темы исследования.**

Долговечность работы водородно-воздушного топливного элемента главным образом определяется свойствами полимерной протонпроводящей мембраны, которые могут ухудшаться в процессе ее эксплуатации в составе МЭБ. В настоящее время в литературе рассматривается несколько причин деградации мембраны. Одна из них, разрушение полимерных цепей пероксосоединениями, образующимися в реакции электровосстановления кислорода по двухэлектронному механизму, в следствие чего происходит уменьшение толщины и обменной ёмкости полимера. Возможно загрязнение протонообменной мембраны посторонними катионами, которые попадают в топливный элемент с потоком воздуха или топлива, образуются за счет

частичного окисления конструктивных элементов МЭБ. Некоторыми авторами отмечается возможность загрязнения мембран наночастицами таких элементов как Pt, Ir, Ti, Fe, Ni, катионы которых образуются в процессе окисления частей МЭБ, мигрируют внутрь мембраны и восстанавливаются водородом, попадающим в мембрану по механизму кроссовера, например, формирование так называемой «платиновой полосы».

Также в качестве источника посторонних катионов могут выступать катализаторы на основе сплавов платины с d-элементами, легирование которыми интенсивно проводится в последнее время с целью повышения удельной активности в токообразующих реакциях и снижения стоимости электрокатализаторов. В качестве легирующих элементов, как правило, используют никель, железо, хром и кобальт, в то же время катализаторы на основе платины и меди с различной структурой в последнее время показали свою перспективность ввиду более высокой активности в реакции восстановления кислорода и наименьшего изменения содержания легирующего компонента в процессе стресс-тестирования. Растворение легирующего металла из биметаллического катализатора приводит к появлению негативных факторов, снижающих электрохимические характеристики топливного элемента. M. Sulek и соавторы говорят о процессе отравления полимерных компонентов МЭБ катионами d-металлов в следствие уменьшения протонной проводимости, делая акцент на преимущественном вкладе в снижение характеристик ТЭ деградации тонкой пленки полимера в каталитическом слое. В работе Н. Wang описана проблема транспорта кислорода в присутствии катионов никеля, которые затрудняют его диффузию к каталитическим центрам, на которых протекает реакция восстановления кислорода.

Снизить селективное растворение d-элементов из платиносодержащих катализаторов можно путем формирования наночастиц со структурой типа «оболочка-ядро» или посредством предобработки наночастиц со структурой «сплав» с целью удаления поверхностных «слабо связанных» атомов легирующего компонента.

Поэтому в области водородно-воздушных топливных элементов в настоящее время актуальны несколько направлений: разработка новых протонпроводящих мембран, а также высоко эффективных и дешёвых электрокатализаторов. Для этого необходимы комплексные исследования, позволяющие сформулировать принципы создания водородных топливных элементов с новыми катализаторами, перспективных для коммерческого использования.

**Целью работы** являлось изучение электрохимических и сорбционных свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими платиномедными катализаторами.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение проводящих и сорбционных свойств мембраны МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода. Расчет константы ионообменного равновесия и чисел переноса катионов меди и водорода в мембране в МЭБ с биметаллическими PtCu/C катализаторами на основании данных по электропроводности мембран.

2. Исследование нагрузочных вольтамперных характеристик мембранно-электродного блока с PtCu/C катализаторами до и после удаления с их поверхности атомов слабо связанной меди.

3. Исследование влияния меди в составе биметаллических PtCu/C катализаторов на величину омических, кинетических и диффузионных вкладов в импеданс мембранно-электродного блока.

4. Изучение электропроводности и степени насыщения катионами меди мембран после их работы в качестве полимерного электролита в составе мембранно-электродных блоков с биметаллическими катализаторами различного состава.

#### **Научная новизна основных результатов:**

Впервые выполнено комплексное исследование процессов отравления полимерных компонентов МЭБ катионами меди при использовании биметаллических платиномедных катализаторов. Предложен метод оценки степени насыщения мембраны катионами меди и водорода на основании линейной зависимости электропроводности мембраны от доли катионов меди. Оценены вклады кинетических, омических и диффузионных потерь при работе МЭБ с биметаллическими платиномедными катализаторами различного состава на основании анализа спектров электрохимического импеданса, измеренных до, после и во время ресурсных испытаний МЭБ. Показано, что основной причиной снижения электрохимических характеристик МЭБ с биметаллическим катализатором является отравление катионами меди перфторполимера в составе каталитических чернил, что вызывает снижение эффективности катодной реакции. Выявлено, что использование кислотно обработанных платиномедных катализаторов в МЭБ водородного топливного элемента не приводит к значимому отравлению мембраны катионами меди. Также новизна работы заключается в изучении ионного состава мембраны после ее работы в МЭБ с биметаллическими PtCu/C катализаторами различного состава.

#### **Теоретическая и практическая значимость результатов работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о влиянии катионов меди в составе биметаллического платиномедного катализатора на полимерные компоненты МЭБ водородно-воздушного топливного элемента, выявлении связи между составом платиносодержащих электрокатализаторов и основными вкладами электрохимических потерь при работе ТЭ.

На основании кондуктометрических измерений рассчитаны значения константы ионообменного равновесия в системе перфторированная

сульфокатионитовая мембрана – раствор сульфата меди и серной кислоты, а также числа переноса ионов меди и водорода в мембране в гетероанионной форме.

Практическая значимость результатов работы связана с обнаружением определяющего влияния катионов меди в составе катализатора на каталитический слой МЭБ. Оценка эффективности работы МЭБ с биметаллическими платинородными электрокатализаторами в процессе ресурсных испытаний позволила выявить составы катализаторов с пониженным содержанием платины, перспективные для использования в водородно-воздушных топливных элементах.

#### **Методология и методы диссертационного исследования.**

Методология исследования заключается в комплексном изучении физико-химических свойств перфторированной сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода, в составе МЭБ с биметаллическими платинородными катализаторами, а также после ее тестирования в топливном элементе. В соответствии с целью и задачами научно-исследовательской работы применены следующие методы исследования: электрохимическая импедансная спектроскопия, циклическая и линейная вольтамперометрия, мембранная кондуктометрия, сканирующая электронная микроскопия, фотоэлектроколориметрия, ионная хроматография.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Числа переноса противоионов меди и водорода в мембране в условиях работы МЭБ водородно-воздушного топливного элемента могут быть рассчитаны на основании концентрационных зависимостей ее удельной электропроводности в индивидуальных и смешанных растворах электролитов.

2. Увеличение содержания меди в биметаллических платинородных катализаторах приводит к снижению удельной мощности МЭБ, однако после их обработки кислотой электрохимические характеристики топливного элемента такие же, как с коммерческим Pt/C катализатором.

3. В процессе ресурсных испытаний и при увеличении содержания меди в составе биметаллического PtCu/C катализатора возрастают главным образом кинетический и диффузионный вклады в импеданс МЭБ, а омическое сопротивление изменяется незначительно.

4. При использовании PtCu/C катализаторов максимальная степень насыщения полимерной мембраны катионами меди не превышает 0,15, при этом число переноса протонов в мембране составляет 0,95, что не оказывает существенного влияния на характеристики МЭБ.

5. Основной причиной снижения электрохимических характеристик МЭБ с биметаллическим катализатором является отравление катионами меди перфторполимера в составе каталитического слоя, что вызывает снижение эффективности реакции восстановления кислорода.

**Степень достоверности полученных результатов** подтверждается использованием современных методов исследования: электрохимическая импедансная спектроскопия, циклическая и линейная вольтамперометрия,

мембранная кондуктометрия, сканирующая электронная микроскопия, ионная хроматография. Полученные в работе результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях, обсуждались на научных конференциях различного уровня и не противоречат независимым литературным данным.

**Личный вклад автора.** Соискателем проведен обширный анализ литературных источников по теме работы, изучены транспортные свойства мембраны МФ-4СК в смешанных растворах, содержащих катионы меди и водорода. Измерены электрохимические характеристики МЭБ с образцами платино-медных катализаторов различного состава. Проведен широкий ряд экспериментов по изучению характеристик мембран после их работы в качестве полимерного электролита, а также по изучению химической стойкости мембран МФ-4СК в окислительной среде. Формулировка цели и задач работы, основных положений и выводов, а также интерпретация полученных результатов диссертационного исследования выполнены совместно с научным руководителем. Подготовка статей выполнена в соавторстве.

**Публикации и апробация результатов работы.** По теме диссертационного исследования опубликовано 13 работ, включая 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, 9 тезисов в сборниках докладов международных и всероссийских конференций. Результаты работы представлены на международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи, Россия, 2021-2024), международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела (г. Черноголовка, Россия, 2020-2022), и на всероссийских конференциях Workshop «Водородная маевка» (п. Мезмай, Россия, 2022), Фагран (г. Воронеж, Россия, 2021), «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2022 (г. Новочеркасск, Россия, 2022), «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, Россия, 2023). Исследования по теме работы поддержаны грантами РФФИ (проект № 20-08-00637) и РНФ (проект № 22-29-00938). Высокая оценка результатов диссертационного исследования подтверждается получением соискателем наград победителя и лауреата конкурсов, проводимых в рамках научных конференций, а также именной стипендии Администрации Краснодарского края. Полученные в рамках диссертационной работы результаты используются в производстве ООО "ПРОМЕТЕЙ РД".

**Структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка использованных источников. Работа изложена на 117 страницах машинописного текста, имеет 49 рисунков, 8 таблиц и 152 наименования списка использованных литературных источников, 1 приложение.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дано обоснование актуальности и проблематики выбранной темы исследования, описана степень разработанности, а также

сформулированы цель и задачи настоящей работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, посвященный вопросам современного состояния работ в области низкотемпературных водородных топливных элементов. Рассмотрены основные проблемы коммерциализации топливных элементов с полимерным электролитом и возможные пути их решения. Подробно описаны компоненты МЭБ и требования, предъявляемые к ним, а также рассмотрены негативные процессы, происходящие при работе топливного элемента. Особое внимание уделено каталитическим материалам, включая биметаллические катализаторы на основе платины и d-элементов, – их составу, структуре и влиянию на электрохимические характеристики МЭБ.

Во **второй главе** описаны основные характеристики объектов исследования и приведены экспериментальные методы, которые были использованы в данной работе.

В качестве объекта исследования выступала перфторированная катионообменная мембрана МФ-4СК толщиной 220 и 300 мкм (производство ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург), свойства которой изучили в растворе, содержащем катионы меди и водорода, в составе МЭБ с биметаллическими платиномедными катализаторами, а также после ее тестирования в топливном элементе с экспериментальными образцами биметаллических платиномедных катализаторов. Был исследован медный катализатор и ряд PtCu/C электрокатализаторов, полученных на основе биметаллических наночастиц со структурой «сплав» (твердый раствор), нанесенных на углеродный высокодисперсный носитель Vulcan XC-72. Для сравнения функциональных характеристик материалов использовали коммерческий платиновый электрокатализатор JM-20 (Johnson Matthey, 20% Pt) с близким содержанием платины. В таблице 1 представлены характеристики исследуемых образцов катализаторов. Образцы № 6 и 7 были получены путем кислотной постобработки, которую провели с целью удаления слабо связанных атомов меди.

Таблица 1 – Характеристики исследуемых катализаторов<sup>1</sup>

Образец	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu}), \%$	$\omega(\text{Pt}), \%$	Состав катализатора
1	30	0	Cu
2	41.0	25.0	PtCu <sub>2.0</sub>
3	25.7	17.9	PtCu <sub>1.3</sub>
4	21.4	18.8	PtCu <sub>0.4</sub>
5	23.6	21.6	PtCu <sub>0.3</sub>
6	27.2	23.3	PtCu <sub>0.5</sub> *
7	25.6	22.3	PtCu <sub>0.6</sub> *
JM-20	20	20	Pt

\*образцы катализаторов, полученные путем кислотной постобработки

<sup>1</sup> Образцы катализаторов и их характеристики были предоставлены к.х.н. Алексеенко А.А. и асп. Павлец А.С. (Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет).



Толщина мембран была выбрана таким образом, чтобы обеспечить возможность определения их удельной электропроводности до и после тестирования в МЭБ, которую рассчитывали на основании сопротивления, измеренного ртутно-контактным методом. Полную обменную емкость мембран определяли методом смещения равновесия с избытком титранта, а влагосодержание было определено методом воздушно-тепловой сушки.

Ресурсные испытания МЭБ проводилось путем многократного циклирования потенциала в диапазоне от 0,6 до 1,2 В при скорости развертки 0,1 В/с и включало в себя 10 000 циклов. До и после ресурсных испытаний измеряли нагрузочные вольтамперные характеристики (ВАХ) в диапазоне потенциалов 0,05 – 0,9 В и каждые 2000 циклов - спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц при амплитуде переменного сигнала 0,01 В и внешнем напряжении на ячейке 0,5 В.

**В третьей главе** обсуждены результаты исследования свойств мембраны МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода, а также результатов эксперимента по оценке химической стабильности мембраны в присутствии ионов меди.

Изучены проводящие характеристики образцов мембран в смешанной  $H^+/Cu^{2+}$ -форме с контролируемой степенью насыщения медью, отмытых дистиллированной водой. На рисунке 1 показана зависимость проводимости мембраны МФ-4СК от степени насыщения катионами меди.

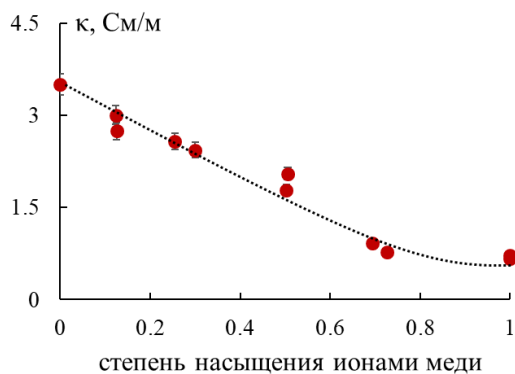


Рисунок 1 – Зависимость электропроводности мембраны МФ-4СК от степени насыщения ионами меди

Как видно из рисунка, электропроводность монотонно снижается от 4 См/м для мембран в протонной форме до 0,77 См/м для образцов в форме катионов меди. Это связано с замещением высокоподвижных катионов водорода менее подвижными ионами меди ( $\lambda_0$  при 25°C для  $H^+$  и  $Cu^{2+}$  равна 349,8 и 56,6,  $Om^{-1}\cdot cm^2\cdot mоль^{-1}$ ). В интервале степеней насыщения 0-0,7 зависимость является линейной, что позволяет предположить, что ее возможно использовать как метод оценки ионной формы мембраны путем измерения ее электропроводности после тестирования в составе МЭБ с биметаллическими катализаторами.

Оригинальный способ определения ионного состава гелевой фазы мембраны в состоянии равновесия с растворами, содержащими два сорта противоионов, предложен в работах Гнусина и Березиной<sup>2</sup> и основан на исследовании концентрационных зависимостей удельной

<sup>2</sup> Гнусин Н.П., Карпенко Л.В., Березина Н.П. // Журн. физической химии. 2001. Т.75. №9. С.1697.

электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Основным допущением является зависимость проводимости гелевой фазы мембраны от содержания и подвижности каждого сорта противоионов в геле, что позволяет рассчитать ионный состав гелевой фазы мембраны на основании значений изоэлектропроводности в индивидуальных и смешанных растворах.

В настоящей работе впервые данный подход использован для системы «мембрана-раствор сульфата меди и серной кислоты», а также на основе данных по электропроводности мембраны предложен метод расчета числа переноса протонов и ионов меди в мембране в условиях работы МЭБ, то есть в отсутствие коионов.

Использованные для расчета константы ионообменного равновесия концентрационные зависимости электропроводности мембраны МФ-4СК в индивидуальных растворах сульфата меди и серной кислоты, а также в растворах, содержащих эквимольные смеси этих электролитов, представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка, наиболее высокой проводимостью обладает мембрана МФ-4СК в  $H^+$ -форме. График зависимости электропроводности мембраны, находящейся в смешанном растворе, лежит между зависимостями для мембран в кислоте и соли, а электропроводность мембраны в медной форме практически не зависит от концентрации.

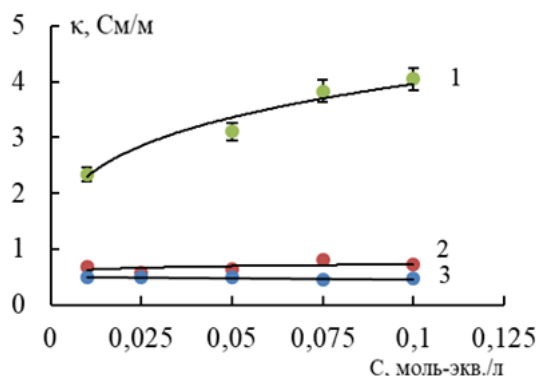


Рисунок 2 – Концентрационные зависимости электропроводности мембраны МФ-4СК в растворах индивидуальных электролитов и их эквимольной смеси: 1 –  $H_2SO_4$ , 2 –  $H_2SO_4 + CuSO_4$ , 3 –  $CuSO_4$

Эти зависимости использовались для определения координат точек изопроводимости (электропроводность  $\bar{\kappa}$  и концентрация  $C_{iso}$  в точке изопроводимости) и объемных долей фаз геля и межгелевого раствора  $f_1$  и  $f_2$ , значения которых представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Координаты точек изопроводимости и структурные параметры мембраны МФ-4СК в растворах различных электролитов

Раствор	$\bar{\kappa}$ , Ом <sup>-1</sup> М <sup>-1</sup>	$C_{iso}$ , моль/л	$f_1$	$f_2 = 1-f_1$
$H_2SO_4$	4.30	0.021	0.73	0.27
$CuSO_4 + H_2SO_4$	0.66	0.043	0.88	0.12
$CuSO_4$	0.45	0.011	0.97	0.026

Константа ионного обмена Никольского для пары противоионов  $Cu^{2+}/H^+$  была рассчитана по формуле:

$$K_1^2 = \frac{(1/\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_2})C^{1/2}\gamma_1}{(1/\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_2})Q^{1/2}\rho^{1/2}\gamma_2^{1/2}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_2 = 0,5$  – доля ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе;  $C$  – общая концентрация электролита;  $\gamma_1, \gamma_2$  – коэффициенты активности  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  соответственно;  $Q, \rho$  – обменная емкость и плотность мембраны соответственно;  $\beta_2$  – доля двухзарядных ионов в фазе мембраны. Полученное значение константы Никольского равно 3,7 согласуется с результатами изучения изотермы ионного обмена в системе, содержащей катионообменную мембрану с сульфокислотными группами и раствор, содержащий ионы меди и водорода в различных соотношениях. Таким образом, перфторированная мембрана МФ-4СК обладает селективностью по отношению к катионам меди, которые должны преимущественно сорбироваться ею в процессе работы топливного элемента с биметаллическим платинородным катализатором.

Числа переноса ионов через мембрану, их равновесное распределение в мембране и растворе и электропроводность мембраны связаны между собой. Поэтому для мембраны, находящейся в смешанной ионной форме, можно рассчитать числа переноса на основании кондуктометрических измерений. Во время работы топливного элемента мембрана не содержит коионов. Следовательно, число переноса противоионов ( $\bar{t}_i$ ) определяется только подвижностью и концентрацией каждого типа противоионов в гелевой фазе мембраны и может быть рассчитано по формуле:

$$\bar{t}_{\text{H}^+} = \frac{1}{1 + \frac{\beta_2 \bar{\kappa}_{\text{CuSO}_4}}{\beta_1 \bar{\kappa}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}}, \quad (2)$$

где  $\beta_1$  – доля однозарядных ионов в фазе мембраны;  $\bar{\kappa}_{\text{CuSO}_4}, \bar{\kappa}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  – проводимость гелевой фазы мембраны в растворе сульфата меди и серной кислоты соответственно.

На рисунке 3 представлен график зависимости рассчитанных чисел переноса протонов и катионов меди в мембране от эквивалентной доли ионов меди в гелевой фазе мембраны.

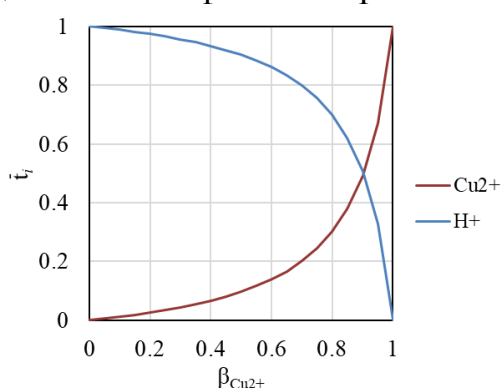


Рисунок 3 – Зависимости чисел переноса катионов водорода и меди в мембране от эквивалентной доли ионов меди

Как видно из рисунка, при увеличении содержания меди в мембране до 90%, число переноса катионов водорода снижается не более чем в два раза по сравнению с протонной формой, и сохраняет достаточно высокие значения.

#### ***Влияние катионов меди на химическую стойкость мембран МФ-4СК***

Известно, что катионы d-элементов способны выступать в качестве катализаторов разложения пероксида водорода и наиболее сильные каталитические свойства проявляет ион железа (II). Можно предположить, что

присутствие катионов меди может ускорять процесс деградации мембраны гидрокси- и пероксильными радикалами.

Образцы перфторированной мембраны МФ-4СК были подвергнуты окислению реактивом Фентона, содержащим 100 ppm ионов  $Fe^{2+}$  или  $Cu^{2+}$  в растворе 30% пероксида водорода. Один из образцов выдерживали в растворе перекиси водорода без добавления катализаторов окисления. Обменная емкость ( $Q$ ), влагосодержание ( $W$ ) и толщина ( $l$ ), определенные для исходной мембраны и для каждого образца, после его окислительной обработки в течение 4 часов, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики мембран МФ-4СК

Условия окисления	$W$ , %	$Q$ , ммоль/ $\Gamma_{\text{сух}}$	$l$ , мкм
Исходная мембрана	20±0.5	0.89±0.02	242±5
$H_2O_2$	21±0.5	0.89±0.02	240±5
$H_2O_2+100 \text{ ppm } Fe^{2+}$	28±0.5	0.89±0.02	302±5
$H_2O_2+100 \text{ ppm } Cu^{2+}$	23±0.5	0.87±0.02	284±5

В растворе, не содержащем ионы d-элементов, мембрана сохраняет свои характеристики (рис. 4а). В присутствии в растворе перекиси водорода катионов железа на мембране можно наблюдать появление микроразмерных трещин и полостей, что приводит к существенному увеличению влагосодержания и толщины мембран (рис. 4б). Деградация характеристик мембраны менее выражена в присутствии ионов меди, и увеличение влагосодержания и толщины не превышает 17% (рис. 4в).

Все образцы обладают одинаковой обменной емкостью. Можно заключить, что разрушение мембраны происходит по механизму окисления концевых карбоксильных групп независимо от условий окисления, поскольку остальные механизмы предполагают десульфирование полимера и, как следствие, снижение его обменной емкости.

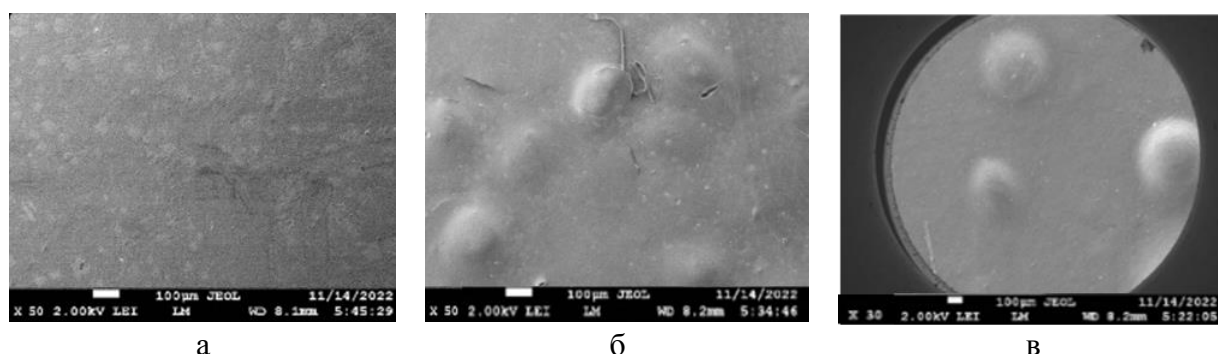


Рисунок 4 – Микрофотографии поверхности образца мембраны МФ-4СК после теста с реактивом Фентона без катализатора разложения перекиси водорода (а), в присутствии  $Fe^{2+}$  (б), присутствии  $Cu^{2+}$  (в)

Ионы меди тоже проявляют каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода. Разложение перекиси водорода протекает по радикальному механизму, однако каталитический эффект ионов  $Cu^{2+}$  слабее из-за более низкой стабильности ионов  $Cu(I)$  и  $Cu(III)$ . Следовательно, нет

оснований предполагать, что присутствие катионов меди ускоряет процесс деградации мембраны гидроксо- и пероксильными радикалами.

**Четвертая глава** посвящена изучению электрохимических характеристик МЭБ с биметаллическими платинородными катализаторами различного состава (таблица 1), а также свойств мембран после их работы в качестве полимерного электролита в составе МЭБ с PtCu/C катализаторами.

На первом этапе исследовали характеристики МЭБ с медным катализатором и катализаторами со структурой «сплав», содержащих на поверхности слабо связанные атомы меди.

Изучение вольтамперных характеристик МЭБ после ресурсных испытаний (рис. 5а) показало, что в случае биметаллических катализаторов, не подвергавшихся кислотной обработке, величина плотности тока несколько выше, чем для медного катализатора, однако на порядок ниже, чем для платинового. В целом наблюдается уменьшение максимальной удельной мощности (рис. 5б) и плотности тока, протекающего в топливном элементе, с увеличением количества меди в катализаторе.

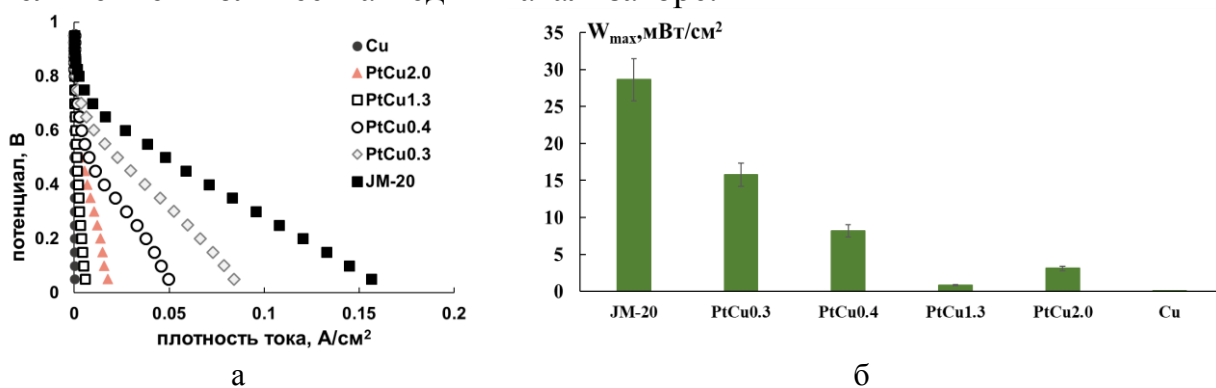


Рисунок 5 – Вольтамперные характеристики (а) и величины максимальной удельной мощности (б) МЭБ с необработанными и коммерческим катализаторами после тестирования в ТЭ

Анализ вольтамперных и мощностных характеристик (рис. 6а и 6б) с кислотно обработанными катализаторами (образцы 6, 7, табл. 1) показал, что удельная мощность МЭБ для них существенно выше, по сравнению с необработанными образцами и сопоставима с результатами испытаний коммерческого платинового катализатора JM-20.

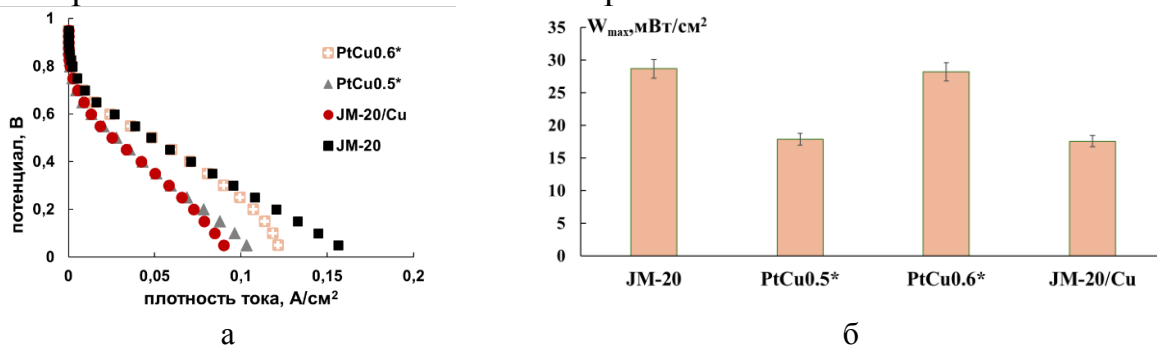


Рисунок 6 – Вольтамперные характеристики (а) и величины максимальной удельной мощности (б) МЭБ с кислотно обработанными и коммерческим катализаторами после тестирования в ТЭ

Исследование влияния первичного состава катализаторов на его характеристики после кислотной обработки показало, что в случае катализатора с первоначально более высоким содержанием меди PtCu<sub>3,0</sub> (после кислотной обработки PtCu<sub>0,6</sub>) удельная мощность МЭБ несколько выше и близка к таковой для коммерческого катализатора JM-20, чем для кислотно обработанного образца с исходным составом PtCu<sub>2,0</sub> (после кислотной обработки PtCu<sub>0,5</sub>). Это согласуется с результатами изучения индивидуальных характеристик катализаторов методом вращающегося дискового электрода<sup>3</sup> и соответствует его высокой электрохимической активности из-за формирования более развитой поверхности. Необходимо отметить, что в случае МЭБ с экспериментальными образцами биметаллических катализаторов наблюдается более раннее наступление диффузионных ограничений на вольтамперных кривых.

Получить дополнительную информацию о влиянии отравления полимерного электролита катионами меди можно на основании результатов испытания МЭБ с мембраной, предварительно насыщенной ионами меди, в котором в качестве катализатора выступает коммерческий платиновый катализатор JM-20 (на основе сажи Vulcan XC-72). Для насыщения мембраны катионами меди ее на сутки помещали в раствор сульфата меди объемом 50 мл с концентрацией 0,1 моль-экв/л. Такой объем и концентрация раствора медного купороса согласно сорбционному эксперименту, обеспечивают трехкратный избыток катионов меди, необходимый для полного перехода образца мембраны МФ-4СК в медную форму. После перевода мембраны в медную форму ее отмывали водой для удаления необменно сорбированного электролита, подвергали воздушной сушке и проводили сборку МЭБ.

Сравнивая электрохимические характеристики МЭБ, содержащих один и тот же катализатор JM-20 и мембраны МФ-4СК в медной и протонной форме, можно отметить, что МЭБ с мембраной в медной форме имеет сопротивление в 1,5 раза выше, равное примерно 0,3 Ом против 0,2 Ом МЭБ с мембраной в протонной форме. Также сопротивление МЭБ JM-20/Cu несколько снижается по мере циклирования из-за перехода мембраны в смешанную протонно-медную форму миграции указанных катионов по полю в катодный каталитический слой. В результате этого происходит отравление перфторполимера в составе каталитических чернил и снижение эффективности электродных реакций, а также может протекать восстановление катионов меди на катоде ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0.34$  В относительно стандартного водородного электрода). Максимальная удельная мощность данного МЭБ составляет 20 мВт/см<sup>2</sup> (рис. 6б), что ниже на 20 % мощности МЭБ, в составе которого мембрана в H<sup>+</sup>-форме.

В то же время полученные для МЭБ с мембраной в медной форме вольтамперные и мощностные характеристики практически идентичны таковым для МЭБ с биметаллическим платинородным катализатором после

---

<sup>3</sup> Pavlets A., Titskaya E., Alekseenko A., Pankov I., Ivanchenko A., Falina I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 50. P. 458.

кислотной обработки состава PtCu<sub>0,5</sub> (табл. 1, образец 6) и мембраной в протонной форме. Это указывает на то, что даже такое высокое содержание ионов меди в мембране не является определяющим фактором, приводящим к снижению характеристик МЭБ.

Выполнено моделирование спектров электрохимического импеданса методом эквивалентных схем. Спектр импеданса МЭБ соответствует импедансу катода, поскольку реакция окисления водорода протекает быстро и не является лимитирующей. Для обработки экспериментальных данных использовали программное обеспечение EC-Lab<sup>®</sup>.

Согласно эквивалентной схеме, приведенной на рисунке 7, высокочастотная отсечка на ось реальных сопротивлений соответствует омическому сопротивлению МЭБ ( $R_1$ ), диаметр высокочастотной арки представляет собой сопротивление переносу заряда в каталитическом слое ( $R_2$ ), а низкочастотная арка соответствует диффузионным процессам. Величина омического сопротивления ( $R_1$ ) в первую очередь зависит от сопротивления полимерного электролита, которое определяется его ионной формой и степенью набухания. Диффузионный процесс в каталитическом слое описывается ограниченным элементом Варбурга ( $W_d$ ), численно равным диаметру низкочастотной арки ( $R_3$ ). Схематично каталитический слой можно представить в виде агломератов Pt/C, покрытых тонкой пленкой иономера. Диффузионные ограничения соответствуют переносу кислорода в тонких порах (Кнудсеновская диффузия) и диффузии кислорода в плёнке иономера в каталитическом слое. Диффузионные ограничения становятся существенными при высоких плотностях тока и возрастают при так называемом «затапливании» катода, в результате чего на поверхности наночастиц платины помимо пленки иономера образуется пленка жидкости, затрудняющая перенос кислорода к каталитическим центрам.

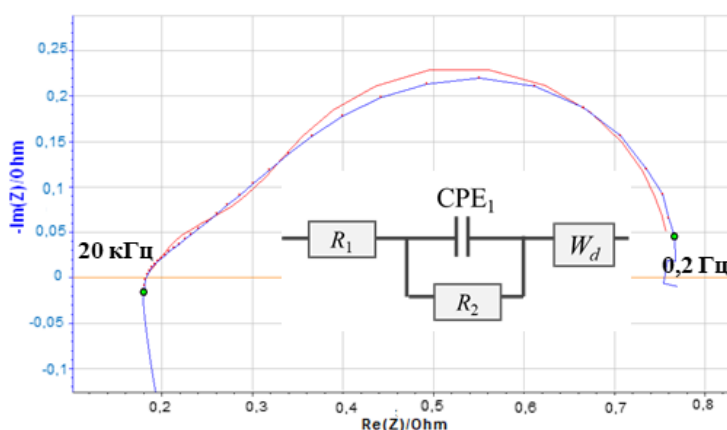


Рисунок 7 – Эквивалентная схема, используемая для описания спектров электрохимического импеданса

Для МЭБ с платиновым и с биметаллическим катализатором состава PtCu<sub>0,4</sub> были измерены спектры электрохимического импеданса при напряжении 0,5 В во время проведения ресурсных испытаний (рис. 8).



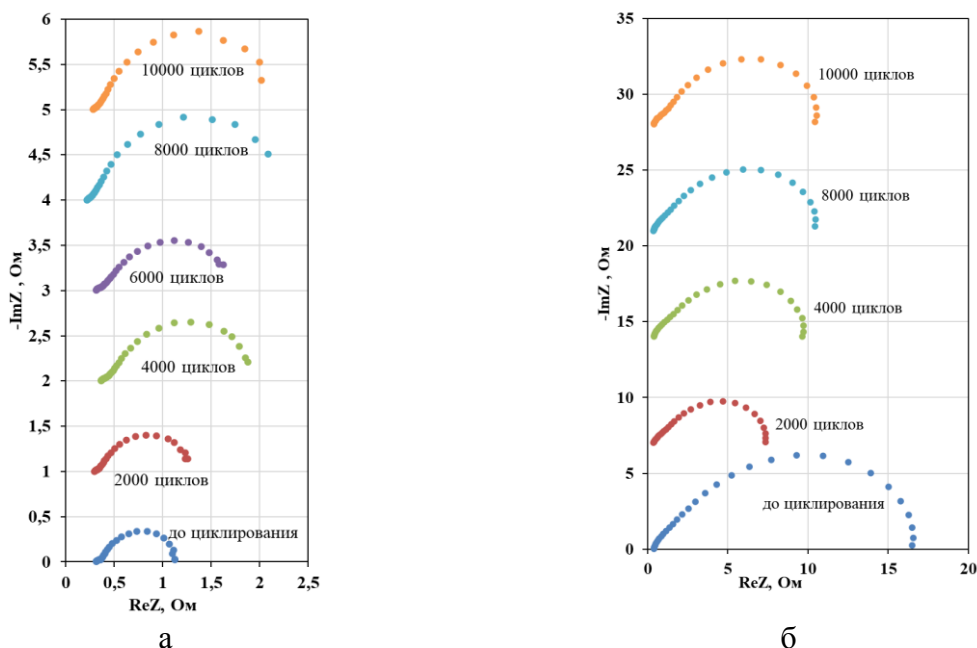
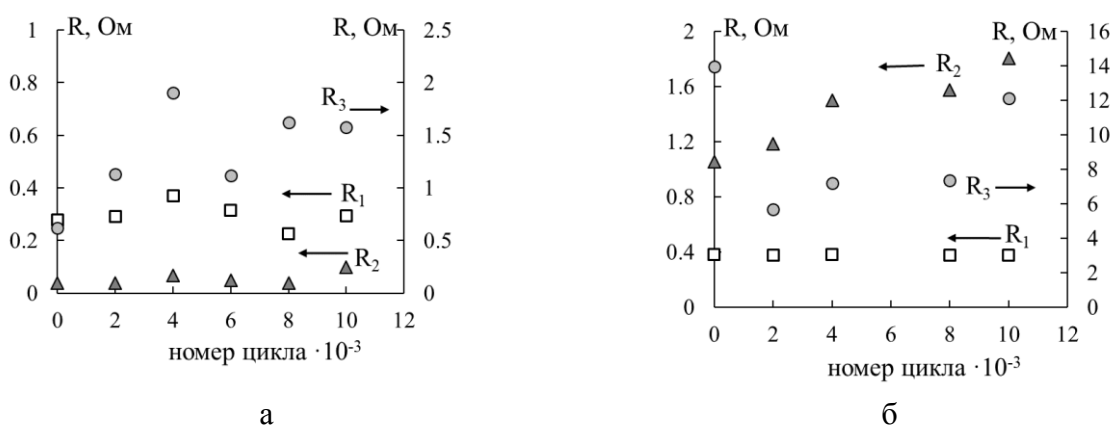


Рисунок 8 – Спектры электрохимического импеданса МЭБ с катализатором JM-20 (а) и PtCu<sub>0,4</sub> (б), полученные при ресурсных испытаниях

В результате моделирования данных спектров получены значения  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$ . Зависимости этих параметров от номера цикла при проведении ресурсных испытаний показаны на рисунке 9.



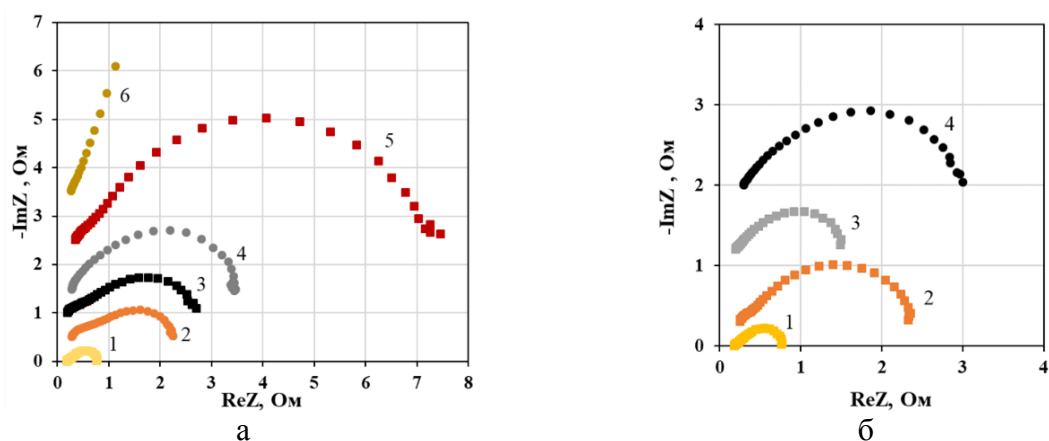
$R_1$  - омическое сопротивление МЭБ,  $R_2$  - сопротивление переносу заряда в каталитическом слое,  $R_3$  - сопротивление, обусловленное диффузионными ограничениями  
Рисунок 9 – Изменение параметров эквивалентной схемы в процессе ресурсных испытаний МЭБ с катализатором JM-20 (а) и PtCu<sub>0,4</sub> (б)

Как видно из рисунка, омическое сопротивление МЭБ в ходе эксперимента практически не изменяется для обоих катализаторов. Для платинового катализатора  $R_2$  увеличивается до 2.5 раз по мере циклирования,  $R_3$  – до 3 раз, для биметаллического катализатора увеличение  $R_2$  составляет 1.8 раз, а  $R_3$  от номера цикла зависит немонотонно. Следует отметить, что значения указанных параметров  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  выше для биметаллического катализатора по сравнению с коммерческим платиновым. Более высокое значение  $R_1$  для МЭБ с катализатором PtCu<sub>0,4</sub> по сравнению с JM-20



обусловлено переходом перфторированной мембраны в смешанную протонно-медную форму из-за селективного растворения меди с поверхности наночастиц. Более высокое значение сопротивления переносу заряда  $R_2$  и его рост по мере циклирования, обусловлены селективным растворением атомов меди и их повторным осаждением на поверхности наночастиц в процессе ресурсных испытаний. По мере циклирования также увеличивается значение  $R_3$ , обусловленное насыщением катодного каталитического слоя ионами меди, в частности переходом иономера в каталитическом слое в медную форму. Это приводит к существенному снижению как числа переноса протонов в иономере каталитического слоя, так и диффузии кислорода в нем. Таким образом, влияние ионов меди на протонообменную мембрану значительно ниже, чем на катодный каталитический слой.

На рисунке 10 показаны графики Найквиста, полученные для МЭБ с исследуемыми образцами катализаторов при 0,5 В. Спектры измеряли после тестирования МЭБ в ячейке топливного элемента.



1 - JM-20, 2 - PtCu<sub>0,3</sub>, 3 - PtCu<sub>0,4</sub>,  
4 - PtCu<sub>1,3</sub>, 5 - PtCu<sub>2,0</sub>, 6 - Cu

1 - JM-20, 2 - PtCu<sub>0,5\*</sub>, 3 - PtCu<sub>0,6\*</sub>,  
4 - JM-20/Cu

Рисунок 10 – Спектры электрохимического импеданса МЭБ с необработанными (а) и кислотно обработанными (б) катализаторами

Полученные параметры эквивалентной схемы представлены в таблице 4. Значения  $R_1$  для МЭБ с катализатором JM-20 и со всеми образцами биметаллических катализаторов кроме PtCu<sub>2,0</sub> близки. МЭБ с катализатором PtCu<sub>2,0</sub> и JM-20/Cu имеют самые высокие значения  $R_1$  из-за присутствия большого количества катионов меди в объеме мембраны.

Анализ полученных параметров показывает, что во всех случаях присутствие частиц меди в составе МЭБ приводит также к увеличению кинетических и диффузионных ограничений. При увеличении содержания атомов меди в составе катализатора в ряду от JM-20 до PtCu<sub>2,0</sub> омическое сопротивление ( $R_1$ ) и кинетическое ( $R_2$ ) увеличиваются примерно в 2 раза, а диффузионное сопротивление ( $R_3$ ) возрастает в 9 раз. Это соответствует более интенсивному возрастанию диффузионных ограничений по сравнению с кинетическими и омическими.

Таблица 4 – Параметры эквивалентной схемы для МЭБ с PtCu/C катализаторами различного состава

Образец	R <sub>1</sub> , Ом	R <sub>2</sub> , Ом	R <sub>3</sub> , Ом
JM-20	0.19	0.039	0.69
PtCu <sub>0.3</sub>	0.28	0.015	2.6
PtCu <sub>0.4</sub>	0.20	0.17	3.4
PtCu <sub>1.3</sub>	0.26	0.082	36
PtCu <sub>2.0</sub>	0.36	0.088	6.2
PtCu <sub>0.5</sub> *	0.26	0.12	2.3
PtCu <sub>0.6</sub> *	0.20	0.023	1.8
JM-20/Cu	0.30	0.038	4.6

В случае МЭБ с кислотно обработанными материалами и МЭБ с мембраной, насыщенной катионами меди, значительные изменения наблюдаются для диффузионного сопротивления, однако в последнем случае наблюдается также более высокое значение R<sub>1</sub>.

***Характеристики мембраны после ее работы в составе МЭБ с PtCu/C катализаторами***

Единственным источником катионов меди в мембране в случае платинородных катализаторов является их селективное растворение из катализатора, поэтому важным вопросом является оценка количества меди в мембране после циклирования МЭБ с биметаллическими катализаторами различного состава.

После испытаний в топливном элементе МЭБ разбирали и с поверхности мембран изопропанолом удаляли каталитические чернила. Далее мембраны приводили в равновесие с дистиллированной водой и измеряли их электропроводность ртутно-контактным методом с целью оценки количества присутствующих в мембране катионов меди по ранее полученной зависимости проводимости мембраны от ее степени насыщения ионами меди (рис. 1). На рисунке 11 изображена зависимость удельной электропроводности мембран после их работы в ТЭ от доли частиц меди в электрокатализаторе. Видно, что проводимость незначительно снижается с увеличением доли меди в катализаторе, при этом определенная данным методом степень насыщения мембраны не превышает 35 % даже для чистого медного катализатора. Результаты оценки степени насыщения по данным определения электропроводности ( $\theta_{эл.пров.}$ ) представлены в таблице 5.

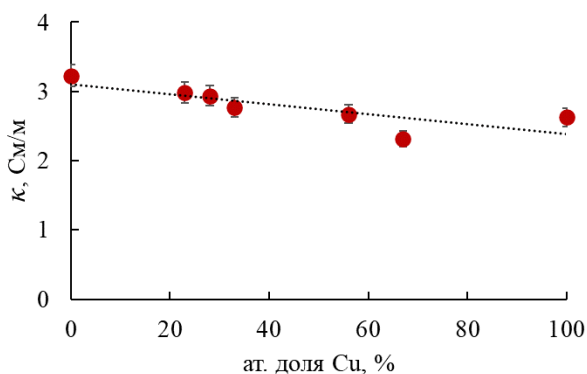


Рисунок 11 – Зависимость проводимости мембраны от доли частиц меди в электрокатализаторе

После измерения электропроводности проводили десорбцию меди из объема мембраны избытком серной кислоты и фотометрическое определение количества катионов меди, десорбированных из образцов мембран в кислоту ( $\theta_{\text{десорб.}}$ ).

Были также рассчитаны теоретические величины степени насыщения мембран ( $\theta_{\text{теор.}}$ ) катионами меди в предположении, что все частицы «слабо связанной» меди из катализатора распределились в объеме мембраны. При расчете учитывался факт, что после электрохимической обработки все каталитические материалы имеют близкий состав  $\text{PtCu}_{0,3}$ <sup>4</sup>. В таблице 5 представлены полученные различными методами значения величин степеней насыщения мембран ионами меди после их работы в топливном элементе с исследуемыми катализаторами.

Обнаружено, что в случае использования катализаторов типа сплав, которые не подвергались кислотной обработке, степень отравления мембраны катионами меди, определенная фотометрическим методом из эксперимента по десорбции, пропорциональна содержанию меди в каталитическом материале и не превышает 15 % от обменной емкости.

Таблица 5 – Степень насыщения мембран ионами меди после тестирования МЭБ

Образец	$\theta_{\text{теор.}}$	$\theta_{\text{десорб.}}$	$\theta_{\text{эл.пров.}}$
<b>Cu/C</b>	-	0,15±0,01	0,23±0,02
<b>PtCu<sub>2,0</sub></b>	0,43	0,15±0,01	0,32±0,03
<b>PtCu<sub>1,3</sub></b>	0,23	0,06±0,01	0,22±0,02
<b>PtCu<sub>0,4</sub></b>	0,033	0,03±0,01	0,15±0,02
<b>PtCu<sub>0,3</sub></b>	0,033	0,02±0,01	0,13±0,01
<b>PtCu<sub>0,5*</sub></b>	0,059	0,03±0,01	0,19±0,02
<b>PtCu<sub>0,6*</sub></b>	0,073	0,04±0,01	0,26±0,03

Анализ ионного состава мембран после применения кислотной обработки катализаторов показал, что после операции кислотной обработки в них остаются атомы слабо связанной меди, однако степень насыщения мембраны катионами меди не превышает 5 % от обменной емкости. Указанное количество не оказывает существенного влияния как на сопротивление МЭБ, так на протонную проводимость мембраны. Рассчитанные теоретически значения степени насыщения для необработанных образцов катализаторов составили 50 %, а для обработанных – порядка 7 %, что заметно выше экспериментальных значений. Следовательно, значительное количество меди находится в каталитическом слое, и количество меди в нем превышает количество фиксированных групп перфторполимера, используемого в качестве ионпроводящего связующего.

Величины степеней насыщения, определенные по электропроводности мембран после их тестирования в составе МЭБ значительно отличаются от результатов эксперимента по десорбции. Однако тенденция роста степени

<sup>4</sup> По данным, предоставленным к.х.н. Алексеенко А.А. (Ростов-на-Дону, ЮФУ)

насыщения с увеличением содержания меди в катализаторе сохраняется. Различия, вероятнее всего, связаны с тем, что перед измерением электропроводности мембран их подвергали воздействию изопропилового спирта, что привело к некоторым изменениям их структуры. Таким образом, метод измерения электропроводности мембран после их работы в топливном элементе пригоден для качественного анализа и позволяет экспрессно оценить ионную форму мембраны.

Было рассчитано число переноса протонов для мембраны, которая после тестирования в МЭБ содержала наибольшее количество ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (Табл. 5). Число переноса протонов для выбранного образца мембраны, рассчитанное по формуле (2), составило 0.95. Полученное значение является довольно высоким, что указывает на несущественное влияние присутствия катионов меди в фазе мембраны на транспорт протонов в процессе работы топливного элемента с биметаллическим катализатором.

Анализируя в совокупности все экспериментальные факты, можно заключить, что снижение эффективности МЭБ обусловлено в первую очередь загрязнением каталитического слоя катионами меди, присутствие которых вносит вклад как в кинетические, так и в диффузионные ограничения протекания электрохимической реакции. Ионы меди могут как взаимодействовать с сульфокислотными группами перфторполимера в каталитическом слое, так и восстанавливаться на катоде (рис. 12).

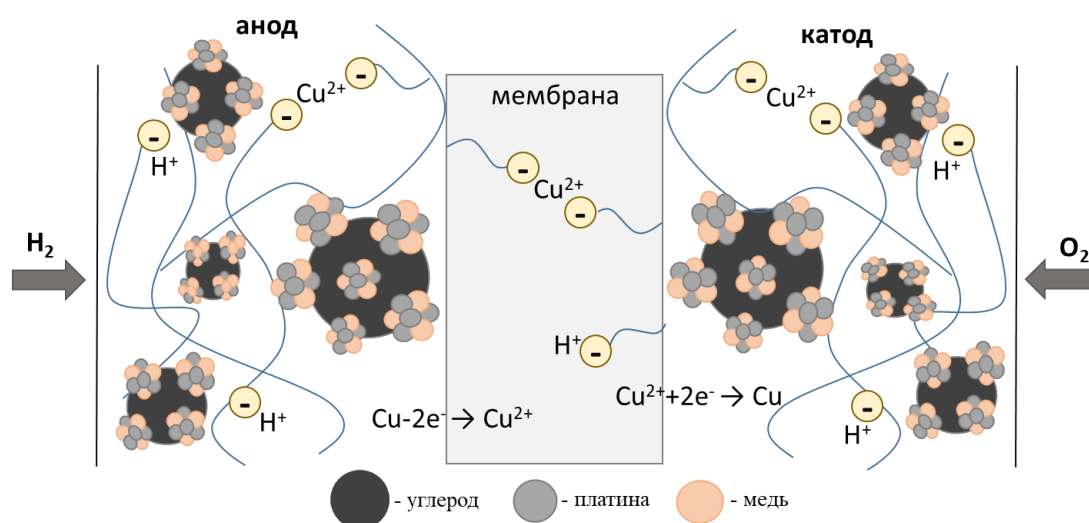


Рисунок 12 – Схема отравления компонентов МЭБ ионами меди

Ионы меди, образующиеся на катоде, накапливаются преимущественно в каталитическом слое катода, что приводит к замедлению кинетики реакции восстановления кислорода. Ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , растворенные на аноде, движутся в направлении катода и распределяются в объеме мембраны, но влияние сорбции мембраной катионов меди на эффективность МЭБ не велико.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения влияния меди в составе биметаллических платиномедных катализаторов на степень деградации перфторполимеров в составе мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента позволяют сделать следующие выводы:

1. На основании исследования проводящих свойств серии мембран МФ-4СК с контролируемой степенью насыщения ионами меди установлено, что электропроводность линейно снижается при переходе от  $H^+$  к  $Cu^{2+}$ -форме до степени насыщения катионами меди 0,7 из-за различия в подвижностях данных ионов. Рассчитано значение константы ионообменного равновесия в системе мембрана МФ-4СК – раствор сульфата меди и серной кислоты с использованием концентрационных зависимостей электропроводности мембран в индивидуальных растворах и их эквимольной смеси. Предложен подход к расчету чисел переноса противоионов для мембраны в смешанной ионной форме без учета коионов, что соответствует условиям ее работы в водородно-воздушном ТЭ.

2. Экспериментально установлено, что увеличение количества меди в составе PtCu/C катализаторов со структурой сплав, содержащих слабо связанные атомы меди на поверхности, приводит к снижению плотности генерируемого МЭБ тока, однако его сопротивление практически не зависит от содержания меди в катализаторе. Показано, что электрохимические характеристики МЭБ с кислотно обработанными PtCu/C катализаторами близки к таковым для коммерческого Pt/C катализатора.

3. Анализ спектров электрохимического импеданса МЭБ с Pt/C и PtCu/C катализаторами показал, что в процессе ресурсных испытаний увеличиваются диффузионный и кинетический вклады в импеданс МЭБ, а омическое сопротивление остается постоянным. Установлено, что увеличение содержания меди в составе биметаллического катализатора в первую очередь проявляется в увеличении диффузионного и омического сопротивления.

4. Показано, что степень насыщения мембраны катионами меди после ее работы в качестве полимерного электролита в составе МЭБ с биметаллическими катализаторами не превышает 0,15, а число переноса протонов при этом составляет 0,95. Обнаружено, что в результате кислотной обработки биметаллических катализаторов происходит неполное удаление слабо связанной меди с их поверхности, и при работе МЭБ она частично переходит в полимерный электролит.

5. Установлено, что определяющим фактором в снижении эффективности работы водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическим PtCu/C электрокатализатором является торможение реакции восстановления кислорода из-за отравления ионами меди перфторполимера в катодном каталитическом слое, в то время как переход ионообменной мембраны в смешанную  $H^+/Cu^{2+}$ -форму существенного влияния не оказывает.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### *Статьи:*

1. Falina I.V., Kononenko N.A., Demina O.A., **Titskaya E.V.**, Loza S.A. Estimation of Ion-Exchange Equilibrium Constant Using Membrane Conductivity Data / Colloid Journal. - Vol. 83. - Is. 3. 2021. P. 379-386.
2. Falina I., Pavlets A., Alekseenko A., **Titskaya E.**, Kononenko N. Influence of PtCu/C Catalysts Composition on Electrochemical Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cell and Properties of Proton Exchange Membrane / Catalysts. - 2021. - Vol. 11 is. 9. - P. 1063.
3. Falina I., Loza N., Brovkina M., **Titskaya E.**, Timofeev S., Kononenko N. Electrotransport Properties of Perfluorinated Cation-Exchange Membranes of Various Thickness / Membranes. - 2023. V. 13 (873). - P. 1-12.
4. Pavlets A., **Titskaya E.**, Alekseenko A., Pankov I., Ivanchenko A., Falina I. Operation features of PEMFCs with De-alloyed PtCu/C catalysts / International Journal of Hydrogen Energy. - 2024. - 50. - P. 458-470.

### *Тезисы докладов:*

1. **Titskaya E.**, Timchenko M., Falina I., Alekseenko A. The effect of catalyst composition on characteristics of membrane-electrode assemble of hydrogen-air fuel cell / Conference Proceedings «Ion transport in organic and inorganic membranes». 2019. P. 320-322.
2. **Тицкая Е.В.**, Фалина И.В. Изучение ионообменного равновесия в системе перфторированная мембрана МФ-4СК - раствор, содержащий катионы меди и водорода / Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: труды 15-ого Международного совещания. 2020 С. 116.
3. **Titskaya E.**, Ivanchenko A., Falina I., Alekseenko A. Influence of PtCu/C catalysts composition on electrochemical characteristics of polymer electrolyte fuel cell and properties of proton exchange membrane / Conf. Proceedings «Ion transport in organic and inorganic membranes». 2021. p. 301-302.
4. Фалина И.В., Алексеенко А.А., Павлец А.С., **Тицкая Е.В.** Исследование процесса отравления катионами меди компонентов мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента при использовании PtCu<sub>x</sub>/C электрокатализаторов / Тезисы конференции ФАГРАН. 2021. С. 551-552.
5. Фалина И.В., **Тицкая Е.В.**, Алексеенко А.А. Влияние состава и структуры биметаллических катализаторов на электрохимические характеристики мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента / Тезисы конференции IV Workshop «Водородная маевка». 2022. С. 5-6.
6. **Тицкая Е.В.**, Фалина И.В., Алексеенко А.А. Исследование электрохимических характеристик водородно-воздушного топливного элемента с PtCu<sub>x</sub> катализаторами различного состава и структуры / Тезисы совещания с международным участием «ФПИТТ». 2022. С.772-773.
7. Фалина И.В., Алексеенко А.А., **Тицкая Е.В.**, Иванченко А.В Особенности работы водородного топливного элемента с медно-платиновым катализатором / Тезисы докладов XX Всероссийского совещания «Электрохимия органических соединений». 2022. С. 84.
8. **Тицкая Е.В.**, Фалина И.В., Алексеенко А.А. Исследование электрохимических характеристик водородно-воздушного топливного элемента с платино-медными электрокатализаторами / Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции «Химия: достижения и перспективы». 2023.
9. **Titskaya E.**, Falina I., Alekseenko A. Operation peculiarities of proton-exchange membrane fuel cells with platinum-copper catalysts / Conf. Proceedings «Ion transport in organic and inorganic membranes». 2023. p. 290-292.

*Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Фалиной И.В. за помощь в подготовке диссертационной работы. Также автор благодарит д.х.н. Кононенко Н.А. за постоянное внимание к настоящей работе, д.х.н. Шельдешова Н.В за полезные дискуссии и помощь в интерпретации экспериментальных данных по электрохимическому импедансу, к.х.н. Алексеенко А.А. за предоставленные экспериментальные образцы платиномедных катализаторов и всех сотрудников лаборатории мембранного материаловедения за поддержку и создание творческой атмосферы.*

