

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Кубанский государственный университет»

(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

На правах рукописи

Тицкая Екатерина Витальевна

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

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

доцент И.В. Фалина

Краснодар – 2024 г

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1 Обзор литературных источников	12
1.1 Топливные элементы с протонообменной мембраной	12
1.2 Полимерные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов	14
1.3 Особенности формирования каталитического слоя.....	19
1.4 Катализаторы для водородных топливных элементов	22
1.5 Деградация компонентов МЭБ.....	25
1.5.1 Деградация катализатора.....	25
1.5.2 Деградация полимерного электролита.....	28
2 Объекты и методы экспериментальных исследований	43
2.1 Объекты исследования	43
2.2 Тестирование мембранно-электродного блока.....	46
2.2.1 Изготовление МЭБ	46
2.2.2 Измерение электрохимических характеристик МЭБ	47
2.3 Определение содержания ионов меди в мембране	48
2.3.1 Получение образцов мембран с заданной степенью насыщения ионами меди.....	48
2.3.2 Определение степени насыщения мембран ионами меди после тестирования в МЭБ с биметаллическими катализаторами	50
2.4 Спектрофотометрия мембран в видимой и УФ области	52
2.5 Физико-химические характеристики исследуемых мембран	52
2.6 Оценка химической стойкости мембран	53
3 Результаты и их обсуждение.....	55
3.1 Изучение свойств мембран МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода	55
3.2 Изучение равновесия в системе перфторированная мембрана-раствор, содержащий сульфат меди и серную кислоту	59
3.2.1 Подход к расчету ионного состава гелевой фазы мембраны	62

3.2.2 Расчет константы ионообменного равновесия в системе мембрана МФ-4СК – смешанный раствор сульфата меди и серной кислоты.....	65
3.2.3 Расчет чисел переноса.....	68
3.3 Изучение влияния катионов меди на химическую стойкость мембран МФ-4СК	70
4 Электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков с биметаллическими катализаторами.....	74
4.1 Результаты испытаний МЭБ топливных элементов с необработанными катализаторами.....	74
4.2 Характеристики МЭБ топливных элементов с кислотнo-обработанными катализаторами.....	76
4.3 Оценка кинетических ограничений реакции восстановления кислорода в МЭБ.....	80
4.4 Анализ спектров электрохимического импеданса МЭБ.....	83
4.5 Влияние состава катализатора на концентрацию фторид-ионов.....	89
4.6 Характеристики мембраны после ее работы в составе МЭБ с PtCu/C катализаторами.....	91
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	98
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	100
Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования ООО "ПРОМЕТЕЙ РД"	117

ВВЕДЕНИЕ

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 (РВК). 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 мембранно-электродного блока. В настоящее время в литературе рассматривается несколько причин деградации мембраны. Одна из них, разрушение полимерных цепей пероксо-соединениями [1, 2], 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 мембранно-электродного блока. 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, который попадает 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 [3-6]. 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 [7] 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 [8] 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 [9,10].

Поэтому в области водородных 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 платинородными 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 платино-медного 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 гетероионной 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 платиномедными 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 платиномедными 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 платиномедных 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 согласуются с независимыми литературными данными.

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 биметаллических катализаторов 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.

1 Обзор литературных источников

1.1 Топливные элементы с протонообменной мембраной

Проблема поиска эффективных и долговечных альтернативных источников энергии особенно остро стоит в современном мире. Это связано с возрастанием энергетических потребностей населения, истощением невозобновляемых энергетических ресурсов, а также с загрязнением атмосферы продуктами сгорания углеводородов. [11-13].

Топливный элемент — устройство, которое преобразует химическую энергию топлива (водорода) в электрическую в процессе электрохимической реакции напрямую, в отличие от традиционных технологий, при которых используется сжигание различного топлива. Топливные элементы обладают рядом преимуществ: надежность, долговечность, простота эксплуатации, возможность непрерывной подачи топлива, многообразие видов топлива. Существенным достоинством так же является и экологичность, так как при работе топливного элемента основным продуктом выбросов является вода [14]. Для производства электрической энергии может использоваться не только чистый водород, но и другое водородосодержащее сырье, например, природный газ, аммиак, метанол или бензин. В качестве источника кислорода, также необходимого для реакции, используется обычный воздух.

Наибольшую популярность для широкого использования в мобильных и портативных устройствах приобрели топливные элементы с твердым электролитом. Основной частью таких топливных элементов является мембранно-электродный блок, состоящий из полимерной протонообменной мембраны, газодиффузионных слоев (ГДС), выполняющих роль электродов, и катализатор (рис 1).

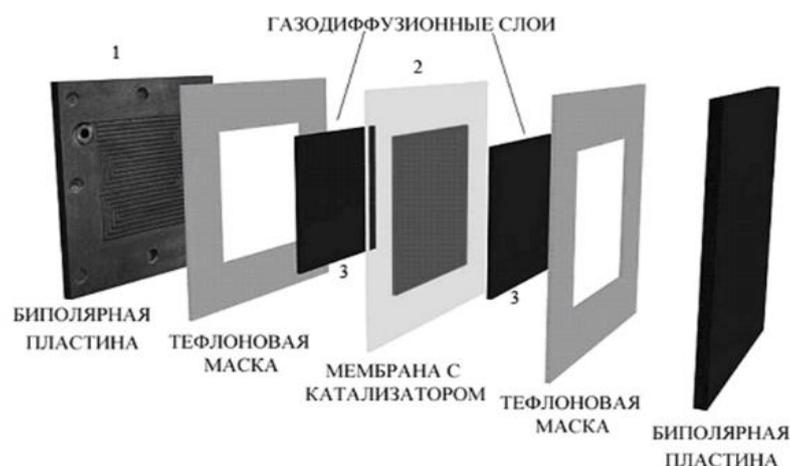
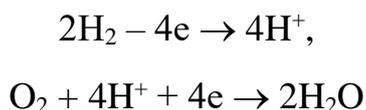


Рисунок 1 – Схема мембранно-электродного блока твердого полимерного топливного элемента

В ТЭ с твердого полимерным электролитом в качестве электродов используются углеродные материалы, а в качестве катализатора традиционно применяется платина и ее сплавы. Рабочая температура составляет около 90°C [15].

В процессе работы ТЭ в каталитическом слое анода ионизируется водород, который используют в качестве топлива. Через протонообменную мембрану протоны водорода переносятся от анода к катоду, а электроны поступают во внешнюю электрическую цепь, вызывая в ней электрический ток (рис. 2). На катоде протекает электрохимическая реакция взаимодействия прошедших через мембрану протонов с электронами и кислородом воздуха, который подается в катодную область.

Химические реакции, протекающие в ТЭ:



Главными достоинствами таких топливных элементов является отсутствие жидкого электролита, а также высокие удельные мощности на

единицу массы и объема. Считается, что КПД топливных элементов с твердым электролитом может достигать 80% [17].

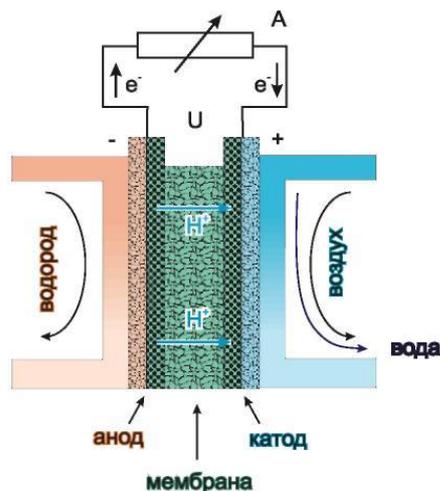


Рисунок 2 – Структура мембранно-электродного блока ТЭ с полимерной мембраной [16]

Однако КПД уже разработанных полимерных топливных элементов редко превышает 40%. В настоящее время в данном направлении актуальны вопросы, касающиеся как улучшения активности электрокатализаторов, так и повышения эксплуатационных характеристик полимерных мембран.

1.2 Полимерные мембраны для водородно-воздушных топливных элементов

В настоящее время наиболее распространенным полимерным электролитом, применяющимся в водородно-воздушных топливных элементах, является перфторированная мембрана Nafion или ее российский аналог мембрана МФ-4СК.

Мембраны типа “Nafion” имеют сложную полимерную структуру, которая состоит из гидрофобных фторэтиленовых цепей и эфирных боковых цепей, которые заканчиваются сильно гидрофильными сульфогруппами. Гидрофильная часть полимера обеспечивает эффективный протонный транспорт за счет образования пор в материале мембраны при набухании, так как в сухих гомогенных мембранах МФ-4СК практически отсутствуют поры,

а гидрофобная часть стабилизирует морфологию мембран, обеспечивая их механическую прочность. Мембраны такого типа представляют собой сополимер тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера (рис. 3).

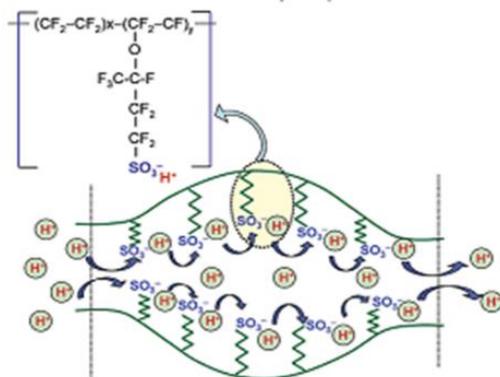


Рисунок 3 – Структурная формула перфторированных мембран типа “Nafion” [18]

Основная функция ионообменной мембраны – перенос протона, который образуется в результате ионизации водорода на аноде, к катоду, поэтому мембрана должна обладать высокой протонной проводимостью. Максимум проводимости перфторированных мембран приходится на 80°C , поэтому низкотемпературные топливные элементы работают именно при этой температуре. В условиях пониженной влажности при температуре выше 90°C у мембран Нафион катастрофически снижается протонная проводимость (рис. 4), что делает невозможным их использование при повышенных температурах [19].

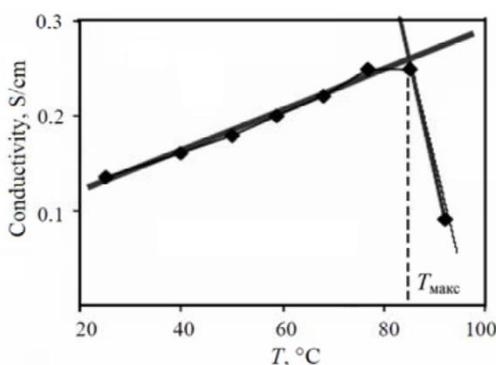


Рисунок 4 – Зависимость протонной проводимости мембраны Нафион от температуры [19]

При работе топливного элемента на катоде выделяется вода, которая частично поглощается мембраной, что ведет к ее набуханию и последующему высыханию при отключении ТЭ. Такое многократное включение/выключение способно привести к разрушению и отслаиванию тонкого активного слоя, а, значит, и к ухудшению характеристик ТЭ. Поэтому желательно, чтобы степень набухания мембран была минимальной.

Кроме того, протонообменная мембрана играет роль газоразделительной перегородки, которая разделяет катодную и анодную сторону мембранно-электродного блока во избежание протекания прямой не электрохимической реакции на одном из электродов. Для этого необходимо, чтобы мембрана была газонепроницаемой. Процесс диффузии газа (обычно водорода) через мембрану называют кроссовером.

Как только в мембране появляются точечные дефекты, количество диффундирующего водорода в этой области увеличивается. При его взаимодействии с кислородом образуются точки локального разогрева, ускоряющие термическую деградацию мембраны и каталитических слоев. Также кроссовер водорода играет важную роль в образовании свободных радикалов и ускорении химической деградации мембраны [20]. Скорость кроссовера водорода тесно связана с условиями эксплуатации, такими как давление водорода, температура топливного элемента, относительная влажность и т.д.

Деградация мембраны в процессе работы ТЭ приводит к увеличению ее газопроницаемости, поэтому измерение проницаемости по водороду может служить простым методом определения степени деградации мембраны [21]. Существуют электрохимические и неэлектрохимические методы оценки величины кроссовера водорода. Электрохимические методы включают вольтамперометрию с линейной разверткой, циклическую вольтамперометрию и метод ступенчатого потенциала. В то время как неэлектрохимические методы включают масс-спектрометрию, газовую хроматографию [22, 23].

Электрохимические методы.

Вольтамперометрия линейной развертки — это метод использования линейно возрастающего потенциала и регистрации тока или плотности тока по отношению к приложенному потенциалу, который используется многими исследователями для мониторинга кроссовера водорода. Во время такого эксперимента на один электрод, который выступает в роли электрода сравнения и противоэлектрода, подается газообразный водород, а на другой электрод (рабочий) подается инертный газ, например, азот.

Поскольку инертный газ является единственным веществом, вводимым в катодную сторону, генерируемый ток объясняется исключительно электрохимическим окислением водорода. Величину тока кроссовера водорода определяют экстраполяцией линейного участка вольтамперной кривой на ось ординат (рис. 5).

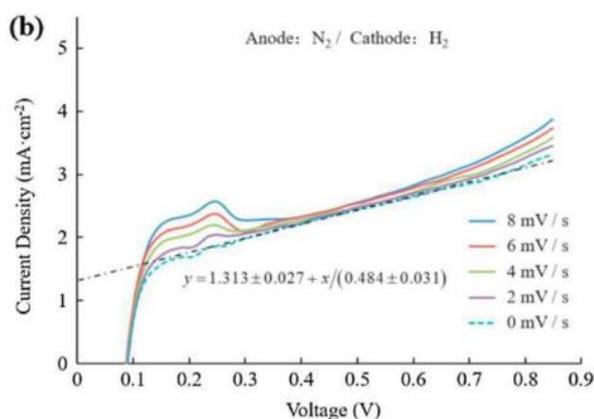


Рисунок 5 – Вольтамперные кривые, полученные при линейной развертке потенциала [24]

Под действием приложенного потенциала газообразный водород, который продиффундировал через мембрану, вступает в реакцию электрохимического окисления, обеспечивая протекание электрического тока. Метод циклической вольтамперометрии (рис. 6) экспериментально аналогичен методу линейной вольтамперометрии, различие лишь в режиме развертки потенциала.

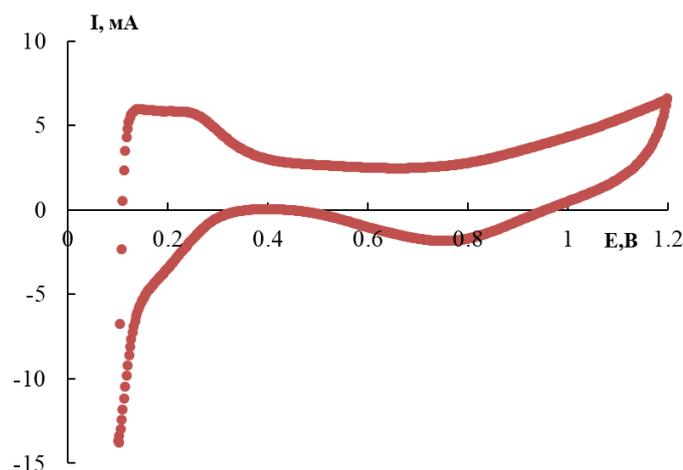


Рисунок 6 – Циклическая вольтамперная кривая

При напряжении на ТЭ больше 0,3 В плотность тока окисления водорода лимитируется только скоростью проникновения водорода через мембрану и таким образом соответствует кроссоверу водорода. Поэтому за величину тока кроссовера водорода принимается среднее значение плотности тока между прямым и обратным ходом потенциала при 0,4 В.

В рамках метода ступенчатой вольтамперометрии ток измеряют при нескольких значениях потенциала, обычно в пределах 0-0,4 В, выдерживая напряжение в течение минуты или более. Когда процессы адсорбции и десорбции завершаются, ток стабилизируется и выходит на плато (рис. 7). Данные значения и соответствуют току кроссовера.

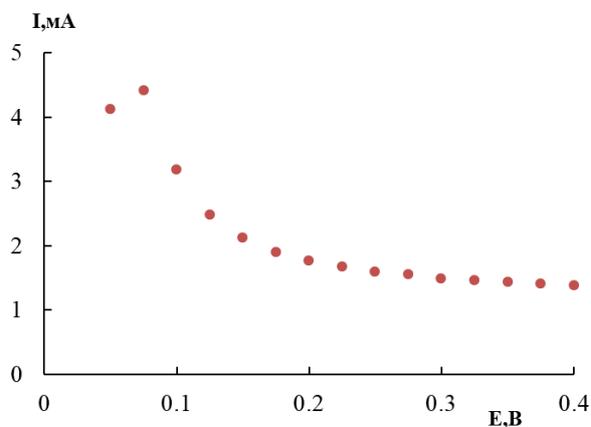


Рисунок 7 – Вольтамперная кривая, полученная при ступенчатой развертке потенциала

Также мембрана должна быть устойчива к механической деградации и обладать значительной прочностью для возможности ее горячего прессования с электродами и работы при повышенном давлении поступающих реагентов [25]. Помимо механической прочности не менее важна и химическая стойкость мембраны, так как на катоде возможно протекание побочной реакции с образованием химически активной перекиси водорода [26, 27].

Для оценки интенсивности пероксидной деградации мембран разных типов широко применяется тест Фентона, который заключается в выдерживании полимерных материалов в водном растворе, содержащем перекись водорода (3-30%), в присутствии катионов Fe^{2+} (3–300 ppm). Длительность контакта полимеров с реактивом Фентона составляет от нескольких часов до нескольких суток при температуре 60-90°C [28-30]. Далее по изменению внешнего вида мембран судят об их химической стойкости.

1.3 Особенности формирования каталитического слоя

Каталитический слой состоит в основном из носителя (обычно углеродного), полимерного связующего (как правило, иономер типа Nafion) и катализатора. Основная роль углерода заключается в обеспечении электрического соединения между частицами катализатора и пористым токосъемником. Протонпроводящий полимер в качестве связующего необходим для облегчения переноса катионов водорода через каталитический слой к полимерной мембране и к активным центрам, на которых происходит электрохимическая реакция. Также добавление полимера в каталитический слой способствует предотвращению высыхания мембраны, особенно при высоких плотностях тока [31, 32]. Состав каталитических чернил имеет важное значение в вопросе производительности топливного элемента. Высокое содержание иономера в каталитическом слое улучшает перенос протонов, но уменьшает объем пустот, что является причиной ограничения процесса переноса кислорода [33]. Слишком низкий уровень содержания полимерного связующего приводит к плохому контакту электролита с

катализатором и, как следствие, снижает производительность электрода. Таким образом, для эффективной работы катализатора требуется определенное оптимальное количество иономера. В работе [34] авторами было показано, что это количество зависит от загрузки платины на электроде. Для загрузки $0,5 \text{ мг Pt/см}^2$ оптимальное содержание Нафiona составляет 20%, в то время как для электродов с $0,25$ и $0,1 \text{ мг Pt/см}^2$ требуется 40 и 50% Нафiona соответственно.

В [35] изучено влияние различных растворителей для каталитических чернил на характеристики топливного элемента. Результаты показали, что использование смеси изопропанола и воды с объемным соотношением 4:1 дает каталитический слой с очень гладкой поверхностью и гомогенной дисперсией катализатора и иономера, что в свою очередь снижает контактное сопротивление между КС и мембраной, а также улучшает протонную проводимость КС. Чернила, приготовленные с использованием этанола, *n*-бутилового спирта и *n*-бутилацетата оказались хуже.

Другим важным аспектом является процесс формирования каталитического слоя из каталитических чернил и дальнейшее изготовление МЭБ. Технология изготовления мембранно-электродного блока в топливном элементе с протонообменной мембраной сильно коррелирует с производительностью топливного элемента. Установлено, что различные дефекты, например, плохой контакт между каталитическим слоем и мембраной, являющийся причиной высокого сопротивления границы раздела, или появление трещин в КС, могут возникать в процессе изготовления МЭБ. Эти дефекты могут значительно повлиять на электрохимические характеристики топливного элемента.

Авторами [36] было исследовано влияние характера распределения иономера в каталитическом слое на производительность электрода. На рисунке 8 изображена схема двух реализованных вариантов распределения – на поверхности каталитического слоя и в его объеме.

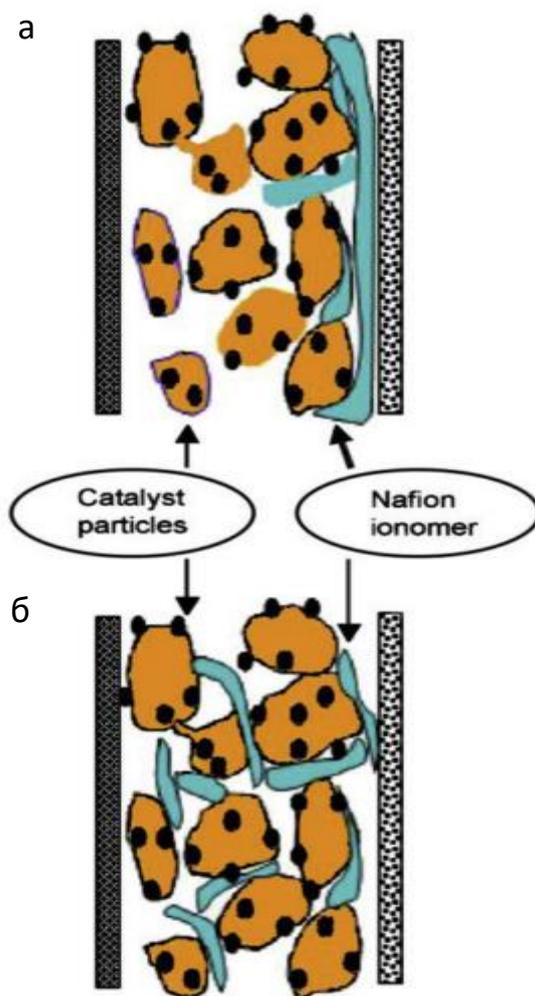


Рисунок 8 – Каталитический слой с иономером Нафион, локализованном на поверхности (а) и распределенном по всему объему (б) [36]

Обнаружено, что электрод, в котором Нафион был нанесен лишь на поверхность каталитического слоя, демонстрирует лучшие характеристики при работе топливного элемента. Авторы связывают это с более эффективным увеличением площади протекания электрохимической реакции.

В вопросе технологии изготовления МЭБ у исследователей нет единого мнения. В работах, посвященных испытаниям МЭБ, фигурирует методика напыления каталитического слоя как на газодиффузионные слои, так и непосредственно на полимерный электролит.

Новый подход к изготовлению был предложен авторами работы [37]. В данном исследовании иономер Нафиона, используемый в качестве протонообменной мембраны, наносился на катодный и на анодный

каталитические слои. В результате был достигнут не только отличный межфазный контакт между полимерным электролитом и каталитическим слоем с низким сопротивлением, но и были устранены трещины благодаря проникновению в них иономера. Образовавшиеся таким образом гидрофильные каналы с ионной проводимостью улучшают водный менеджмент, снижают потери при массопереносе и облегчают перенос протонов, повышая эффективность использования Pt/C катализаторов.

1.4 Катализаторы для водородных топливных элементов

Основные усилия исследователей, занимающихся изучением материалов для топливных элементов с протонообменными мембранами, в настоящее время направлены на улучшение характеристик как протонообменных мембран, так и электрокатализаторов. Из двух реакций, протекающих на электродах, катодная реакция является лимитирующей, поэтому катализаторы реакции восстановления кислорода требуют особого внимания [38-40]. Известно, что наибольшей активностью в данной реакции обладает платина. Существующую концепцию электрокатализаторов можно определить следующим образом: электрокатализаторы состоят из микро/наночастиц углеродного материала, на поверхности и в порах которого закреплены наночастицы платины или ее сплавов [41, 42, 43]. Микро- и наноструктура этих катализаторов определяется: формой, структурой и размером частиц углеродного носителя; размером металлических наночастиц и их пространственным распределением; архитектурой наночастиц, которая определяется их формой и характером распределения компонентов в объеме наночастиц [9, 42-44].

Катализаторы для водородных топливных элементов должны соответствовать ряду требований: иметь развитую активную поверхность, обладать электронной проводимостью, быть устойчивыми к коррозии, к действию сильных окислителей и восстановителей, проявлять низкую чувствительность к действию каталитических ядов [45]. Не менее важным

аспектом при выборе такого материала помимо его высокой активности в реакции восстановления кислорода является его стоимость. Так как основным компонентом современных катализаторов является дорогостоящий металл – платина [46, 47], то значительную долю от стоимости всего топливного элемента составляет сам катализатор. Высокая стоимость и исчерпаемость запасов данного металла существенно затрудняют коммерциализацию водородной энергетики. Поэтому возрастает количество работ и исследований, направленных на создание новых катализаторов с меньшим содержанием платины без потерь функциональных характеристик [48, 49].

В последние годы существенно возрос интерес к созданию катализаторов, содержащих би- и триметаллические наночастицы, проявляющие высокую активность в реакции электровосстановления кислорода. Такие материалы создаются на основе сплавов платины и d-металлов (Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Mn) с различным типом структуры: сплав [50] и оболочка-ядро – общепринятое название в мировой литературе «core-shell» (рис. 9) [46, 51, 52].

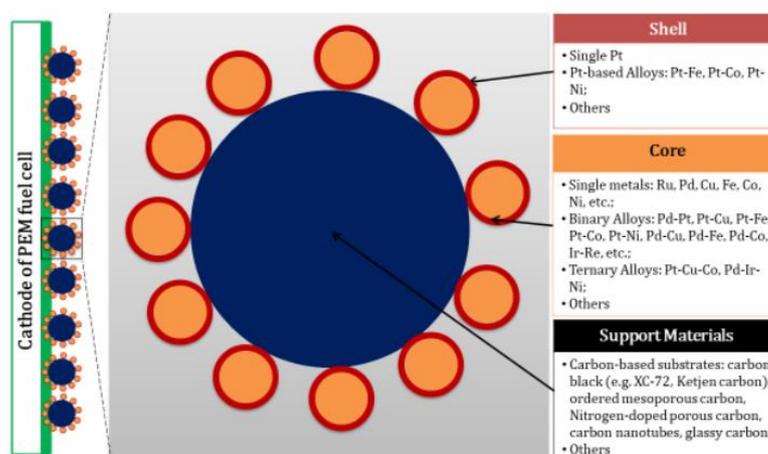


Рисунок 9 – Строение катализатора со структурой оболочка-ядро [53]

Включение в состав катализатора недорогих металлов позволяет значительно снизить стоимость катализатора. Показано, что атомы легирующего компонента способны повышать активность катализаторов за счет ряда эффектов, включая повышение стойкости платины к окислению,

уменьшение межатомного расстояния в металлической решетке, что облегчает адсорбцию молекул кислорода и развитие поверхностных дефектов [54-56]. Ряд работ [57-59] указывает на то, что положительное влияние компонентов сплава на частицы катализатора также заключается в повышении их устойчивости к агрегации, что особенно важно для обеспечения стабильности катализаторов на кислородном электроде.

Среди биметаллических PtM/C катализаторов высокую активность в РВК отмечают у платиноникелевых [60], платинорутениевых [61, 62] и платинокобальтовых [63] катализаторов. Большое количество работ посвящено созданию платиномедных катализаторов [51, 64, 65]. Авторами [51, 66] установлено, что платиномедные катализаторы способны проявлять даже более высокую каталитическую активность в РВК, чем платиновый катализатор.

Известно, что состав и структура PtM/C катализаторов изменяются в процессе их эксплуатации из-за перестройки поверхности наночастиц, вызванной преимущественным растворением легирующего компонента, обладающего меньшей термодинамической стабильностью по сравнению с платиной. Контакт биметаллических наночастиц с растворами электролитов приводит к селективному растворению атомов легирующего компонента (рис. 10) преимущественно из поверхностного слоя наночастиц [67-69]. В результате в процессе эксплуатации наблюдается либо полное выщелачивание легирующего компонента, либо переход наночастиц во вторичные структуры с преобладанием атомов платины в их поверхностном слое [70, 71].

Похожая так называемая «de-alloyed» структура наночастиц (рис. 10) может быть получена кислотной обработкой биметаллических катализаторов, приводящей к растворению слабосвязанных частиц легирующего металла [66, 73].

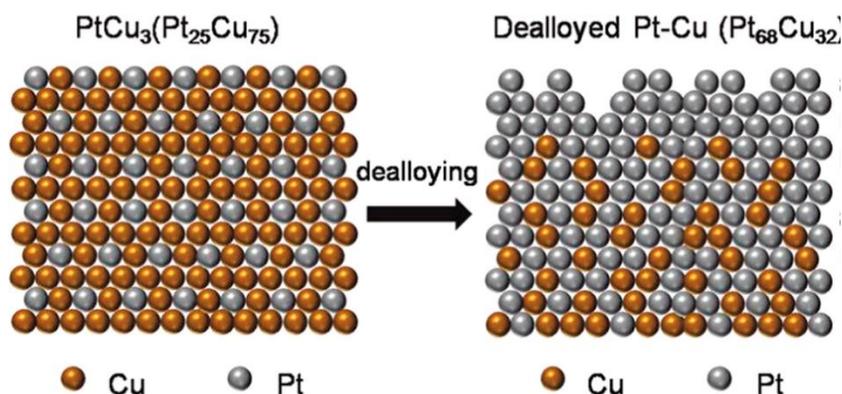


Рисунок 10 – Схема растворения слабосвязанных атомов легирующего металла из катализатора со структурой типа сплав [72]

В этом случае сохраняется положительное влияние легирующих атомов на каталитическую активность платины.

1.5 Дегградация компонентов МЭБ

1.5.1 Дегградация катализатора

Еще одним ключевым вопросом для коммерциализации топливных элементов с протонообменной мембраной помимо стоимости катализатора является его долговечность. До сих пор срок службы существующих катализаторов для их применения в реальных системах не удовлетворяет требований, предъявляемых к современным технологиям. Исследования в данном направлении в основном сосредоточены на изучении механизмов дегградации катализаторов для удовлетворения долгосрочных эксплуатационных потребностей [74, 75]. Основными факторами, которые оказывают влияние на срок службы топливного элемента являются: истончение протонообменной мембраны [76-78], дегградация каталитического слоя из-за агломерации наночастиц платины [79, 80] или коррозии углеродного носителя [81, 82.] и разрушение газодиффузионного слоя [83]. Наиболее критичным фактором считают дегградацию каталитического слоя, поэтому вопрос повышения стабильности катализатора и долговечности КС привлекает к себе все больше внимания исследователей.

Катализаторы для водородных топливных элементов можно разделить на три группы: катализаторы на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродную или другие подложки; платиновые катализаторы, легированные другими металлами; катализаторы на основе неблагородных металлов и металлоорганических комплексов. Каждая группа обладает достоинствами и недостатками, особенностями в процессе деградации. Основные механизмы деградации катализаторов представлены на рисунке 11. К ним относятся: растворение наночастиц платины размером менее 3 нм; окисление углеродного носителя, обуславливающее отрыв наночастиц платины; селективное растворение частиц d-металлов из биметаллических катализаторов; агломерация наночастиц; переосаждение платины с мелких наночастиц на более крупные (так называемое Оствальдское дозревание); изменение формы наночастиц (рис. 11).

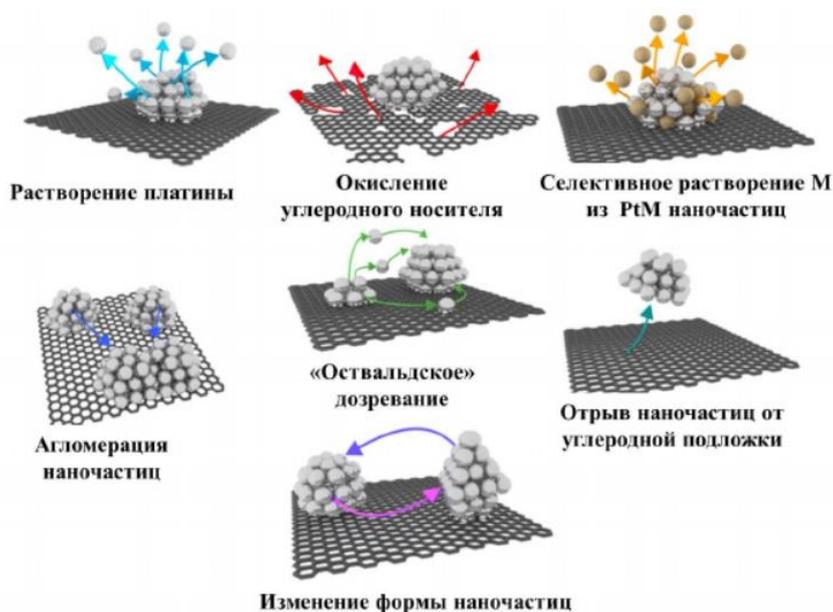


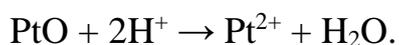
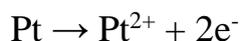
Рисунок 11 – Основные механизмы деградации катализаторов на углеродном носителе при работе ТЭ [84]

Установлено, что деградация может быть обусловлена различными процессами, влияющими на микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности катализатора [85, 86].

Авторы работ [4, 87, 88] уделили особое внимание деградации платины и углерода в платиновом катализаторе при различных режимах тестирования топливного элемента. Механизмы деградации этих материалов включают дозревание и изменение состава катализатора из-за коррозии, отравление десорбированными из подаваемых газов каталитическими ядами, к которым эти катализаторы особенно чувствительны, изменение абсорбционных и диффузионных свойств катализатора.

Для катализаторов, содержащих биметаллические частицы отмечается более высокая стабильность [89, 90]. Однако в процессе работы топливного элемента с таким материалом происходит селективное растворение легирующего компонента, что приводит к отравлению полимерного электролита.

Растворение частиц платины также возможно. Процесс протекает согласно уравнениям:



Далее образующиеся ионы платины диффундируют в мембрану, где происходит их осаждение [91]. Потери платины из катализатора таким образом могут быть существенными. Исследователи [92] провели эксперимент с контролем содержания платины в катализаторе до и после работы топливного элемента в течение 200 часов. Было зафиксировано уменьшение количества платины на 6,5% по сравнению с ее исходным содержанием.

Другой важной причиной деградации катодного катализатора является окисление углеродного носителя. Следствием этого является как полная потеря контакта наночастиц с носителем, так и облегчение их перемещения по поверхности с последующей агломерацией. Известно, что чем больше средний размер наночастиц и массовая доля платины в катализаторе, тем выше стабильность катализатора. В процессе работы топливного элемента электрокатализатор, содержащий крупные наночастицы будет деградировать в меньшей степени за счет практически полного отсутствия процессов,

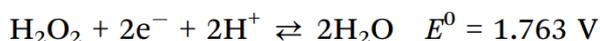
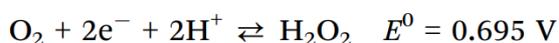
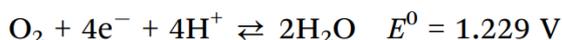
связанных с перемещением наночастиц по поверхности подложки, агрегации и растворения мелких наночастиц платины. Однако, такие материалы характеризуются малой электрохимически активной площадью поверхности и, соответственно, недостаточной каталитической активностью.

1.5.2 Дегградация полимерного электролита

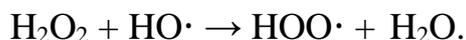
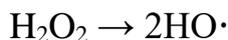
Одним из ключевых компонентов топливного элемента с полимерным электролитом является протонообменная мембрана. Фторуглеродные полимеры с сульфокислотными группами различной структуры и состава служат полимерным электролитом благодаря их высокой химической и термической стабильности по сравнению с углеводородными полимерами. Но в жестких условиях работы топливного элемента всё равно постепенно происходит дегградация полимерной мембраны под действием различных факторов. Был проведен ряд исследований, в которых сообщается о многочисленных причинах и механизмах разрушения, выявленных при работе полимерных мембран в составе мембранно-электродного блока топливного элемента [22, 27, 93].

Можно выделить три основных процесса, протекающих параллельно и приводящих к ухудшению характеристик протонообменных мембран в процессе их эксплуатации в составе топливного элемента.

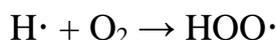
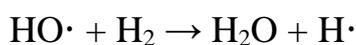
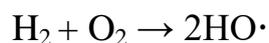
Первый из них - окисление мембраны. Общеизвестно, что разрушение мембран в основном вызывается химическим воздействием на полимер [26, 94]. Реакция восстановления кислорода может протекать в двух параллельных направлениях: по четырехэлектронному механизму с образованием молекул воды, и по двухэлектронному механизму с образованием перекиси водорода.



Под действием тепла или в присутствии катионов d-металлов из перекиси могут образовываться радикалы:



Еще одним возможным способом образования радикалов является прямая реакция между водородом и кислородом на поверхности наночастиц платинового катализатора:



Разрушение полимера под действием пероксида водорода (рис. 12) может происходить четырьмя различными способами [26, 27, 95]:

- 1 - разрушение концевых карбоксильных групп с укорочением полимерной цепи;
- 2 - разрушение C-S связи сульфокислотных групп;
- 3 - разрушение эфирной связи C-O;
- 4 - атака третичного атома углерода боковых цепей.

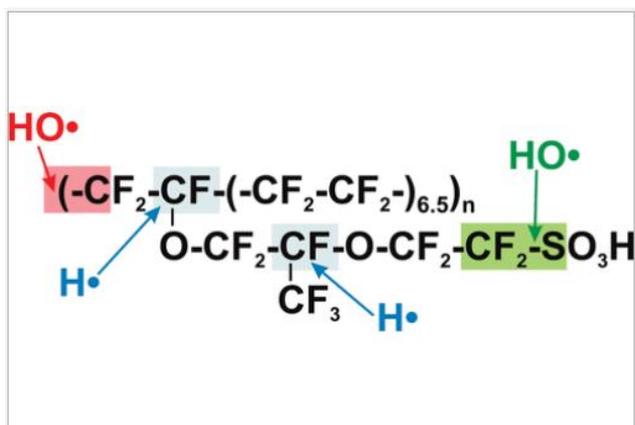


Рисунок 12 – Места радикальной атаки перфторированной мембраны [96]

Подробные механизмы деградации основной цепи иономера (рис. 13) и атаки сульфо-групп (рис. 15), находящихся в боковой цепи предложены в работах [96, 97].

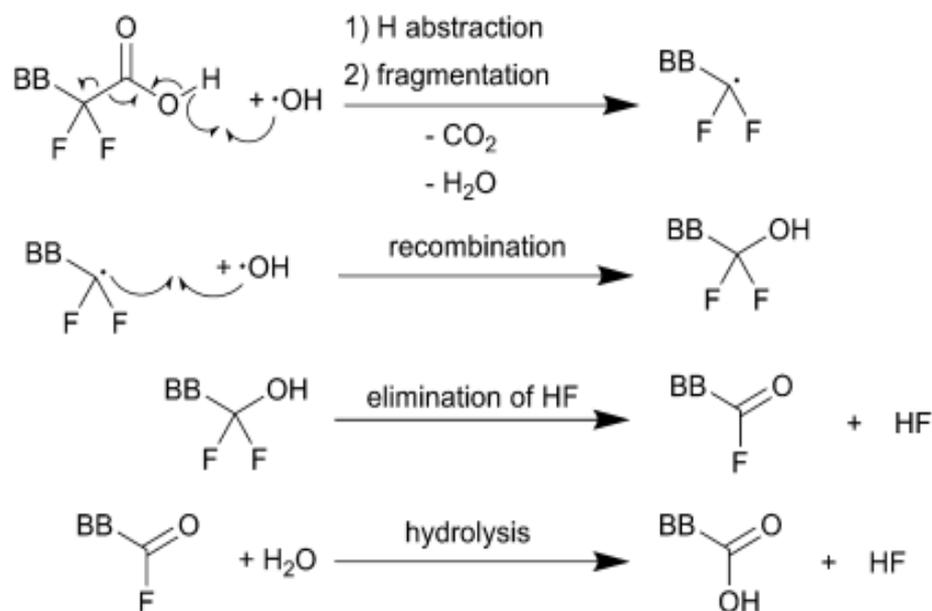


Рисунок 13 – Механизм деградации основной цепи [97]
(BB – матрица перфторированного иономера)

Во всех случаях разрушение полимера приводит к высвобождению ионов фтора, а в последних трех случаях снижается обменная емкость мембран. В процессе тестирования ТЭ высвобождение ионов фтора увеличивается (рис. 14).

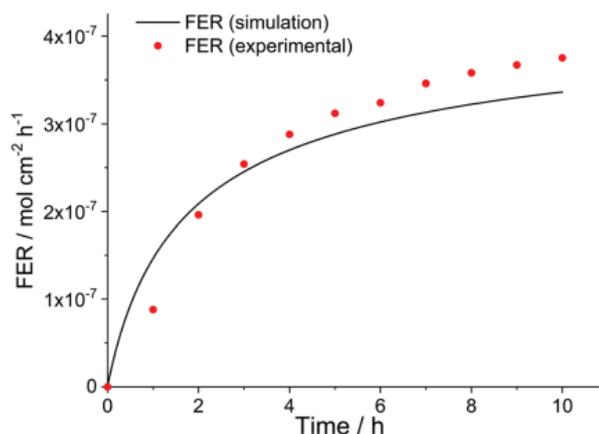


Рисунок 14 – Изменение скорости высвобождения фторид-ионов во время тестирования ТЭ [26]

Процесс разрушения боковых цепей ускоряется благодаря такому явлению как кроссовер водорода. Данный процесс обусловлен газовой проницаемостью мембраны, преимущественно для молекул водорода,

которые проникая в катодное пространство, вступают в реакцию с кислородом и образуют гидроксо-радикалы [20, 22]. Авторы [20] отмечают, что кроссовер водорода является важной причиной ускорения деградации мембраны.

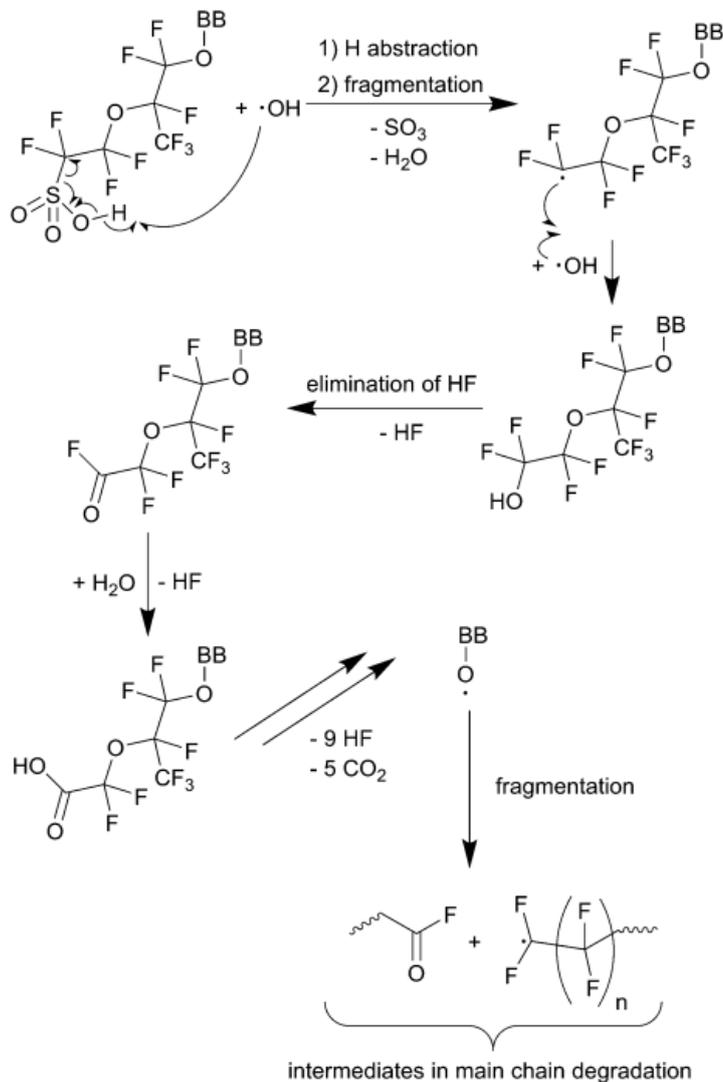


Рисунок 15 – Механизм деградации боковой цепи [96]

Исследователи [98] проводили изучение влияния величины тока кроссовера водорода на деградацию полимерной мембраны в единичной ячейке водородного топливного элемента. В работе сообщается, что предельная плотность тока составляла $\approx 0,8$ мА/см² при атмосферном давлении и температуре 80°C, а кроссовер водорода увеличивался с ростом температуры ячейки, влажности и давления подаваемых газов, причем последний фактор

оказался наиболее значительным. В качестве основного механизма деградации иономера авторы рассматривают химическую деградацию под действием гидрокси- и перокси-радикалов, образующихся при каталитическом сгорании газов. Так же авторы отмечают, что данные радикалы способны образовываться в присутствии уже незначительных примесей ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} , что ускоряет деградацию мембраны. Первостепенной задачей авторы видят разработку ионообменной мембраны, устойчивой к воздействию перекиси водорода и радикалов. Эффективным решением на их взгляд является нанесение слоя, препятствующего диффузии газа через мембрану и задерживающего ионы металлов.

Однако некоторые исследователи говорят и о положительном эффекте присутствия кроссовера водорода. В работе [99] изучено влияние кроссовера на растворение и агломерацию наночастиц платины. Известно, что наибольшей каталитической активностью обладают более мелкие наночастицы платины, которые обладают невысокой стабильностью. В следствии этого происходит деградация катализатора. Авторы данной работы предполагают, что из-за наличия процесса диффузии водорода через мембрану в катодную область происходит следующее: диффундирующий водород восстанавливает оксиды платины (рис. 16), уменьшая количество ее ионов и замедляя процесс деградации катализатора.

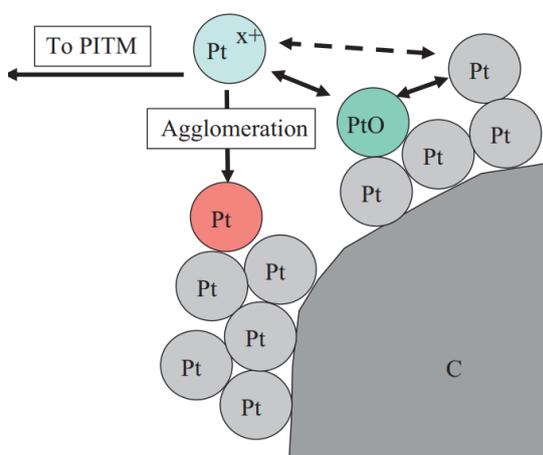


Рисунок 16 – Схема растворения наночастиц платины [99]

Следовательно, чем меньше количество водорода проходит через мембрану, тем выше концентрация ионов платины в катодной области, что в дальнейшем приводит к их осаждению и агломерации. Как сообщают авторы [4], осаждение частиц платины может происходить в мембране и в иономере каталитического слоя за счет восстановления водородом растворившихся и диффундировавших туда ионов платины (рис. 17).

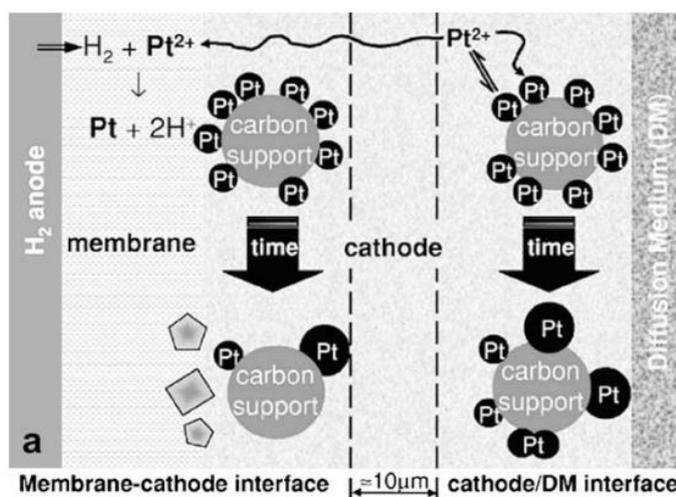


Рисунок 17 – Схема миграции частиц платины в мембране и каталитическом слое [100]

В следствие этого после проведения стресс-тестирования исследователи [100, 101] наблюдали появление платиновой полосы на границе ионообменная мембрана – каталитический слой (рис. 18).

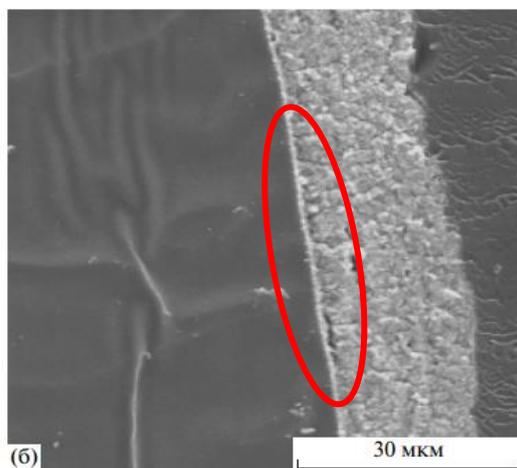


Рисунок 18 – ПЭМ-изображение среза МЭБ ТЭ после 10000 циклов [101]

С одной стороны, экспериментально подтверждена усиленная деградация полимерной мембраны в области локализации платиновой полосы [95], а с другой, некоторые исследования не показывают корреляции между присутствием частиц платины в мембране и ее деградацией [102]. Перрон и соавторы [103] предположили, что это несоответствие возникает из-за сосуществования в мембране различных видов частиц платины, таких как Pt(0), Pt(II) или Pt(IV). В то время как металлическая платина может устранять кислородсодержащие радикалы, Pt(II) катализирует разложение перекиси водорода и образование радикалов.

Следующим механизмом деградации мембраны является снижение ее механической прочности из-за циклических изменений температуры, в том числе локального разогрева, и степени набухания во время работы устройства [20, 104]. Авторы [104] исследовали влияние плотности тока и циклических изменений влажности на деградацию мембраны при работе топливного элемента. Эксперимент был проведен в условиях разомкнутой цепи, а также при плотности тока 0,05 и 0,3 А/см². Степень деградации мембраны оценивалась путем измерения величины тока кроссовера водорода и потенциала разомкнутой цепи. Авторами было показано, что наиболее быстро мембрана выходит из строя при циклических изменениях влажности в условиях отсутствия внешней нагрузки, что объясняется более высокой скоростью образования перекиси водорода. Также исследователи отмечают, что в катодной области максимальное повышение температуры из-за реакции между молекулярным водородом и кислородом составило порядка 16°C. Последующее исследование данных образцов мембран при помощи сканирующей электронной микроскопии показало наличие точечных отверстий и трещин в местах локализации разогрева.

К аналогичным выводам пришли и авторы работы [105], которые использовали термохромные пигменты и наблюдали температуру локального разогрева полимера до 140°C и плавление вокруг дефекта мембраны (рис. 19).

Они сообщают, что после 50 часов тестирования МЭБ диаметр точечного отверстия увеличился с 10 до 50 мкм. Сингх и соавторы [106] использовали инфракрасную камеру для проведения тепловизионной съемки вышедшего из строя топливного элемента. Так им удалось подтвердить наличие точек разогрева в области дефекта. Также при помощи рентгеновской компьютерной томографии они обнаружили сильное истончение мембраны в данной области.

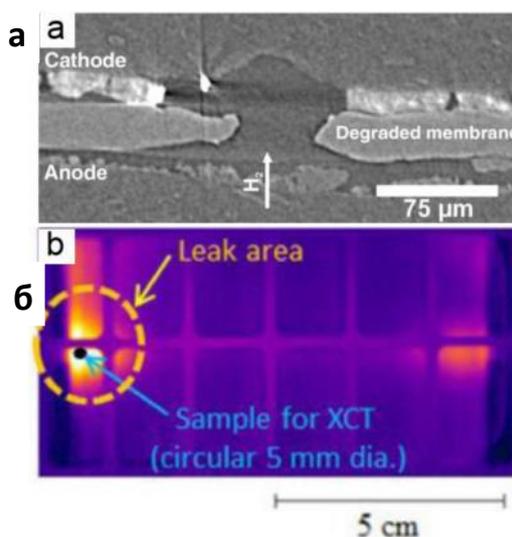


Рисунок 19 – Дegradaция мембраны в месте точечного дефекта (а) и точки локального разогрева (б) [105, 106]

При исследовании циклических изменений влажности и степени набухания мембраны Линдоу и соавторы [107] пришли к выводу, что мембранные трещины происходят от трещин каталитических слоев. Авторы [108] также обнаружили тесную корреляцию между трещинами в каталитическом слое и мембране (рис. 20).

Третьей причиной снижения эксплуатационных характеристик мембраны является ее загрязнение примесями, которые могут попадать с потоком воздуха [109] или образовываться в результате разрушения компонентов топливного элемента [110], например, биполярных пластин или катализаторов [7, 111]. Кроме того, при использовании биметаллических катализаторов следует учитывать, что катионы d-элементов могут ускорять разложение пероксида водорода [78, 112].

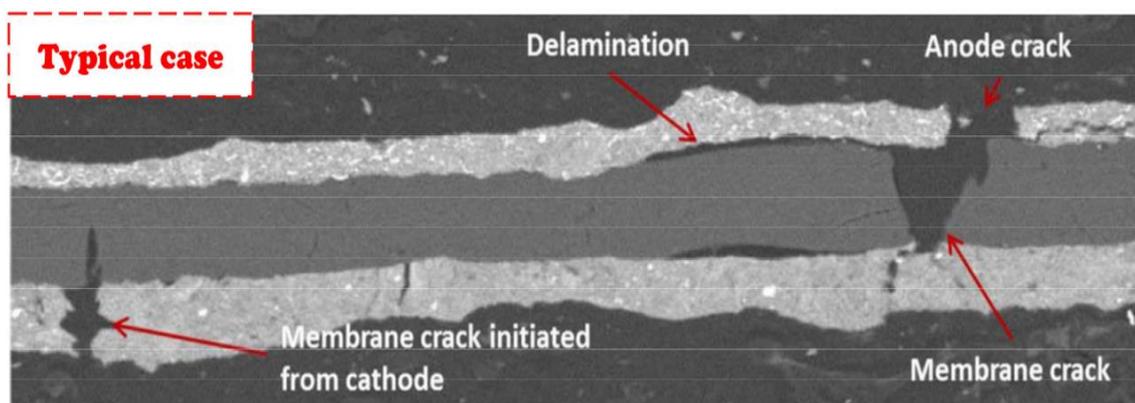
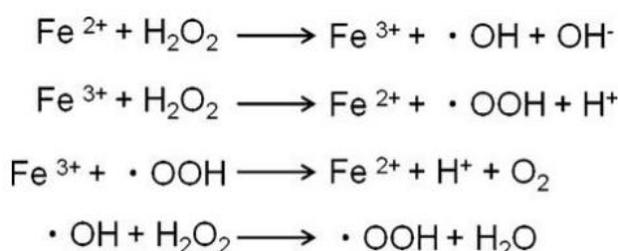
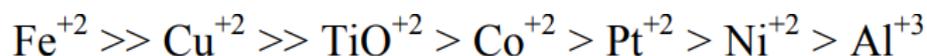


Рисунок 20 – СЭМ-изображение поперечного сечения мембранно-электродного блока после циклирования влажности [108]

Образование химически активных гидроксил радикалов при восстановлении перекиси водорода ионами железа происходит в соответствии с реакциями [27-29]:



Авторами [113] сообщается, что катионы различных d-металлов способны инициировать данную реакцию. Они предложили расположить ионы, увеличивающие скорость химической деградации полимера в следующий ряд, отображающий степень влияния иона на образование пероксо-радикалов:



Также авторами [8, 114, 115] отмечается, что катионы переходных металлов могут повышать сопротивление переносу кислорода в каталитическом слое (рис. 21). Основным механизмом переноса кислорода к активному центру, на котором происходит электрохимическая реакция с протонами, является диффузия Кнудсена.

Чем больше доступных путей переноса кислорода от газодиффузионного слоя к активному центру в каталитическом слое, тем

быстрее и легче происходит диффузия. Полизарядные катионы d-металлов, занимая ионогенные группы полимера, препятствуют транспорту как протонов, так и кислорода. Особенно заметно это для катодного пространства вблизи протонообменной мембраны.

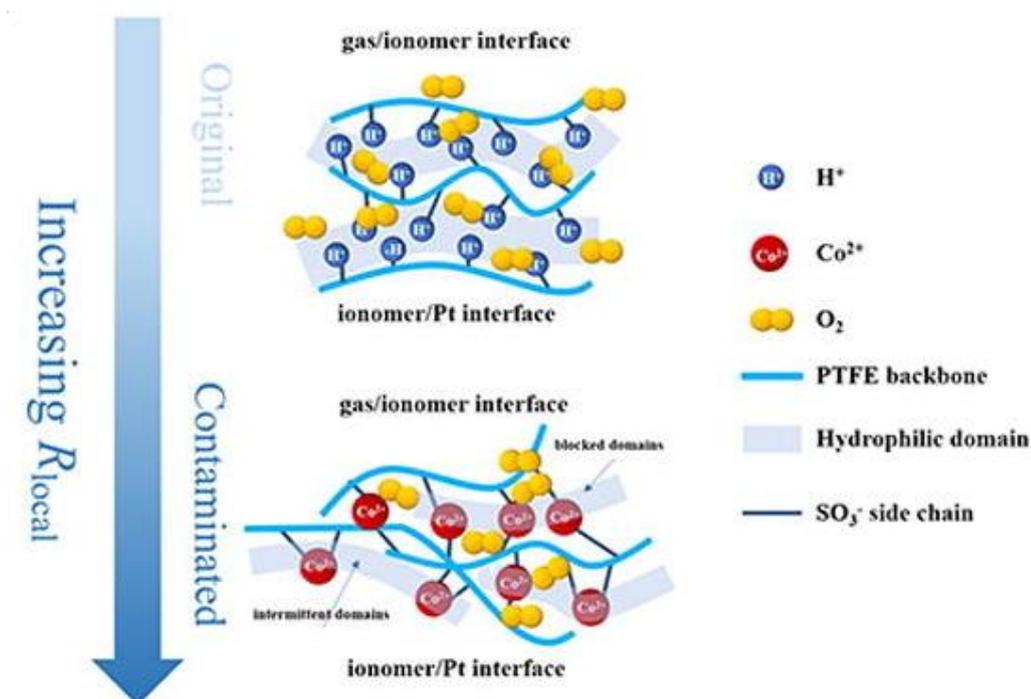


Рисунок 21 – Схематичное изображение ограничения транспорта кислорода [114]

Для оценки степени деградации ионообменных мембран в окислительной среде широко применяется тест Фентона ввиду его простоты и эффективности. Тест заключается в выдерживании полимерных материалов в водном растворе, содержащем перекись водорода (3-30%), в присутствии катионов Fe^{2+} (3–300 ppm). Длительность контакта полимеров с реактивом Фентона составляет от нескольких часов до нескольких суток при температуре 60-90°C [28-30].

Далее по изменению внешнего вида, структурных или транспортных характеристик мембран судят об их химической стойкости. На сегодняшний день в литературе имеются расхождения относительно влияния обработки

реагентом Фентона на потери ионообменной емкости и на скорость выделения фтора. Некоторые авторы обнаружили значительную потерю обменной емкости мембран после воздействия раствора Фентона, в то время как другие не наблюдали никаких изменений [116].

Тест Фентона может быть реализован двумя различными методами: метод растворения и метод ионного обмена. В первом случае полимер подвергается воздействию раствора катионов железа в перекиси водорода. Во втором случае сначала проводят реакцию ионного обмена с катионами Fe^{2+} , а затем подвергают полимер воздействию перекиси водорода. В случае использования метода обмена железо доступно внутри полимерной мембраны, поэтому меньшее количество железа может вызвать аналогичную степень деградации полимера [27].

Авторы работы [117] перед проведением тестирования переводили образцы мембран в H^+ -форму выдерживанием в кислоте, промывали в деионизированной воде при $80^{\circ}C$ в течение 1 ч для удаления возможного избытка кислотного раствора, затем грели при $60^{\circ}C$ в течение 24 ч. Чтобы вызвать химическое разложение, реактив Фентона циркулировал со скоростью непрерывного потока 3,0 мл/мин. Это значение было выбрано для того, чтобы гарантировать достаточный предварительный нагрев раствора до того, как он достигнет мембраны и гарантировать быстрое обновление раствора. Механическое напряжение было либо статическим, либо циклическим напряжением сжатия. Во время эксперимента температура поддерживалась постоянной и была равна $80^{\circ}C$. Использовали 3 об.% раствор H_2O_2 или раствор Фентона, содержащий 3 об.% H_2O_2 и 1 ppm ионов железа Fe^{2+} .

Был сделан вывод о том, что после воздействия реактива Фентона наблюдались более серьезные разрушения по сравнению с воздействием перекиси водорода, как с химической, так и с морфологической точек зрения, а также о том, что значительное напряжение при сжатии по сравнению с химическим напряжением не сильно изменило структуру и свойства исследуемых мембран.

В работе [116] мембраны размером 5,5 см × 1 см нагревали при 90°C в течение 1 ч в водных растворах 3 % перекиси водорода, затем 0,5 М растворе серной кислоты, а также в деионизированной (DI) воде. Образцы мембраны сначала подвергали ионному обмену с использованием растворов, содержащих 20, 100 или 1000 ppm Fe²⁺ в 0,1 М растворе H₂SO₄ в течение 7 дней при постоянном встряхивании. После данной процедуры мембраны несколько раз промывали водой деионизированной водой, сушили при 80°C в течение 8 ч и взвешивали. Затем исследуемые образцы по отдельности погружали в свежеприготовленный водный раствор 30 об.% H₂O₂ при 80 °С при постоянном встряхивании в течение определенного периода времени. Раствор перекиси водорода меняли каждые 4 ч в течение первых 24 ч и каждые 8 ч позже для обеспечения постоянной концентрации H₂O₂. Были отмечены потеря образцами прозрачности, образование пузырьков и точечных дефектов, а также снижение влагосодержания и ионообменной емкости для всех образцов независимо от содержания железа при кипячении в перекиси водорода более 24 ч.

Авторы работы [28] добавляли водный раствор гептагидрата сульфата железа (II) к 9,68 М перекиси водорода. Мембраны размером 15 × 20 мм и толщиной 175 мкм погружали в полученный раствор. Наблюдался экспоненциальный рост содержания фторид-ионов, а следовательно, скорости реакции, с ростом температуры, а также увеличение количества трещин с ростом температуры, однако их размер оставался примерно постоянным (100 мкм). На основании этого был сделан вывод о том, рост трещин в пленке происходит за счет объединения нескольких трещин конечного размера.

В работе [118] исследуемые образцы кондиционировались по стандартной методике. Образцы помещались в растворы 10% H₂O₂ и содержанием ионов железа 3, 30 и 300 ppm при температуре 80°C на 24 часа. Также был исследован контрольный образец, который был помещен в раствор, содержащий 30 ppm железа, на 8 часов при температуре 60°C. Было отмечено

увеличение в растворе фрагментов полимера с ростом концентрации железа и температуры.

Авторы работы [30] кондиционировали образцы по методике, описанной в работе [116]. Затем готовили раствор, содержащий 50 мг/л ионов железа из гептагидрата сульфата железа (II), к которому добавляли несколько капель концентрированной азотной кислоты для снижения pH ниже 3. Полученный раствор смешивали с 30 об.% перекисью водорода для получения раствора, содержащего 3 об.% перекиси водорода и 1 ppm ионов железа. Образцы размером 6 см x 4 см помещали в 250 мл полученного реагента Фентона на 24, 36, 48, 60, 72 и 96 ч.

В работе [27] сравнивают структуру мембраны после проведения теста Фентона двумя способами: методом растворения и методом ионного обмена. При этом воздействие проводили в течение 3–5 дней. Было установлено, что образование пузырьков внутри и на поверхности мембраны в большей степени происходит при использовании метода растворения. Кроме того, при использовании данной методики наблюдается большая степень деградации полимерного материала после 24 часов воздействия.

Авторы работы [29] рассматривают несколько подходов к проведению теста Фентона. Один из них состоит в воздействии на мембраны растворов перекиси водорода в диапазоне от 12% до 24%, концентрации железа от 2,8 мМ до 5,0 мМ при температурах от 20°C до 70°C, при этом самое длительное время погружения составляет примерно 45 мин, а самое короткое - 10 мин. Никаких существенных изменений в весе не наблюдалось, хотя наблюдались значительные изменения в морфологии. После эксперимента образцы содержали пузырьки и становились менее прозрачными. Было также отмечено, что ионообменная емкость и проводимость мембраны не изменились.

В работе [4] проводили испытания двумя вышеописанными методами. В методе растворения образцы размером 2,5 × 7,5 см помещали в 40 мл раствора 30% перекиси водорода, содержащий 16 мг/л ионов железа. Раствор с

образцом выдерживали при температуре 72°C в течение не менее 12 часов. В обменном методе исследуемые образцы помещали сначала в раствор FeCl₂ на 24 часа, а затем погружали в 40 мл раствора перекиси водорода и выдерживали при температуре 72°C в течение не менее 12 часов. Было обнаружено, что образцы теряют более 20% своего первоначального веса за несколько суток при использовании обоих методов. Потеря веса сопровождалась выделением фтора и отсутствием изменений в соотношении боковых цепей к основной. Было отмечено, что между двумя методами наблюдались различия в морфологии разлагаемых образцов. Анализ морфологии показал, что мембраны, разрушенные методом растворения, имели много отверстий, разрывов и больших пузырьков на поверхности. Толщина мембран в обоих случаях незначительно увеличилась для набухшего состояния, а длина – уменьшилась.

Отмечается, что перекись водорода приводит к деградации мембраны и в отсутствие посторонних ионов [119]. Так, выдерживание образца полимера в 30%-ом растворе H₂O₂ в течение 30 дней приводит к снижению его электропроводности и влагосодержания.

Выводы главы 1

Проведенный анализ литературных источников показал, что одной из главных проблем коммерциализации низкотемпературных топливных элементов с полимерным электролитом является дороговизна и недостаточная долговечность используемых в настоящее время материалов: протонообменных мембран и электрокатализаторов. Поэтому необходима разработка и новых протонпроводящих мембран, и высоко эффективных и дешёвых катализаторов. Решением вопроса с катализаторами может стать создание биметаллических катализаторов – материалов на основе наночастиц платины и d-металлов. Однако в условиях функционирования топливных элементов, содержащих такие катализаторы, возникают процессы селективного растворения легирующего компонента и остро встает вопрос

негативного воздействия на свойства перфторированной мембраны и, как следствие, на характеристики мембранно-электродного блока. В настоящее время эти механизмы еще недостаточно изучены, как и не изучено влияние катионов d-элементов на полимер, входящий в состав каталитических чернил. Открытость данного вопроса и послужила основанием проведения настоящей работы.

2 Объекты и методы экспериментальных исследований

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являлись перфторированные сульфокатионитовые мембраны МФ-4СК (производство ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург) и электрокатализаторы для водородно-воздушного топливного элемента.

Ионообменные мембраны

Мембраны МФ-4СК были взяты трех партий, отличие которых между собой заключается преимущественно в толщине образцов. Известно, что в современных топливных элементах в качестве полимерного электролита функционируют тонкие протонообменные мембраны. Для данного эксперимента намеренно были выбраны мембраны с достаточно большой толщиной, чтобы обеспечить возможность измерения электропроводности образцов и изучения процессов сорбции-десорбции после их работы в качестве полимерного электролита в составе мембранно-электродного блока. Основные физико-химические характеристики исследуемых образцов мембран МФ-4СК (толщина, обменная емкость (Q) и влагосодержание (W)) приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики мембран МФ-4СК

Партия мембраны МФ-4СК	Толщина, мкм	Q, ммоль/Г _{наб}	W, %
№1	300±15	0.67±0.03	20±1
№2	242±5	0.74±0.02	20±0.5

Для сорбционного эксперимента по получению мембран с контролируемой степенью насыщения ионами меди были взяты мембраны с большей толщиной из партии номер 1.

Для тестирования мембран в составе мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента использовались образцы из партии номер 2.

Катализаторы

Был исследован ряд PtCu/C электрокатализаторов, полученных на основе биметаллических наночастиц со структурой сплав (твердый раствор), нанесенных на углеродный высокодисперсный носитель – Vulcan XC-72. Метод синтеза материалов основан на одновременном восстановлении прекурсоров - меди из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и платины из $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в водно-органической среде боргидридом натрия. Аналогичным способом был получен образец, представляющий собой наночастицы меди, распределенные на поверхности углеродного носителя. Содержание металлов (масс. %) в образцах определяли по массе несгораемого остатка после прокаливания материалов в предположении, что он состоит из Pt и CuO. Соотношение металлов Pt:Cu в биметаллических катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону).

Для определения электрохимически активной поверхности (ЭХАП) биметаллические катализаторы подвергали электрохимической активации на вращающемся дисковом электроде, задавая 100 вольтамперных циклов в диапазоне потенциалов 0,04 – 1,20 В со скоростью сканирования 200 мВ/с в растворе 0,1 М HClO_4 в атмосфере аргона. Стоит обратить внимание на то, что состав всех образцов после активации становится практически одинаковым. То есть в процессе работы данных катализаторов происходит растворение определенного количества частиц меди и изменение структуры до устойчивого состояния и атомного соотношения приблизительно равного PtCu_{0.3}. В таблице 2 представлены характеристики всех исследуемых образцов катализаторов.

Определение ЭХАП проводили по окислению монослоя хемосорбированного СО. Для этого электрод в течение 20 мин. выдерживали при потенциале 0,1 В в электролите, насыщенном СО. Затем 20 мин. продували раствор аргоном, после чего, не прекращая продувку, регистрировали две циклические вольтамперограммы, по которым и проводили расчет. Величину ЭХАП рассчитывали по количеству электричества, затраченного на десорбцию или адсорбцию водорода.

Таблица 2 – Характеристики исследуемых катализаторов¹

Образец	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu}), \%$	$\omega(\text{Pt}), \%$	Атомное соотношение Pt:Cu до активации	Атомное соотношение Pt:Cu после активации	ЭХАП, м ² /г (Pt)
1	30	0	Cu	-	-
2	41.0	25.0	PtCu _{2.0}	PtCu _{0.3}	32
3	25.7	17.9	PtCu _{1.3}	PtCu _{0.3}	45
4	21.4	18.8	PtCu _{0.4}	PtCu _{0.3}	33
5	23.6	21.6	PtCu _{0.3}	PtCu _{0.2}	28
6	27.2	23.3	PtCu _{0.5} *	PtCu _{0.3}	33
7	25.6	22.3	PtCu _{0.6} *	PtCu _{0.3}	35
JM-20	20	20	Pt	-	80

*образцы катализаторов, полученные в ходе кислотной обработки

Образцы платинородных катализаторов номер 6 и 7 были получены путем кислотной постобработки образцов состава PtCu_{2.0} и PtCu_{3.0} соответственно. Обработка данных образцов заключалась в выдерживании катализатора в 1 М растворе HNO₃ при перемешивании в течение 3 часов и проводилась с целью удаления слабо связанных атомов меди с поверхности наночастиц катализатора.

¹ Образцы катализаторов и их характеристики были предоставлены к.х.н. Алексеенко А.А. (Ростов-на-Дону, Южный федеральный университет).

Для сравнения функциональных характеристик материалов использовали коммерческий платиновый электрокатализатор JM-20 (Johnson Matthey, 20% Pt).

2.2 Тестирование мембранно-электродного блока

2.2.1 Изготовление МЭБ

Перед испытанием ионообменных мембран МФ-4СК в качестве полимерного электролита в составе МЭБ топливного элемента их переводили в H^+ - форму путем выдерживания в 0,5 М растворе серной кислоты, отмывали водой от фонового электролита, а затем приводили в воздушно-сухое состояние.

Формирование МЭБ площадью 5 см^2 проводили путем нанесения каталитического слоя на поверхность газодиффузионных слоев из гидрофобизованной углеродной бумаги («Toray EC-TP1-090T» толщиной 280 мкм), с последующим прессованием газодиффузионных слоев с нанесенным катализатором и мембраны. Каталитические чернила были приготовлены с медным катализатором и с серией образцов биметаллических катализаторов со структурой типа «сплав» с различным атомным соотношением платины и меди. Биметаллические катализаторы 2-5 использовали в состоянии «как получено» до их электрохимической активации, образцы 6 и 7 – после кислотной обработки. Загрузка электродов платиной для катализаторов Pt/C и PtCu/C составляла 0,35-0,4 мг/см². Количество медного катализатора рассчитывали из условия идентичного количества меди на электроде как для образца 2 с наибольшей долей меди в сплаве.

Приготовление суспензии каталитических чернил проводилось с использованием 10% водного раствора Nafion® (DuPont), взятого в количестве 12,5 масс. % от массы катализатора, и 0,6 мл водно-изопропанольной смеси (в соотношении 2:1). Гомогенизацию чернил проводили в ультразвуковой ванне «ПСБ-Галс» в течение 1 часа. Состав каталитического слоя на обоих электродах был одинаковым. Прессование электродов и мембраны

осуществлялось при температуре 117-120°C в течение 3 минут при давлении 80 атм.

2.2.2 Измерение электрохимических характеристик МЭБ

Испытания МЭБ проводили в единичной ячейке топливного элемента ElectroChem площадью 5 см² при продувке водородом (20 л/ч, 1 атм) и воздухом (300 л/ч) при температуре 25°C.

Для изучения характеристик мембранно-электродных блоков была использована следующая программа испытаний. Сразу после сборки МЭБ измеряли спектры электрохимического импеданса в диапазоне частот 0,1 Гц – 500 кГц при амплитуде переменного сигнала 0,01 В, а также нагрузочные вольтамперные характеристики (ВАХ) в диапазоне потенциалов 0,05 – 0,9 В. Далее проводили ресурсные испытания МЭБ путем циклирования треугольными импульсами в диапазоне потенциалов 0,6 – 1,2 В (скорость развертки потенциала 0,1 В/с) в течение 10 000 циклов. Данный режим ресурсных испытаний предложен в работе [120], как альтернативный протоколу испытания, рекомендованному Департаментом энергетики США (DOE), приводящий к ускоренной деградации катализатора в МЭБ поскольку соответствует 4 000 ч работы топливного элемента в режиме старт-стоп (life test). Через каждые 2 000 циклов измеряли спектры импеданса. По завершении ресурсных испытаний повторно измеряли ВАХ мембранно-электродного блока и спектры импеданса при внешнем нагрузочном напряжении 0,5 В. Измерение электрохимических характеристик проводили с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N с блоком для измерения импеданса FRA-32.

Основными характеристиками топливного элемента являлись вольтамперная кривая (зависимость выходного напряжения от плотности тока) и зависимость выходной мощности от плотности тока.

Удельная мощность $W_{уд}$ рассчитывалась по формуле:

$$W_{уд} = i \cdot E, \quad (1)$$

где i – плотность тока, А/см²; E – напряжение, В.

После ресурсных испытаний для дальнейших исследований с поверхности мембраны удаляли катализатор при помощи изопропилового спирта и помещали ее в дистиллированную воду.

2.3 Определение содержания ионов меди в мембране

В данной работе сорбционные эксперименты включали в себя получение мембран с заданной степенью насыщения ионами меди для построения изотермы сорбции, а также количественное определение содержания ионов меди, десорбированных из образцов мембран после их тестирования в составе МЭБ в топливном элементе с платинородными катализаторами. В рамках данных экспериментов применяли потенциометрический и фотометрический методы количественного определения катионов меди.

2.3.1 Получение образцов мембран с заданной степенью насыщения ионами меди

Для получения серии мембран с различной степенью насыщения ионами меди образцы МФ-4СК, для каждого из которых предварительно была определена обменная емкость, в Н⁺-форме в отмытом состоянии погружались в растворы сульфата меди объемом 50 мл пяти различных концентраций: 0.03 моль-экв/л, 0.015 моль-экв/л, 0.0075 моль-экв/л, 0.00375 моль-экв/л, 0.001875 моль-экв/л. Для получения воспроизводимых результатов эксперимент проводили параллельно на двух образцах для каждой концентрации. При помощи медь-селективного электрода были получены значения r_{Cu} для исходного раствора и равновесных растворов над образцами мембран. По калибровочному графику рассчитали количество ионов меди в исходном растворе, в растворе над мембраной после сорбции, а также

количество ионов меди, десорбированных в воду, в которую образец помещался после контакта с раствором сульфата меди, чтобы исключить учет неэквивалентно сорбированных ионов. Также потенциометрически определяли рН исходных и равновесных растворов.

На основании полученных данных с учетом обменной емкости мембран была рассчитана степень насыщения каждого образца по формуле 2:

$$\theta = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{сорб}} - n_{\text{отмыв}}}{m_{\text{мб}} * Q}, \quad (2)$$

где $n_{\text{исх}}$ – количество катионов меди в исходном растворе, моль; $n_{\text{сорб}}$ – количество катионов меди в равновесном растворе после сорбции, моль; $n_{\text{отмыв}}$ – количество десорбированных катионов меди в воде, моль; $m_{\text{мб}}$ – масса мембраны, г; Q – обменная емкость мембраны, моль/г.

Потенциометрическое определение ионов меди. Содержание ионов меди в растворе сульфата меди определяли с помощью медь-селективного электрода (ЭЛИС-131Cu, производитель ООО «Измерительная техника»), потенциал которого измеряли относительно стандартного хлоридсеребряного электрода. Согласно паспортной методике содержание меди определяют с регулированием общей ионной силы путем добавления раствора нитрата калия. В таком случае крутизна электродной функции соответствует паспортной. Однако в условиях сорбционных экспериментов добавление еще одного сорта противоионов в раствор является неприемлемым. Измерение потенциала электрода без буферирования раствора показало, что с высокой достоверностью зависимость описывается уравнением прямой, наклон которой также близок к нернстовскому для двухзарядных ионов (рис. 22).

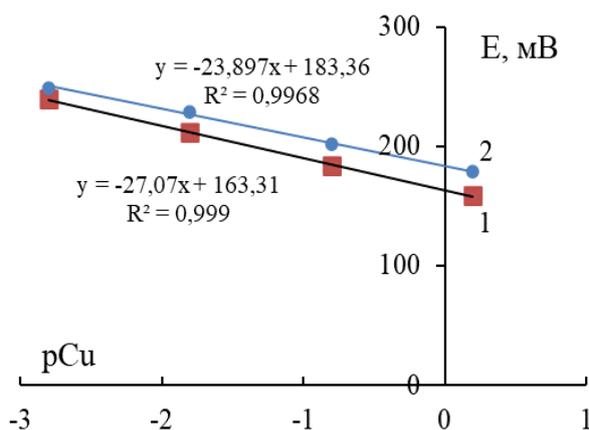


Рисунок 22 – Калибровочный график для медь-селективного электрода, полученный по паспортной методике: 1 - с регулированием общей ионной силы, 2 - без регулирования

Для расчета концентрации ионов меди в растворе над мембраной использовалось уравнение, полученное при калибровке электрода без буферирования раствора.

2.3.2 Определение степени насыщения мембран ионами меди после тестирования в МЭБ с биметаллическими катализаторами

Для предварительной оценки полноты десорбции катионов меди из мембраны, которую тестировали в составе МЭБ с биметаллическим катализатором, был проведен следующий эксперимент. С поверхности образца мембраны после его работы в топливном элементе с катализатором PtCu_{0,4} тщательно удалили остатки катализатора и поместили его на сутки в 50 мл раствора серной кислоты с концентрацией 0,5 моль/л, что заведомо содержит многократный избыток протонов, так как масса мембраны не превышает 1 г, а ее обменная емкость составляет примерно 0,7 ммоль/г. На следующие сутки этот образец мембраны поместили в новую порцию раствора, сохранив предыдущую порцию для анализа на содержание катионов меди. И затем повторили это действие еще раз, получив тем самым три порции раствора серной кислоты по 50 мл после контакта с образцом мембраны. Для каждой порции провели количественное определение содержания в ней

катионов меди фотометрическим методом с купризоном, чувствительность которого составляет 0,001 мг в 25 см³ раствора. В результате этого эксперимента в первой пробе (после первых суток) было обнаружено 0,087 мг меди, в то время как во второй и третьей пробе содержание меди оказалось ниже предела обнаружения. Поэтому далее в работе для десорбции ионов меди из мембраны после ее работы в составе МЭБ с платиномедными катализаторами применяли однократное погружение мембраны в раствор серной кислоты, считая, что на этой стадии десорбция катионов меди протекает полностью.

После фотометрического определения содержания десорбированной меди в растворе серной кислоты рассчитывали степень насыщения мембраны катионами меди. Расчет степени насыщения производили по следующей формуле:

$$\theta = \frac{2 * n(Cu^{2+})}{Q * m_{мб}} \quad (3)$$

где $n(Cu^{2+})$ - количество десорбированных в кислоту ионов меди, моль;
 Q – обменная емкость мембраны, моль/г; $m_{мб}$ - масса мембраны, г.

Фотометрическое определение ионов меди с купризоном. Мембрану, с поверхности которой тщательно был удален катализатор при помощи изопропанола, приводили в равновесие с дистиллированной водой, а затем заливали 50 мл 0,5 М серной кислоты. Далее согласно ГОСТ 10554-2016 фотометрическим методом определяли количество десорбированных из мембраны в кислоту ионов меди. Данный метод основан на образовании окрашенного в синий цвет комплексного соединения меди (II) с купризоном. Градуировочные растворы готовились колбах на 50 мл и имели следующий состав: 0,01 мг/мл раствор сульфата меди в различном объеме – 0,2 мл, 0,5 мл, 1 мл, 2 мл и 3 мл; 2,5 мл раствора аммония лимоннокислого однозамещенного; 1 мл 10% раствора аммиака; 2,5 мл 0,1% водно-спиртового раствора купризона. Растворы проб готовились аналогично. Объем аликвоты равновесного раствора подбирался таким образом, чтобы интенсивность

окраски пробы визуально была не насыщеннее самого концентрированного градуировочного раствора. Так как определение концентрации ионов меди в данном методе проводят в аммиачно-цитратной среде при рН 8,5-9,5, то рН проб контролировали и при необходимости доводили до нужного значения концентрированным раствором аммиака. Через 10 минут после приготовления растворов измеряли их оптическую плотность по отношению к контрольному раствору в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм при длине волны 600 нм.

2.4 Спектрофотометрия мембран в видимой и УФ области

Спектрофотометрические измерения в УФ и видимой областях обычно проводят для растворов, однако, такие измерения можно провести и для веществ, находящихся в другом агрегатном состоянии - газообразном, жидком или твердом.

В данной работе этот метод рассматривался как возможный для количественного определения содержания ионов меди в мембране и расчета ее степени насыщения, так как при сорбции различного количества катионов меди из раствора сульфата меди, мембраны приобретают голубую окраску различной интенсивности. Для получения зависимости оптической плотности от степени насыщения мембраны катионами меди снимали электронные спектры серии образцов перфторированных мембран МФ-4СК с известным содержанием Cu^{2+} , определенным потенциометрически по составу равновесного раствора сульфата меди (п. 2.3.1). Спектры были сняты относительно образцов в H^+ -форме в диапазоне длин волн от 350 нм до 1100 нм с шагом 1 нм.

2.5 Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Удельную электропроводность мембран определяли на основании их сопротивления, измеренного ртутно-контактным методом, как активную часть импеданса ячейки с мембраной [121], которая соответствует частоте

переменного тока более 100 кГц. Использование тока высокой частоты при измерении электросопротивления отвечает малому отклонению системы от состояния равновесия. Перед измерением мембраны приводили в равновесие с раствором индивидуального электролита с заданной концентрацией или эквимолярной (в моль-эквивалентах) смеси двух электролитов. Кондуктометрические измерения проводили при температуре 25°C.

Полную обменную емкость исследуемых мембран определяли методом смещения равновесия с избытком титранта, описанным в [122].

Влагосодержание исследуемых образцов было определено стандартным методом воздушно-тепловой сушки, описанным в [122] Экспериментальная погрешность не превышала 5%.

Исследование морфологии поверхностей мембран выполняли с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM – 7500 с приставкой для энергодисперсионного анализа².

2.6 Оценка химической стойкости мембран

При исследовании механизмов деградации компонентов МЭБ с биметаллическими катализаторами нельзя не брать во внимание процесс химической деградации мембраны, обусловленный образованием в реакции восстановления кислорода пероксо-соединений. Катионы d-металлов способны инициировать образование пероксидных и гидроксил-радикалов, которые в свою очередь атакуют перфторуглеродную цепь мембраны и группы боковых цепей. Это приводит к снижению механической прочности мембраны и уменьшению ее протонной проводимости. При этом боковая цепь в большей степени подвержена деградации и разрыву C-O и S-O связей. Разрушение этих связей подтверждается присутствием в воде, генерируемой в ходе работы топливного элемента, серной кислоты и ионов фтора.

² Исследования методом СЭМ выполнены в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» ЦКП ФГБОУ ВО «КубГУ»

Тест по Фентону

Для оценки химической стойкости мембраны в присутствии ионов меди, растворившихся из биметаллического катализатора, был проведен модельный эксперимент. Образцы перфторированной мембраны МФ-4СК из партии номер 2 (табл. 1) в H^+ -форме подвергли окислению раствором перекиси водорода без использования катализатора и с катализаторами окисления, в роли которых выступили ионы железа и меди. Реактив Фентона готовили путем растворения необходимого количества навески железоаммонийных квасцов и сульфата меди в 30% растворе перекиси водорода для получения концентрации ионов железа и меди 100 ppm. Образцы выдерживали в полученных растворах в течение 4 ч при температуре 90°C. Далее мембраны снова переводили в H^+ -форму, выдерживая их в 0,5 М растворе серной кислоты в течение 24 часов, и отмывали от фонового электролита дистиллированной водой.

Количественное определение фторидов

В настоящей работе определение концентрации фторидов осуществлялось методом ионной хроматографии с использованием жидкостного хроматографа «Стайер» (производитель ООО «НПО Аквилон», Россия), после тестирования МЭБ в составе топливного элемента. Это позволило оценить степень негативного влияния катионов меди, растворившихся из биметаллических платиномедных катализаторов различного состава и структуры. Для этого на протяжении всего времени работы топливного элемента с одним образцом катализатора через склянку Дрекслея с 200 мл деионизованной воды пропускали газ, выходящий из катодной области единичной ячейки топливного элемента. Полученный раствор фтороводорода анализировали на ионном хроматографе.

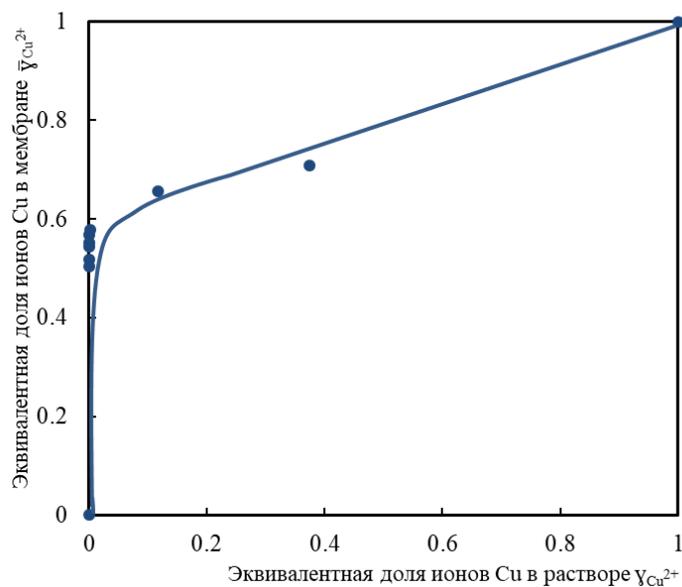
3 Результаты и их обсуждение

3.1 Изучение свойств мембран МФ-4СК в растворах, содержащих катионы меди и водорода

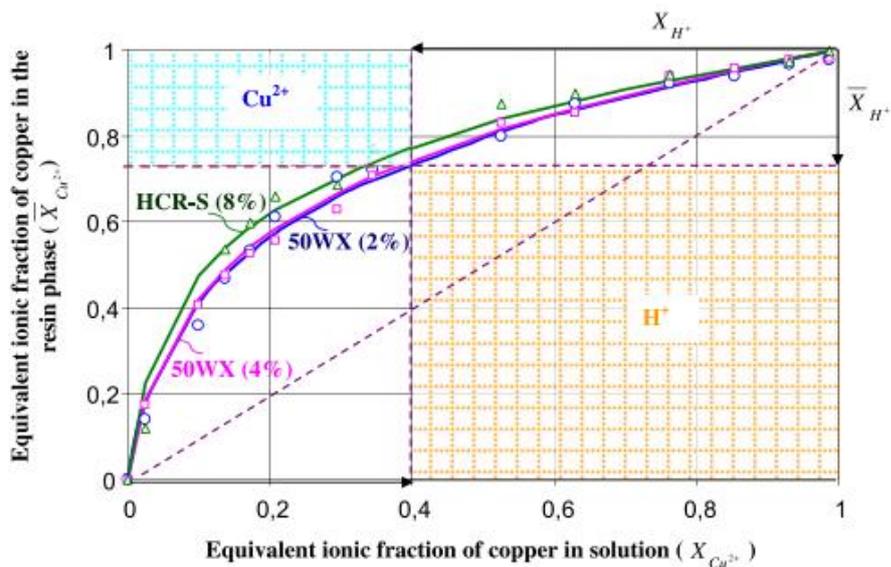
Изучение закономерностей ионного обмена является актуальным в различных областях, где нашли применение ионообменные материалы. В данном случае интерес представляет система «катионообменная мембрана – раствор, содержащий ионы меди и протоны». Такая система реализована в топливных элементах с биметаллическими катализаторами, содержащими в качестве допанта частицы меди, которые в процессе работы топливного элемента растворяются и сорбируются мембраной.

Для оценки влияния катионов меди, которые растворяются с поверхности биметаллического электрокатализатора в процессе работы топливного элемента, на характеристики протонообменной мембраны провели предварительное исследование проводящих и селективных свойств мембраны в смешанной протонно-медной форме. Изучение селективности перфторированной мембраны в растворе, содержащем катионы водорода и меди, проводили двумя методами. В качестве первого выступал традиционный метод изучения ионообменного равновесия, который основывается на определении состава смешанного раствора, содержащего сульфат меди и серную кислоту, до и после контакта с мембраной в протонной форме. На основании изменения концентрации катионов меди и водорода рассчитывали степень насыщения мембраны медью и строили график изотермы сорбции в координатах «доля, занимаемая ионами меди в мембране, – доля этих ионов в растворе», приведенный на рисунке 23.

Характер изотермы указывает на селективность сульфокатионитовой мембраны по отношению к двухзарядным катионам.



а



б

Рисунок 23 – Изотерма сорбции ионов меди мембраной МФ-4СК (а), изотерма сорбции ионов меди ионообменными смолами Dowex 50 WX (2%), Dowex 50 WX (4%), Dowex HCR-S (8%) (б) [123]

На рисунке 24 показана концентрационная зависимость степени насыщения мембраны ионами меди.

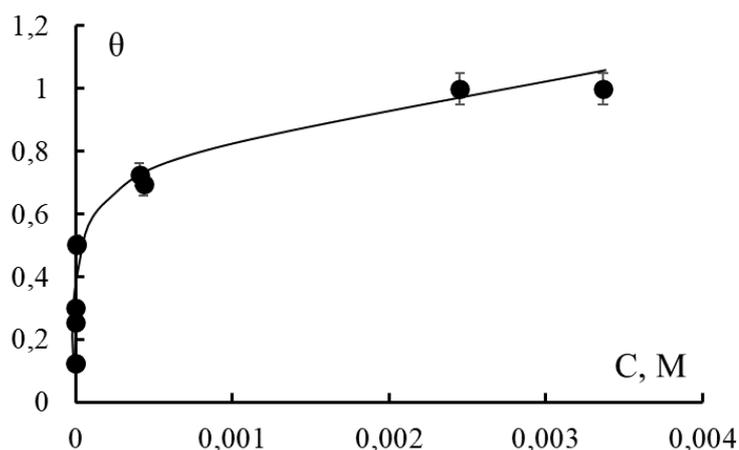


Рисунок 24 – Зависимость степени насыщения мембраны МФ-4СК ионами меди от концентрации равновесного раствора сульфата меди

Данная зависимость была использована во втором оригинальном способе определения ионного состава образцов мембран в состоянии равновесия с растворами сульфата меди различной концентрации.

Спектральные характеристики мембран

Для оценки возможности применения спектрофотометрии в качестве метода количественного определения содержания катионов меди в мембране были получены электронные спектры образцов мембран МФ-4СК с различной степенью насыщения ионами меди, которая была определена потенциометрически в эксперименте по сорбции катионов меди мембраной из растворов сульфата меди. Полученные спектры представлены на рисунке 25а. При длине волны 810 нм наблюдали характерный пик, соответствующий поглощению аквакомплекса меди (II). Обработав экспериментальные данные, получили зависимость оптической плотности пика от степени насыщения мембраны катионами меди. Эта зависимость показана на рисунке 25б.

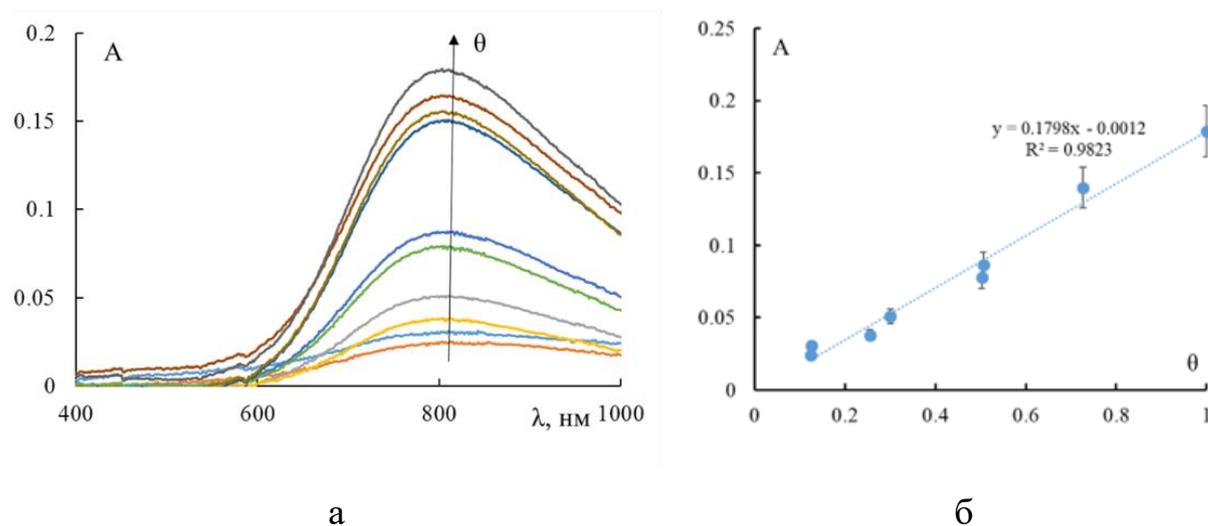


Рисунок 25 – Электронные спектры образцов мембран МФ-4СК с различной степенью насыщения ионами меди (а) и зависимость оптической плотности пика от степени насыщения образца катионами меди(б)

Из рисунка 26 видно, что с ростом степени насыщения оптическая плотность пика при 810 нм увеличивается и может быть описана уравнением прямой в пределах 10% погрешности. Это позволяет использовать спектрофотометрию в видимой и УФ-области как экспрессный метод определения степени насыщения образцов мембран катионами меди.

Проводящие свойства мембран в смешанной ионной форме

Изучены проводящие характеристики образцов мембран с контролируемой степенью насыщения медью. Для устранения влияния проводимости необменно сорбированного электролита мембраны после контакта с растворами сульфата меди были отмыты дистиллированной водой с контролем сопротивления воды над мембраной. Электрическую проводимость измеряли на переменном токе в ртутно-контактной ячейке. Для сравнения была измерена электропроводность образца МФ-4СК в H^+ -форме (нулевая степень насыщения). На рисунке 26 показана зависимость проводимости мембраны МФ-4СК от степени насыщения катионами меди.

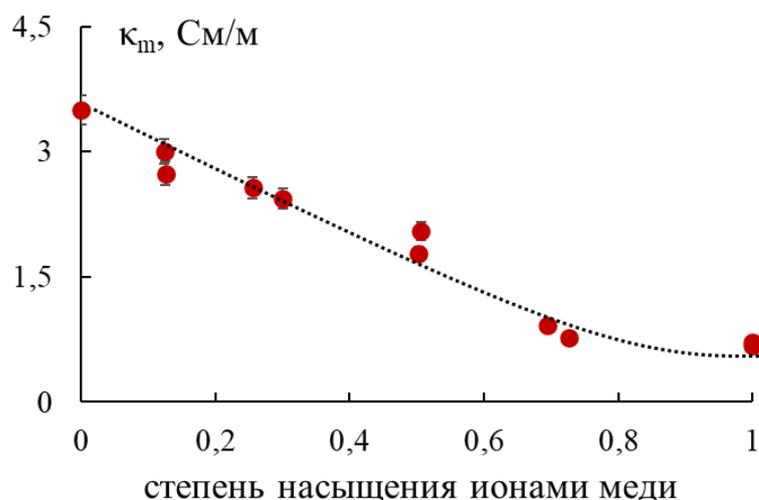


Рисунок 26 – Зависимость электропроводности мембраны МФ-4СК от степени насыщения ионами меди

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. Согласно [124] предельная эквивалентная электропроводность протонов и катионов меди в водных растворах при 25°C соответственно равна $349,8 \cdot 10^4$ и $56,6 \cdot 10^4$, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Характер полученной зависимости позволяет предположить, что ее возможно использовать как метод оценки ионной формы мембраны путем измерения электропроводности.

3.2 Изучение равновесия в системе перфторированная мембрана-раствор, содержащий сульфат меди и серную кислоту

Проблема описания состояния ионообменного равновесия актуальна для оценки селективности ионитов в системах, содержащих два и более сортов противоионов. Именно такая система и реализуется при использовании биметаллических электрокатализаторов в топливных элементах с полимерной ионообменной мембраной из-за селективного растворения легирующего металла. Так как в такого рода катализаторах в качестве легирующего компонента обычно используются d-элементы, то образующиеся ионы

являются полизарядными и мы имеем дело с переходом мембраны в смешанную ионную форму: катион водорода - катион d-металла.

Количественными характеристиками ионообменного равновесия являются изотерма ионного обмена, коэффициент равновесного распределения и константа ионного обмена (константа Никольского), для расчета которых необходима информация о составе равновесного раствора, содержащего два сорта противоионов, и содержании каждого сорта противоионов в мембране при постоянной общей концентрации равновесного раствора.

Хорошо известно, что коэффициент распределения, найденный непосредственно из эксперимента по изучению ионообменного равновесия, позволяет получить информацию об избирательной проницаемости мембраны [125- 128].

Процесс ионного обмена в ионите протекает стехиометрически. Если мембрана приведена в равновесие со смешанным раствором, содержащим противоионы различного сорта, то связь между концентрациями обменивающихся ионов в растворе и глеевой фазе будет описываться уравнением Никольского, содержащим активности ионов каждого сорта в фазе мембраны и в растворе. В данном случае константа ионного именована называется истинной. Однако, коэффициенты активности ионов в фазе мембраны, необходимые для расчета этой константы, экспериментально определить невозможно. Можно их рассчитать с использованием модельных представлений, некоторые из которых описаны в работах [129, 130]. Как правило коэффициенты активности ионов в мембране принимают равными 1 и рассчитывают, так называемую, кажущуюся (концентрационную) константу ионного обмена [131].

Традиционным методом изучения ионообменного равновесия являются эксперименты по определению состава раствора до и после контакта с мембраной [123, 132]. При этом используют различные методы расчета константы ионного обмена на основании сорбционного эксперимента. Так,

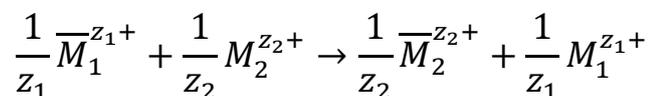
например, авторы [133] определяют константу равновесия из логарифмической формы представления изотермы ионного обмена. Достаточно широко используется способ оценки коэффициента распределения на основании изучения неравновесных характеристик мембраны, таких как удельная электропроводность в индивидуальных и смешанных растворах, содержащих два сорта противоионов и общий коион, при допущении о том, что подвижность катиона в фазе мембраны не зависит от ее ионного состава [126, 134-137]. Авторами работы [126] при изучении проводимости мембран на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (SPEEK) и Neosepta CMX в смешанных ионных формах с различным соотношением ионов Na^+/K^+ и $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ показано, что данные зависимости имеют линейный вид, что указывает на возможность использования кондуктометрии для оценки доли противоионов в мембране. Оригинальный способ определения ионного состава мембраны в состоянии равновесия с растворами, содержащими два сорта противоионов, предложен в работах [134, 135] на основании концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембраны в индивидуальных и смешанных растворах. Его отличительной чертой является использование эквимоллярных растворов двух электролитов, содержащих общий коион. Этот подход является развитием двухфазной микрогетерогенной модели и базируется на представлении мембраны, как микрогетерогенной системы, состоящей из фаз геля и межгелевого раствора. Достоинством данного метода является возможность оценить не только ионный состав гелевой фазы мембраны, но и такие транспортно-структурные параметры, как объёмные доли проводящих фаз и коэффициенты диффузии противоионов в геле. Авторами показана возможность расчета константы ионообменного равновесия в системе катионообменная мембрана МК-40 – раствор, содержащий хлорид щелочного металла и соляную кислоту. Однако применимость данного метода для оценки константы ионообменного равновесия в системах, содержащих двухзарядные противоионы, не исследовалась. В [138] была показана возможность расчета

константы ионообменного равновесия в системе “ионообменная мембрана - раствор, содержащий одно- и двузарядные противоионы”, с предположением, что электропроводность гелевой фазы мембраны в смешанном растворе определяется подвижностью и концентрацией каждого типа противоионов.

Данный метод изучения ионообменного равновесия основан на исследовании концентрационных зависимостей удельной 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. Рассмотрим подробнее подход к расчету ионного состава гелевой фазы мембраны.

3.2.1 Подход к расчету ионного состава гелевой фазы мембраны

Для реакции ионного обмена



уравнение Никольского имеет вид [139]:

$$K_1^2 = \frac{\overline{a}_2^{1/z_2} a_1^{1/z_1}}{a_1^{1/z_1} \overline{a}_2^{1/z_2}}, \quad (4)$$

где \overline{a}_i^{1/z_i} , a_i^{1/z_i} - активности ионов сорта i в фазе мембраны и в растворе, соответственно; z_i - заряды противоионов; K_1^2 - константа ионообменного равновесия.

Принимая коэффициенты активности ионов в мембране равными 1, ввиду невозможности их экспериментального определения, а также учитывая, что концентрация противоионов в мембране определяется главным образом ее обменной емкостью (Q), константу Никольского (K_1^2) можно записать в виде:

$$\frac{\theta_2^{z_2} \overline{c}^{1/z_2 - 1/z_1}}{\theta_1^{z_1}} = K_1^2 \frac{c_2^{z_2} \gamma_2^{z_2}}{c_1^{z_1} \gamma_1^{z_1}}, \quad (5)$$

где θ_i - доля обменной емкости мембраны, занятой противоионами сорта i , $\theta_i = \frac{\bar{c}_i}{\bar{c}}$; \bar{c}_i - концентрация противоионов сорта i в мембране; \bar{c} - общая концентрация противоионов в мембране; γ_i - коэффициенты активности противоионов в растворе.

Для расчета константы равновесия основным экспериментальным затруднением является необходимость оценки ионного состава мембраны. Предлагаемый подход заключается в оценке соотношения противоионов в гелевой фазе мембраны из концентрационных зависимостей ее удельной электропроводности в индивидуальных растворах и их эквимольной смеси. Согласно микрогетерогенной модели, ионообменный материал может быть представлен как разупорядоченная смесь двух псевдофаз: гелевой фазы, включающей полимерные цепи и гидратированные фиксированные группы, и фазы внутреннего равновесного раствора, идентичного по свойствам раствору за пределами мембраны. Электропроводность такой системы может быть выражена через электропроводности ее отдельных фаз по уравнению [140, 141]:

$$\kappa_m = \bar{\kappa}^{f_1} \kappa_{sol}^{f_2}, \quad (6)$$

где κ_m , $\bar{\kappa}$, κ_{sol} - удельные электропроводности мембраны, ее гелевой фазы и равновесного раствора; f_1, f_2 - объемные доли фаз геля и межгелевого раствора.

Логарифмическая форма данного уравнения позволяет рассчитать значения параметров f_1, f_2 и $\bar{\kappa}$ на основании концентрационной зависимости удельной электропроводности мембраны. При этом предполагается, что величины f_1 и f_2 не зависят от ионной формы мембраны. В таком случае электропроводность мембраны в индивидуальных растворах можно записать в виде:

$$\kappa_{m,1} = \bar{\kappa}_1^{f_1} \kappa_{sol,1}^{f_2} \quad (7)$$

$$\kappa_{m,2} = \bar{\kappa}_2^{f_1} \kappa_{sol,2}^{f_2} \quad (8)$$

Основным допущением данного подхода является предположение, что в смешанном растворе электропроводность мембраны описывается уравнением такого же вида:

$$\bar{\kappa}_{\Sigma} = \bar{\kappa}_{\Sigma}^{f_1} \kappa_{\text{sol},\Sigma}^{f_2} \quad (9)$$

Проводимость мембраны в смешанном растворе в точке изоэлектропроводности равна:

$$\bar{\kappa}_{\Sigma} = \bar{\kappa}_1 \beta_1 + \bar{\kappa}_2 \beta_2 \quad (10)$$

где $\bar{\kappa}_{\Sigma}$, $\bar{\kappa}_1$, $\bar{\kappa}_2$ – электропроводность гелевой фазы ионита в смешанном и индивидуальных растворах ионов сорта 1 и 2; β_i – эквивалентная доля противоионов сорта i в геле: $\beta_i = \theta_i = Q_i/Q$.

Хотя на самом деле в смешанных растворах электролитов подвижности ионов и не остаются неизменными, допускаем, что до суммарной концентрации 1,0 н. подвижности противоионов в фазе мембраны в гетероионной форме будут такими же, как в гомоионной, и будет выполняться равенство $\beta_1 + \beta_2 = 1$. С учетом этого можно получить выражение для расчета эквивалентной доли в мембране одного из противоионов, например, β_2 :

$$\beta_2 = \frac{\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_{\Sigma}}{\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_2} \quad (11)$$

Для 2:1-валентных электролитов, уравнение Никольского принимает вид:

$$\frac{\bar{c}_2^{1/2}}{\bar{c}_1} = K_1^2 \frac{c_2^{1/2} \gamma_2^{1/2}}{c_1 \gamma_1}. \quad (12)$$

В литературе для расчета константы Никольского используется упрощенная форма уравнения (12):

$$\frac{\theta_2^{1/2}}{\theta_1 Q^{1/2} \rho^{1/2}} = K_1^2 \frac{c_2^{1/2}}{c_1}, \quad (13)$$

где ρ – плотность мембраны, а концентрацию противоионов в фазе мембраны рассчитывают на основании ее обменной емкости.

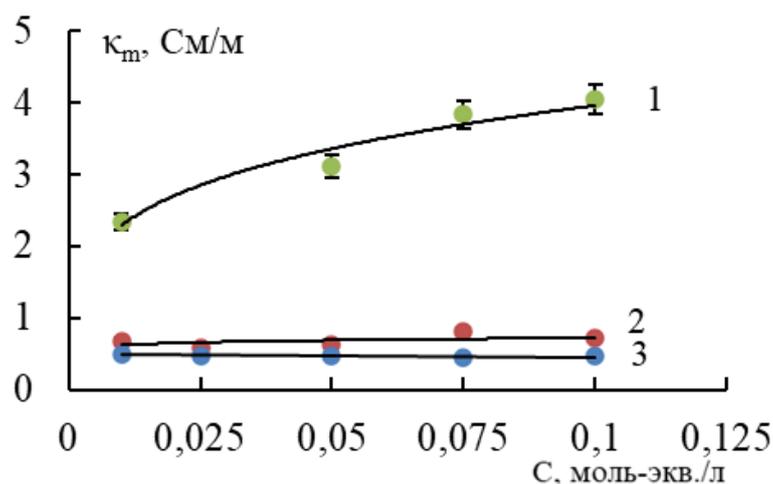
Учитывая, что $\beta_i = \theta_i$, получим выражение для константы ионообменного равновесия:

$$K_1^2 = \frac{(1/\sqrt{\alpha_2} - \sqrt{\alpha_2})C^{1/2}\gamma_1}{(1/\sqrt{\beta_2} - \sqrt{\beta_2})Q^{1/2}\rho^{1/2}\gamma_2^{1/2}}. \quad (14)$$

В связи с указанными выше допущениями, данный метод применим в области разбавленных растворов в районе точки изоэлектропроводности, значения которых для различных электролитов необходимы для расчета значений β_i . Использование значений электропроводности мембран в растворах с концентрацией менее 0.1 М, что соответствует области изопробности, позволяет пренебречь доннановской сорбцией электролита мембраной [142].

3.2.2 Расчет константы ионообменного равновесия в системе мембрана МФ-4СК – смешанный раствор сульфата меди и серной кислоты

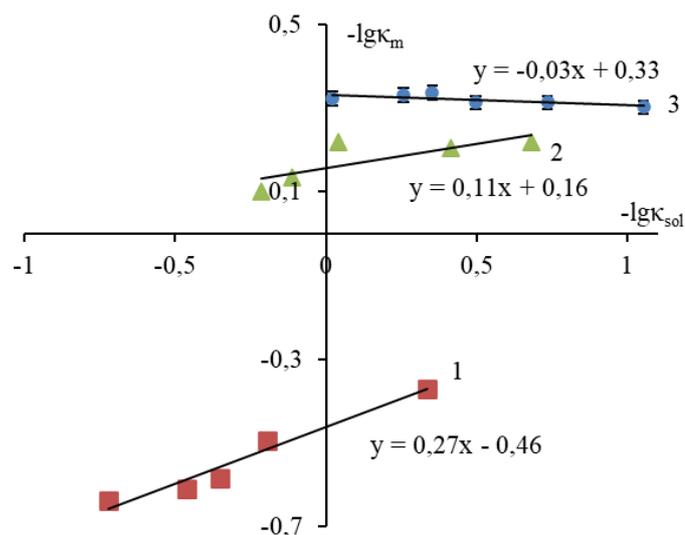
Расчет константы ионообменного равновесия был произведен с использованием концентрационных зависимостей электропроводности мембран МФ-4СК в индивидуальных растворах сульфата меди и серной кислоты, а также в растворах, содержащих эквимолярные смеси этих электролитов. Полученные графики представлены на рисунке 27. 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. Величина электропроводности гелевой фазы мембраны может быть определена из координат точки пересечения концентрационной зависимости проводимости мембраны и раствора. Для этого была также измерена электрическая проводимость каждого раствора электролита.



1 – H_2SO_4 , 2 – $H_2SO_4 + CuSO_4$, 3 – $CuSO_4$

Рисунок 27 – Концентрационные зависимости электропроводности мембраны МФ-4СК

На основании полученных кондуктометрических данных для мембран и равновесных растворов были построены билогарифмические зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК, изображенные на рисунке 28. Согласно формуле (6), углы наклона представленных зависимостей соответствуют объемной доле внутреннего равновесного раствора. Как видно из рисунка, угол наклона прямых существенно зависит от состава равновесного раствора. Так, наибольшее значение наблюдается в растворе серной кислоты (рис. 28, прямая 1), наименьшее в растворе сульфата меди (рис. 28, прямая 3), а в смешанном – промежуточное значение (рис. 28, прямая 2). Известно, что в растворах кислот как правило наблюдаются завышенные значения объемной доли внутреннего равновесного раствора из-за повышенной подвижности катиона водорода. В то же время присутствие в фазе мембраны многозарядных катионов d-элементов оказывает «сшивающий эффект» на структуру мембраны из-за их прочного взаимодействия одновременно с несколькими фиксированными ионами [143]. Это может оказывать влияние как на структуру мембран, так и на значения модельных параметров, в частности объемные доли проводящих фаз.



1 – H₂SO₄, 2 – CuSO₄+ H₂SO₄, 3 – CuSO₄

Рисунок 28 – Билогарифмические зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК в растворах электролитов и их эквимольной смеси

Эти зависимости использовались для определения координат точек изопроводимости и параметров структурной неоднородности f_1 и f_2 , которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Координаты точек изопроводимости и структурные параметры мембран МФ-4СК

Раствор	$\bar{\kappa}$, Ом ⁻¹ м ⁻¹	C_{iso} , моль/л	f_1	$f_2 = 1-f_1$
H ₂ SO ₄	4.30	0.021	0.73	0.27
CuSO ₄ + H ₂ SO ₄	0.66	0.043	0.88	0.12
CuSO ₄	0.45	0.011	0.97	0.026

Для исследуемой мембраны МФ-4СК значения $\bar{\kappa}_{H_2SO_4}$, $\bar{\kappa}_{CuSO_4}$, $\bar{\kappa}_\Sigma$ равны 4.30, 0.45 и 0.66 См/м соответственно. Следовательно, значение β_2 равно 0.94, а константа ионообменного равновесия, рассчитанная по формуле 14, равна 3.7. Полученное значение 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 [123].

Таким образом, по результатам исследований концентрационных зависимостей удельной электропроводности мембран в гомо- и гетероионной формах можно судить об избирательности поглощения ионов мембраной. Перфторированная мембрана МФ-4СК обладает селективностью по отношению к катионам меди, которые должны поглощаться первыми в процессе работы топливного элемента с биметаллическим платиномедным катализатором.

3.2.3 Расчет чисел переноса

Числа переноса ионов через мембрану, их равновесное распределение в мембране и растворе и электропроводность связаны между собой. Поэтому для мембраны, находящейся в смешанной ионной форме, можно рассчитать числа переноса на основании кондуктометрических измерений.

Ранее в п. 3.2.1 была показана возможность расчета константы ионообменного равновесия в системе “ионообменная мембрана - раствор, содержащий одно- и двузарядные противоions”. Согласно вышеупомянутым уравнениям, эквивалентная доля противоions рассчитывается из значений проводимости мембраны в индивидуальных и в смешанных растворах в точке изоэлектропроводности (уравнение 11).

Также через значения электропроводности можно выразить и число переноса ионов определенного сорта (\bar{t}_i) в мембране:

$$\bar{t}_1 = \frac{1}{1 + \frac{\bar{C}_2 \bar{\kappa}_2}{\bar{C}_1 \bar{\kappa}_1}} \quad (15)$$

Учитывая, что:

$$\bar{\kappa}_i = \bar{C}_i \bar{u}_i,$$

где \bar{u}_i – подвижность иона сорта i в мембране, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Во время работы топливного элемента мембрана не содержит коионов. Следовательно, число переноса противоions определяется только

подвижностью и концентрацией каждого типа противоионов в гелевой фазе мембраны и может быть рассчитано по формуле:

$$\bar{t}_1 = \frac{1}{1 + \frac{\bar{\kappa}_2}{\bar{\kappa}_1} \left(\frac{\bar{\kappa}_1 - \bar{\kappa}_\Sigma}{\bar{\kappa}_\Sigma - \bar{\kappa}_2} \right)}. \quad (16)$$

Применительно к изучаемой системе, содержащей в качестве противоионов катионы меди и водорода, полученное уравнение для расчета чисел переноса протонов в мембране через эквивалентные доли ионов можно записать в виде:

$$\bar{t}_{H^+} = \frac{1}{1 + \frac{\beta_2 \bar{\kappa}_{CuSO_4}}{\beta_1 \bar{\kappa}_{H_2SO_4}}}. \quad (17)$$

На рисунке 29 представлен график зависимости рассчитанных по формуле 17 чисел переноса протонов и катионов меди в мембране от эквивалентной доли ионов меди в гелевой фазе мембраны.

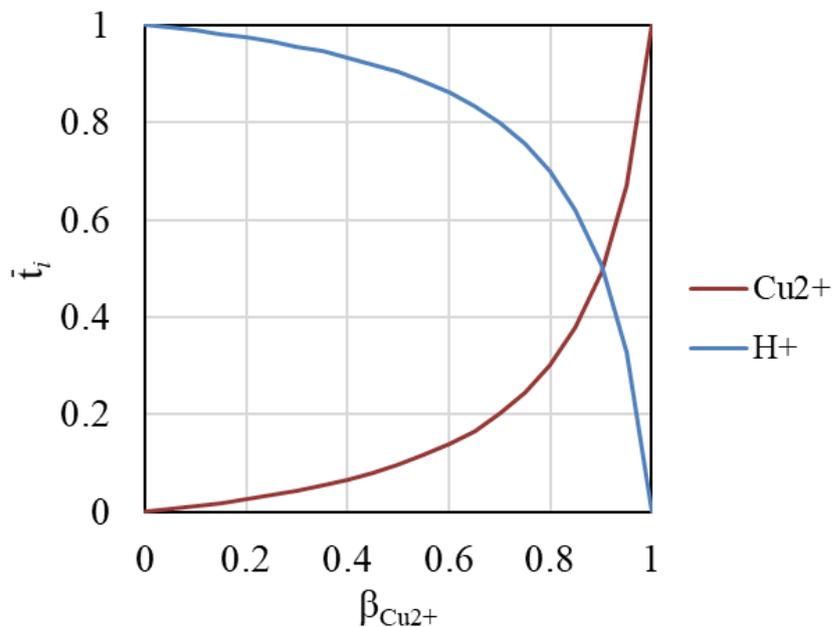


Рисунок 29 – Зависимости чисел переноса катионов водорода и меди в мембране от эквивалентной доли ионов меди

Как видно из рисунка, при увеличении содержания меди в мембране вплоть до 90%, число переноса катионов водорода снижается не более чем в два раза по сравнению с протонной формой, и остается на довольно высоком уровне.

3.3 Изучение влияния катионов меди на химическую стойкость мембран МФ-4СК

Известно, что катионы d-элементов способны выступать в качестве катализаторов разложения пероксида водорода, наиболее сильные каталитические свойства проявляет ион железа (II). Можно предположить, что присутствие катионов меди может ускорять процесс деградации мембраны гидрокси- и пероксильными радикалами.

В настоящей работе при исследовании химической стойкости образцы перфторированной мембраны МФ-4СК были подвергнуты окислению реактивом Фентона, содержащим 100 ppm ионов Fe^{2+} и 100 ppm ионов 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 4.

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

Условия окисления	W , %	Q , ммоль/г _{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±1	0.89±0.02	302±5
$H_2O_2+100\text{ ppm }Cu^{2+}$	23±0.5	0.87±0.02	284±22

Видно, что в растворе, не содержащем ионы d-элементов, мембрана сохраняет свои характеристики. Визуальные изменения образца также не

значительны, что подтверждается микрофотографиями, сделанными при помощи сканирующего электронного микроскопа (рис. 30).

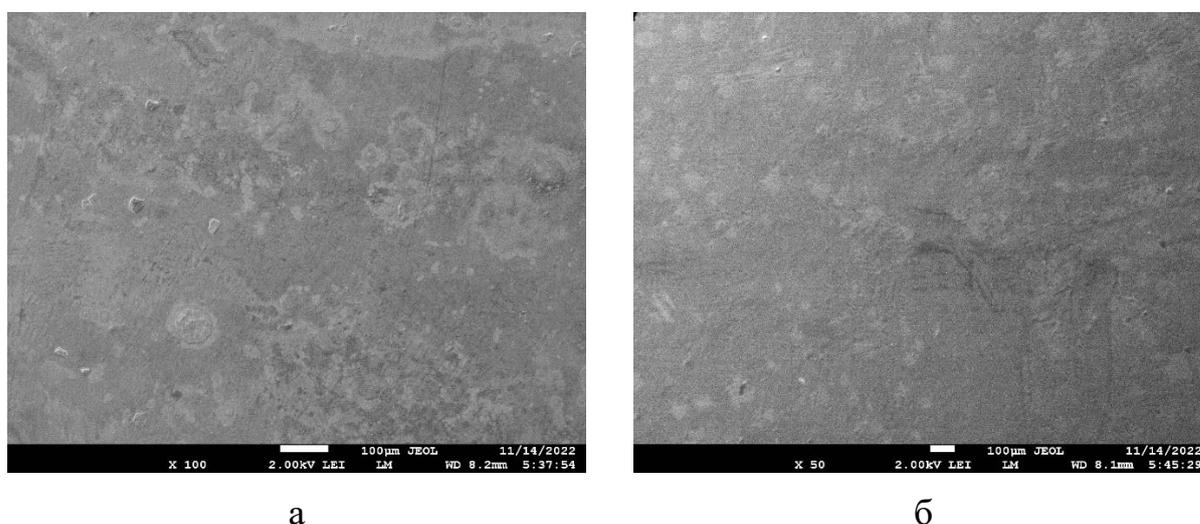
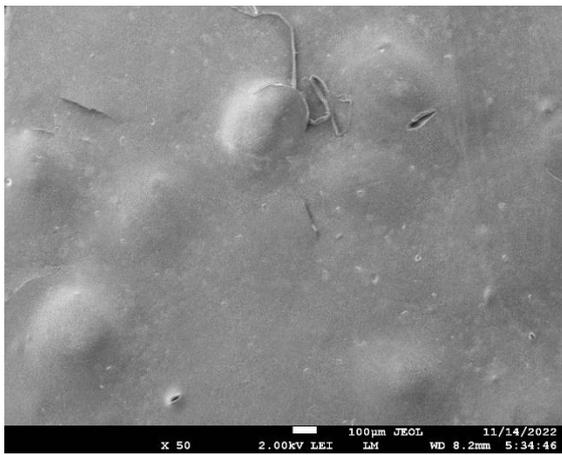


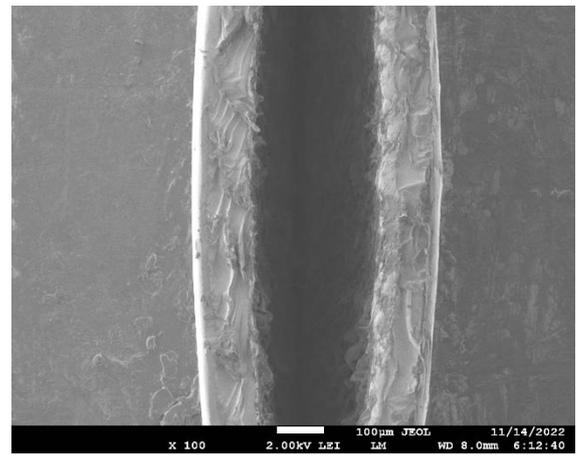
Рисунок 30 – Микрофотографии поверхности образца мембраны МФ-4СК после теста с реактивом Фентона без катализатора разложения перекиси водорода

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.

В случае присутствия в растворе перекиси водорода катионов железа, катализирующих процесс окисления, на мембране можно наблюдать появление трещин и полостей размером, сопоставимым с толщиной мембран (рис. 31). Данные дефекты образуются внутри мембраны из-за разрушения полимерных цепей. Это приводит к существенному увеличению влагосодержания мембран и толщины на 38% и 25% соответственно.



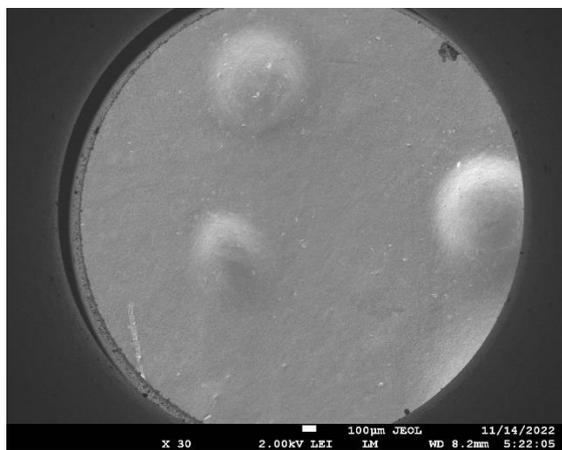
а



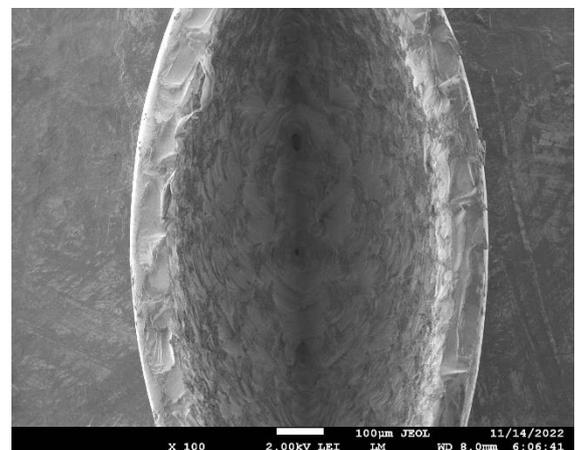
б

Рисунок 31 – Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) образца мембраны МФ-4СК после теста Фентона в присутствии Fe^{2+}

Деградация структуры мембраны менее выражена в присутствии ионов меди, что согласуется с результатами [112]. В этом случае в качестве дефектов наблюдаются только полости (рис. 32), при этом влагосодержание и толщина увеличиваются в меньшей степени - на 10% и 18% соответственно.



а



б

Рисунок 32 – Микрофотографии поверхности (а) и среза (б) образца мембраны МФ-4СК после теста Фентона в присутствии Cu^{2+}

Можно сделать вывод, что ионы меди тоже проявляют каталитическую активность в реакции разложения пероксида водорода, что ранее наблюдалось в работе [78]. Вероятно, механизм каталитического действия аналогичен механизму действия катионов железа, и 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 гидрокси- и пероксильными радикалами.

Выводы главы 3

Проведена оценка константы ионообменного равновесия $\text{H}^+/\text{Cu}^{2+}$ с использованием концентрационных зависимостей проводимости мембраны в растворах сульфата меди и серной кислоты. Полученная величина константы указывает на селективность протонообменной мембраны по отношению к катионам меди, находящимся в растворе одновременно с протонами. Предложен метод расчета чисел переноса катионов меди и водорода для мембраны МФ-4СК в смешанной ионной форме при условии отсутствия коионов в составе МЭБ с биметаллическим катализатором.

Проведена оценка химической стойкости мембран МФ-4СК в окислительной среде при помощи теста Фентона. Показано, что мембрана практически полностью сохраняет свои характеристики после контакта с раствором пероксида водорода в отсутствие катализаторов окисления. В случае, когда в растворе перекиси водорода присутствуют катионы Fe^{2+} , на мембране можно наблюдать появление трещин и полостей размером, сопоставимым с толщиной образца. Деградация мембраны менее выражена, если в качестве катализатора окисления используются ионы Cu^{2+} . В этом случае наблюдается только образование полостей. Более низкий каталитический эффект двухзарядных катионов меди обусловлен низкой стабильностью ионов Cu (I) и Cu (III). Следовательно, предположение о том, что присутствие катионов меди должно существенно ускорять процесс разрушения мембран при их работе в качестве полимерного электролита в топливном элементе с биметаллическими платинородными катализаторами не получило подтверждения.

4 Электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков с биметаллическими катализаторами

4.1 Результаты испытаний МЭБ топливных элементов с необработанными катализаторами

В работе были испытаны МЭБ с катализаторами различного состава: коммерческий платиновый катализатор JM-20 (Johnson Mattew), лабораторный образец медного катализатора, а также экспериментальные образцы биметаллических катализаторов со структурой сплав с различным атомным соотношением платины и меди в состоянии «как получено» (образцы 2-5 Табл. 2) и подвергшиеся кислотной постобработке с целью удаления с их поверхности слабо связанных атомов меди.

На первом этапе исследовали характеристики МЭБ с медным катализатором и катализаторами со структурой сплав до кислотной обработки. Изучение вольтамперных характеристик МЭБ после ресурсных испытаний показало, что для медного катализатора плотность тока на 2 – 3 порядка меньше по сравнению с платиновым, что соответствует ее низкой каталитической активности в реакции восстановления кислорода (рис. 33).

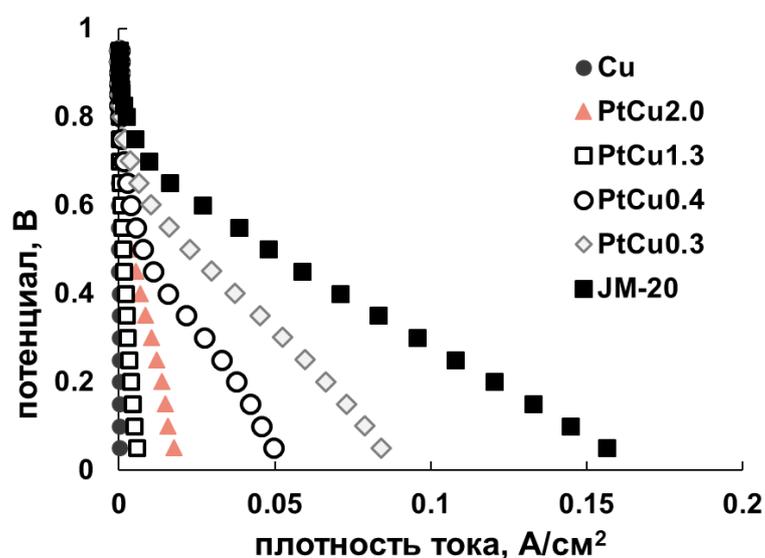


Рисунок 33 – Вольтамперные характеристики МЭБ с необработанными и коммерческим катализаторами после тестирования в ТЭ

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. 34) и плотности тока, протекающего в топливном элементе, с увеличением количества меди в катализаторе.

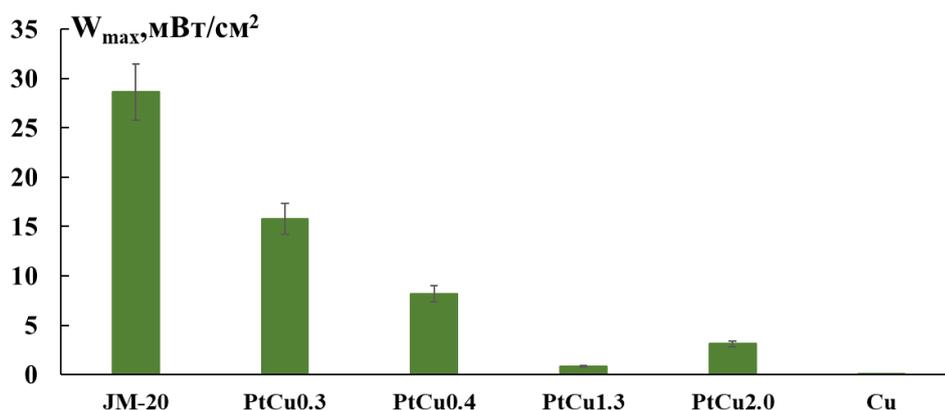


Рисунок 34 – Величины максимальной удельной мощности (W_{max}) для МЭБ с необработанными и коммерческим катализаторами

На основании спектров импеданса, измеренных через каждые 2 000 циклов, оценили изменение омического сопротивления МЭБ (рис. 35).

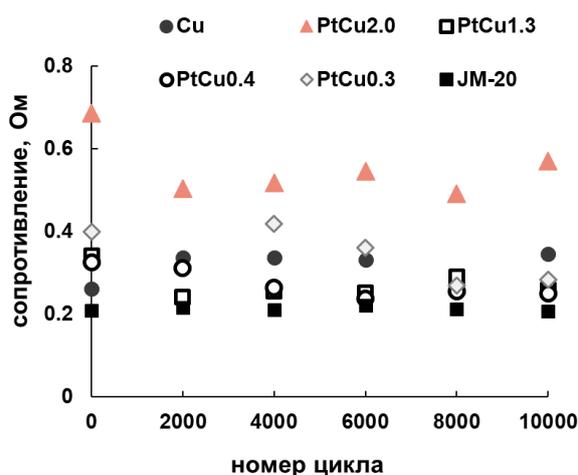


Рисунок 35 – Сопротивление мембранно-электродных блоков с биметаллическими и коммерческим катализаторами при тестировании ТЭ

Данное сопротивление соответствует омическому сопротивлению всего МЭБ, но главным образом определяется сопротивлением полимерного электролита. На проводимость полимерного электролита влияет как его степень набухания, которая зависит от плотности тока, протекающего через систему, так и ионная форма. Наблюдаемые различия между сопротивлением МЭБ с различными катализаторами обусловлены ионной формой полимерного электролита.

Ожидаемо самые низкие значения сопротивления характерны для МЭБ с платиновым катализатором. Наибольшим сопротивлением обладает мембранно-электродный блок с катализатором PtCu_{2.0}. Значения сопротивления мембранно-электродных блоков с остальными образцами катализаторов имеют промежуточные значения и близки друг к другу. Во всех случаях после проведения ресурсных испытаний проводимость МЭБ снижается от 15 до 25 %. Достаточно низкое сопротивление МЭБ с Cu/C катализатором обусловлено малыми токами, протекающими через систему, и, как следствие, меньшей долей катионов меди в мембране по сравнению с катализатором PtCu_{2.0}/C.

4.2 Характеристики МЭБ топливных элементов с кислотнo-обработанными катализаторами

Анализ вольтамперных (рис. 36) и мощностных характеристик (рис. 37) с кислотнo обработанными катализаторами (образцы 6, 7 Табл. 2) показал, что удельная мощность МЭБ для них существенно выше, по сравнению с необработанными образцами и сопоставимые с результатами испытаний коммерческого платинового катализатора JM-20.

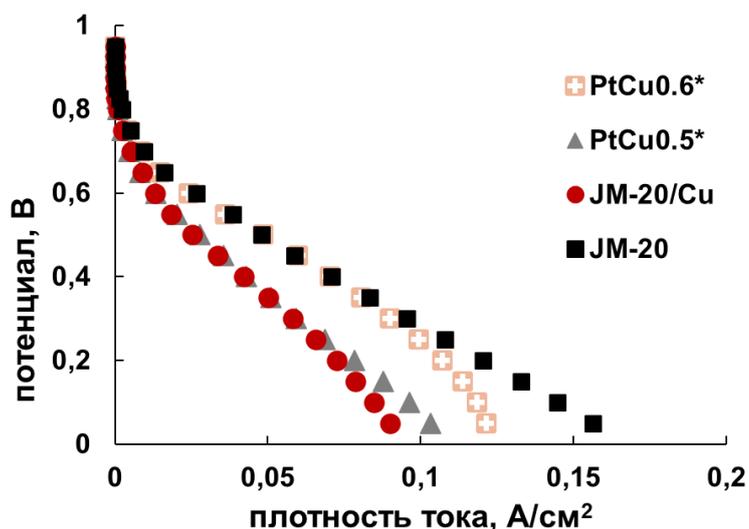


Рисунок 36 – Вольтамперные характеристики МЭБ с кислотно обработанными и коммерческим катализаторами после тестирования в ТЭ

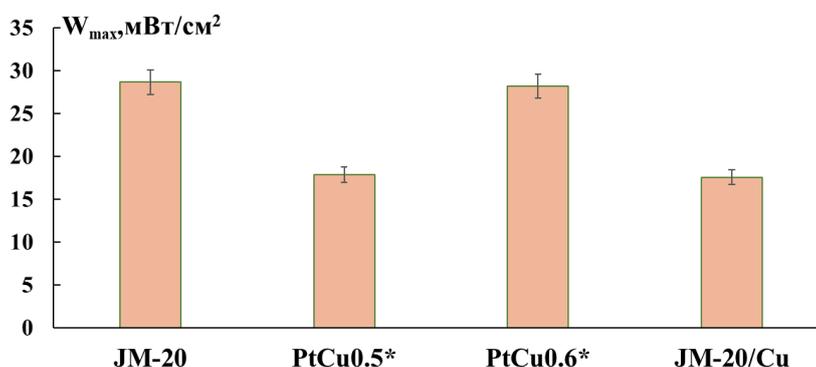


Рисунок 37 – Величины максимальной удельной мощности для МЭБ с кислотно-обработанными и коммерческим катализаторами

Такое же заключение можно сделать и относительно сопротивления мембранно-электродных блоков с данными образцами катализаторов, измеренного в процессе тестирования топливного элемента (рис. 38).

Исследование влияния первичного состава катализаторов на его характеристики после кислотной обработки показало, что в случае катализатора с первоначально более высоким содержанием меди PtCu_{3,0} (после кислотной обработки PtCu_{0,6}) удельная мощность мембранно-электродного блока несколько выше и близка к таковой для коммерческого катализатора JM-20, чем для кислотно обработанного образца с исходным составом PtCu_{2,0} (после кислотной обработки PtCu_{0,5}).

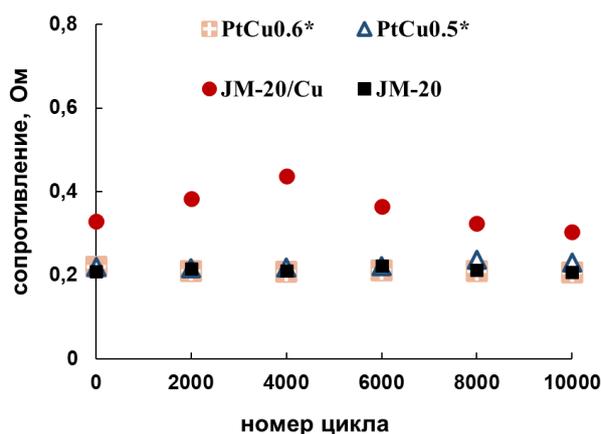


Рисунок 38 – Сопротивление мембранно-электродных блоков с кислотно обработанными катализаторами при тестировании ТЭ

Это согласуется с результатами изучения индивидуальных характеристик катализаторов методом вращающегося дискового электрода 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.

Характеристики МЭБ с мембраной, насыщенной ионами меди

Получить дополнительную информацию о влиянии отравления полимерного электролита катионами меди можно на основании результатов испытания мембранно-электродного блока 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 сульфата меди согласно сорбционному эксперименту, описанному в разделе 3.1, обеспечивают трехкратный избыток катионов меди, необходимый для полного перехода образца мембраны МФ-4СК в медную

форму. Как видно из рисунка 24, при контакте образца массой около 1 грамма с 50 мл 0,03 моль-экв/л раствора сульфата меди степень насыщения мембраны катионами меди спустя сутки равна 1. После перевода мембраны в медную форму ее отмывали водой для удаления необменно сорбированного электролита, подвергали воздушной сушке и проводили сборку МЭБ.

Сравнивая электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков, 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 (рис. 38) против 0,2 Ом МЭБ с мембраной в протонной форме. Следует отметить, что сопротивление МЭБ JM-20/Cu несколько снижается по мере циклирования (рис. 38), что может быть обусловлено переходом мембраны в смешанную протонно-медную форму из-за миграции указанных катионов по полю. Максимальная удельная мощность данного МЭБ составляет 20 мВт/см² (рис. 37), что ниже на 20 % мощности МЭБ, в составе которого мембрана в H⁺-форме.

В то же время полученные для МЭБ с мембраной в медной форме вольтамперные и мощностные характеристики практически идентичны таковым для МЭБ с биметаллическим платиномедным катализатором после кислотной обработки состава PtCu_{0,5} (табл. 2, 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 полной деградации характеристик МЭБ.

Необходимо отметить, что в случае как платинового, так и платино-медного катализатора с мембраной в протонной форме, характеристики МЭБ в результате циклирования улучшались. Это типичный эффект, наблюдаемый при тестировании топливного элемента и обусловленный тем, что происходит постепенное набухание мембраны благодаря образующейся в ходе электрохимической реакции воды, увеличение ее электрической проводимости и, как следствие, рост удельной мощности МЭБ. При

использовании мембраны в медной форме и платинового катализатора плотность тока и удельная мощность МЭБ снизились после циклирования в 1,4 раза (рис. 39).

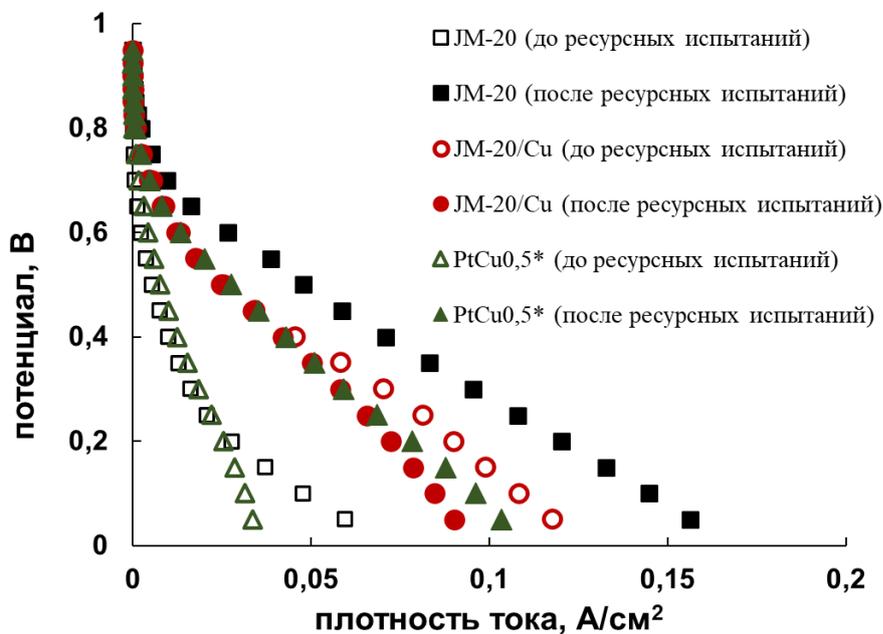


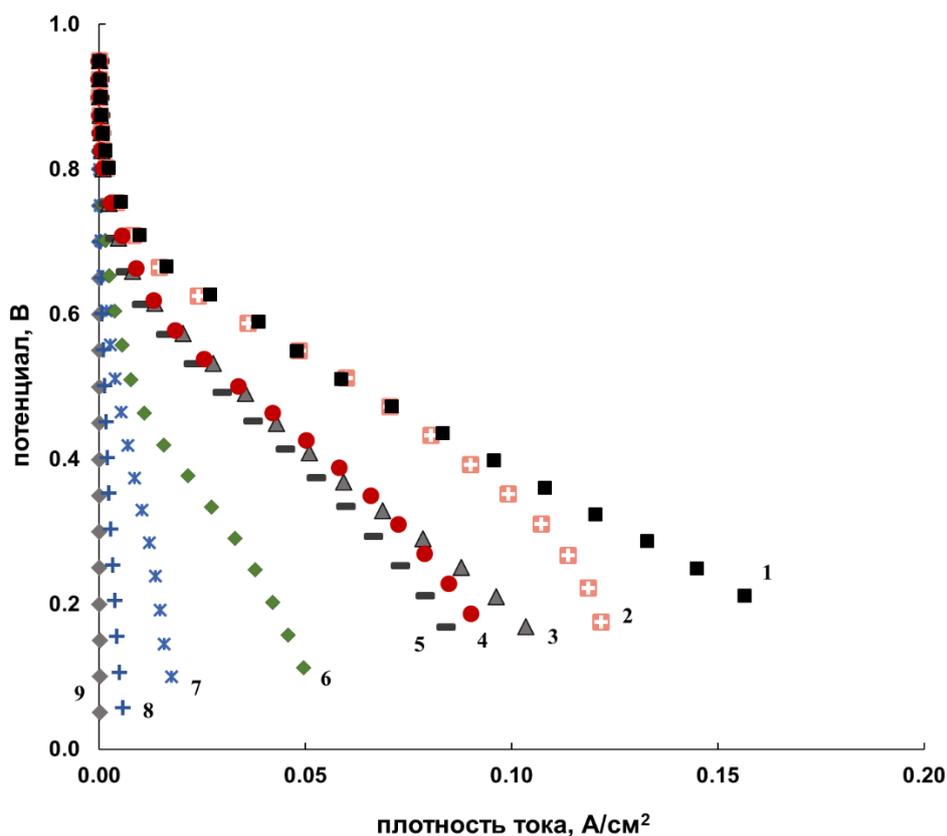
Рисунок 39 – Вольтамперные характеристики МЭБ до и после проведения стресс-теста

Можно предположить, что в данном случае решающий вклад в электрохимические характеристики такого МЭБ вносит не процесс набухания мембраны, а процесс, связанный с миграцией катионов меди из мембраны в каталитический слой катода. Из-за этого происходит отравление перфторполимера в составе каталитических чернил и снижение эффективности электродных реакций, а также может протекать восстановление катионов меди на катоде (при потенциале 0,34 В относительно стандартного водородного электрода).

4.3 Оценка кинетических ограничений реакции восстановления кислорода в МЭБ

Для оценки вкладов кинетических и омических потерь в общее снижение потенциала на МЭБ по сравнению с термодинамическим

использовали процедуру обработки вольтамперных кривых. Согласно данной процедуре после корректировки ВАХ на омические потери на основании активного сопротивления мембранно-электродного блока, получали приведенные вольтамперные кривые (рис. 40) и начальный участок кривой представляли в тафелевских координатах. Полученные зависимости представлены на рисунке 41.



1- JM-20, 2 - PtCu_{0,5}*, 3 - PtCu_{0,6}*, 4- JM-20/Cu, 5 - PtCu_{0,3}, 6 - PtCu_{0,4},
7 - PtCu_{2,0}, 8 - PtCu_{1,3}, 9 - Cu

Рисунок 40 – Приведенные вольтамперные кривые для МЭБ с исследуемыми катализаторами

Согласно теории замедленного разряда, наклон прямой Тафеля определяется коэффициентом переноса и количеством электронов согласно уравнению [144]:

$$E' = a + b \lg i, \quad (18)$$

где $a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0$ и $b = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$; E' - потенциал, полученный при вычете омических потерь, В; α - коэффициент переноса; i_0 - ток обмена, А/см²; i - плотность катодного тока, А/см²; n - количество электронов; F - постоянная Фарадея, Кл·моль⁻¹; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T - температура, К.

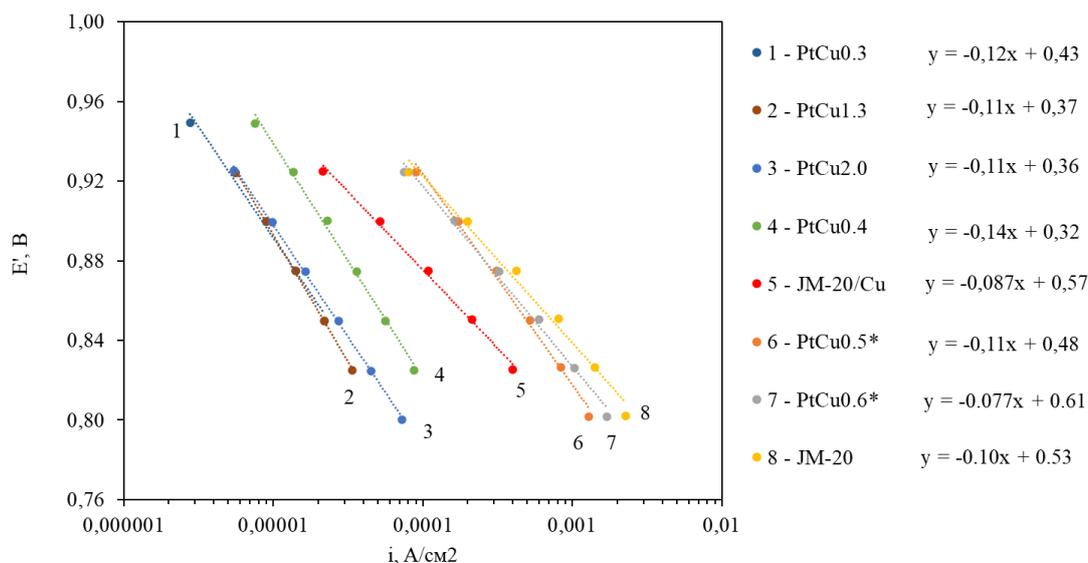


Рисунок 41 – Фрагменты вольтамперных кривых для МЭБ, представленные в координатах Тафеля

Следует отметить, что по кинетическим характеристикам образец PtCu_{0,6} наиболее близок к платиновому катализатору JM-20, что согласуется с его высокими характеристиками, полученными на вращающемся дисковом электроде.

Рассчитаны значения тока обмена катодного процесса, как наиболее медленного, для МЭБ с различными катализаторами (рис. 42).

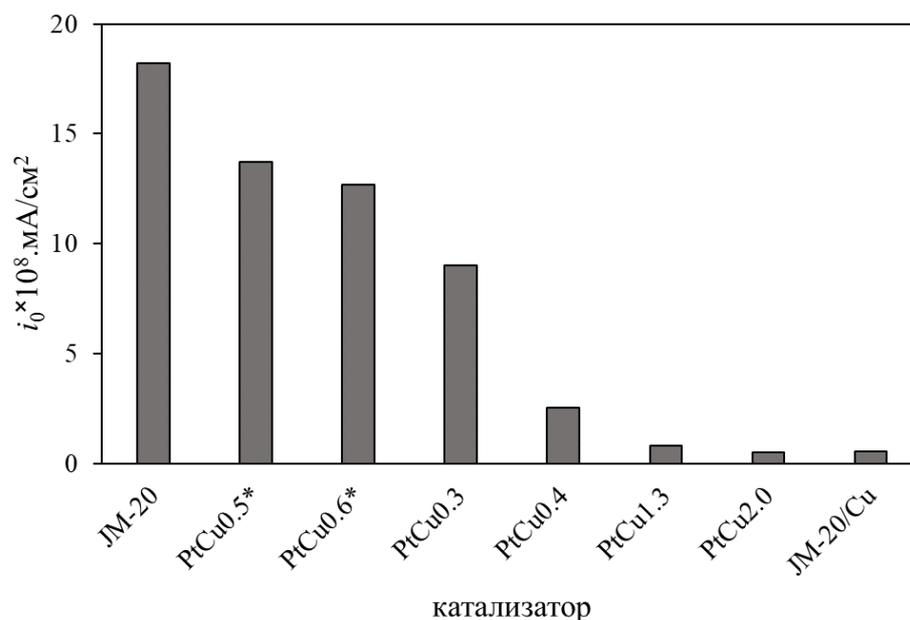


Рисунок 42 – Токи обмена для МЭБ с исследуемыми катализаторами

Ток обмена катодной реакции возрастает после кислотной обработки примерно на порядок. Полученные величины сопоставимы с характеристиками платинового коммерческого катализатора, который был выбран в качестве образца сравнения.

Оценка значений тока обмена по кислороду для мембранно-электродного блока с мембраной, насыщенной катионами меди показала, что он снижается в результате циклирования на 20 %. Это указывает на миграцию катионов меди из мембраны в каталитический слой, в результате чего происходит отравление катионами меди перфторполимера в составе каталитических чернил и ее частичное восстановление на катоде, что вызывает увеличение сопротивления МЭБ и снижение эффективности электродных реакций.

4.4 Анализ спектров электрохимического импеданса 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[®].

Согласно эквивалентной схеме, приведенной на рисунке 43а, 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 [145, 146]. Диффузионный процесс в каталитическом слое описывается ограниченным элементом Варбурга (W_d), численно равным диаметру низкочастотной арки. Схематично каталитический слой можно представить в виде агломератов Pt/C, покрытых тонкой пленкой иономера (рис. 43б) [147]. 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 [148].

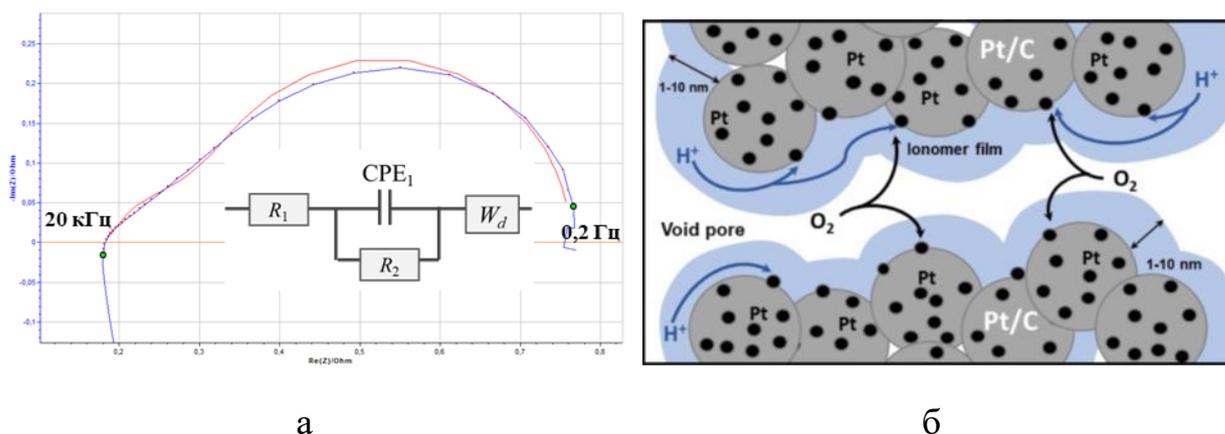


Рисунок 43 – Эквивалентная схема, используемая для описания спектров электрохимического импеданса (а) и схема структуры слоя катодного катализатора в низкотемпературных топливных элементах (б)

Для мембранно-электродного блока с платиновым и с биметаллическим катализатором состава PtCu_{0,4} были измерены спектры электрохимического импеданса при напряжении 0,5 В, измеренные через каждые 2000 циклов измерения потенциала в диапазоне от 0,6 до 1,2 В (рис. 44).

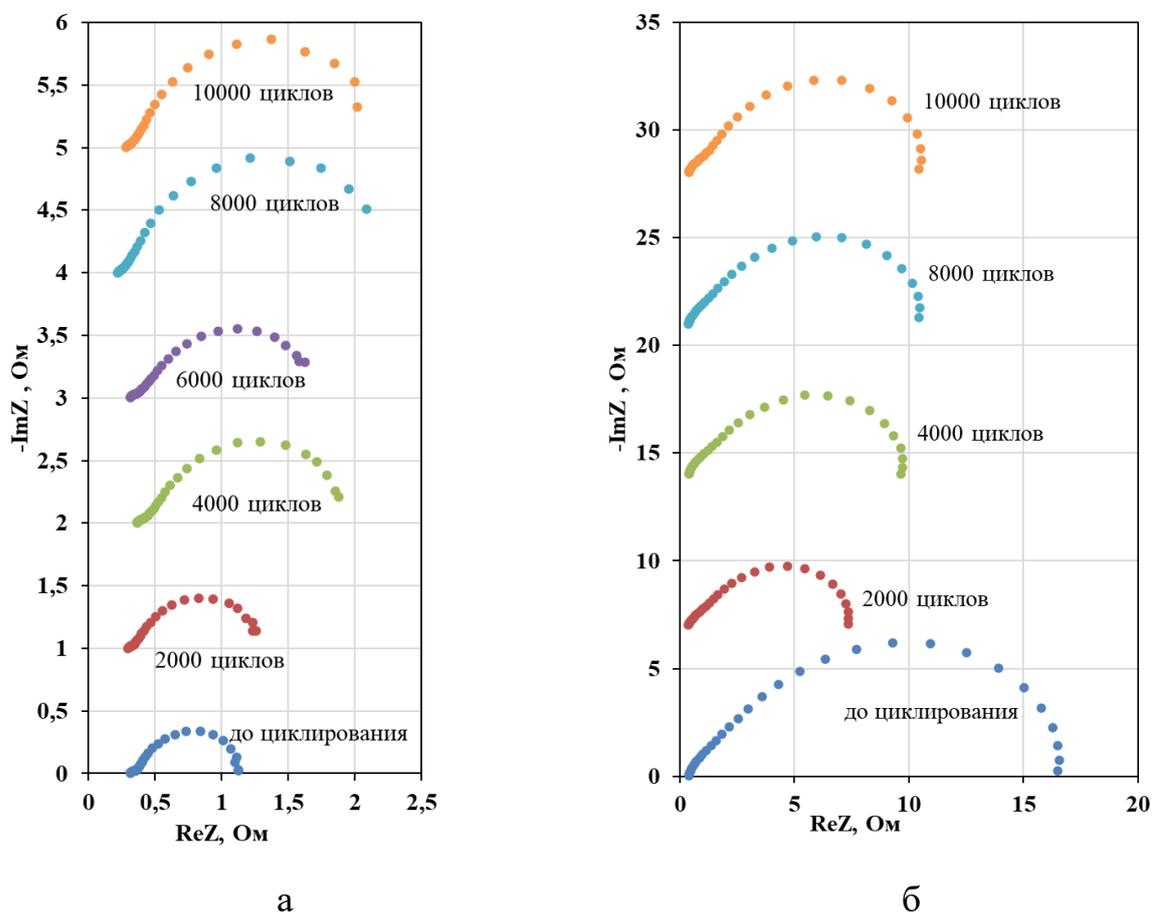
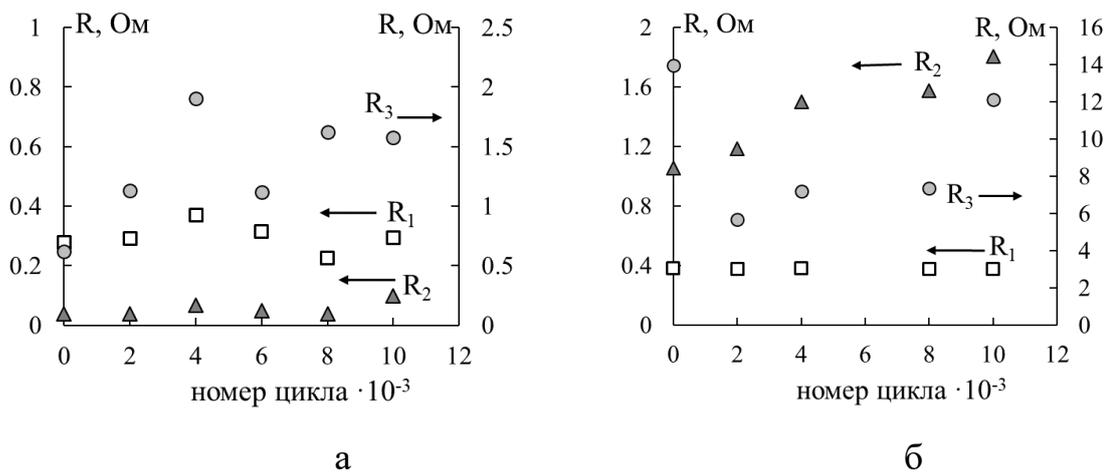


Рисунок 44 – Спектры электрохимического импеданса МЭБ с катализатором JM-20 (а) и PtCu_{0,4} (б), полученные при ресурсных испытаниях

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 45. 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.



R_1 – омическое сопротивление МЭБ, R_2 – сопротивление переносу заряда в каталитическом слое, R_3 – сопротивление, обусловленное диффузионными ограничениями

Рисунок 45 – Изменение параметров эквивалентной схемы в процессе ресурсных испытаний МЭБ с катализатором JM-20 (а) и PtCu_{0,4} (б)

Следует отметить, что значения указанных параметров R_1 , R_2 и R_3 выше для биметаллического катализатора по сравнению с коммерческим платиновым примерно до 1,3, 40 и 8 раз соответственно. Таким образом, влияние ионов меди на протонообменную мембрану значительно ниже, чем на катодный каталитический слой. Более высокое значение R_1 для МЭБ с катализатором PtCu_{0,4} 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.

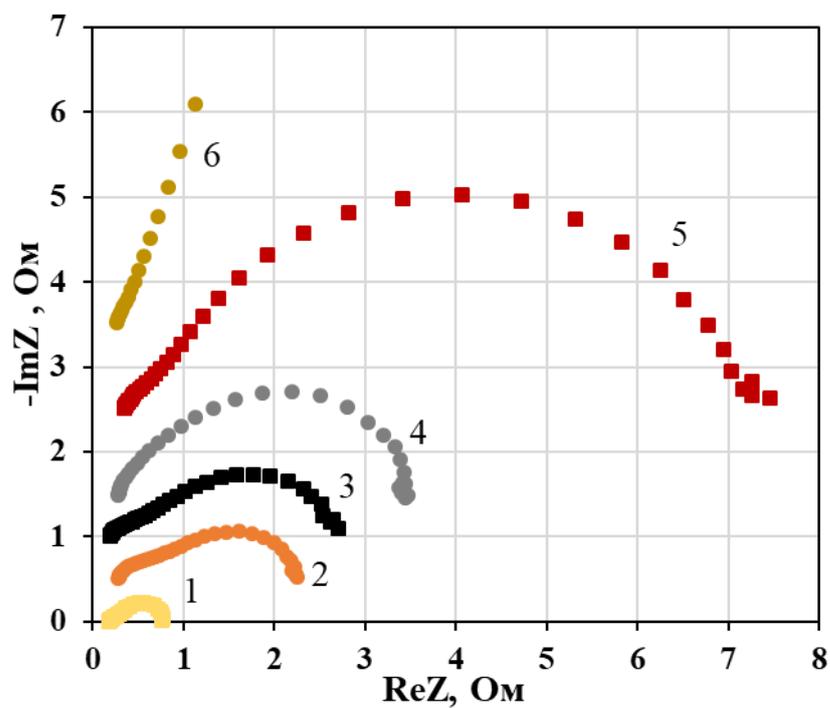
По мере циклирования увеличивается значения R_3 (2000-10000 циклов) обусловленный насыщением катодного каталитического слоя ионами меди, в частности переходом иономера в каталитическом слое в медную форму. Это приводит как к существенному снижению числа переноса протонов в иономере каталитического слоя, так и диффузии кислорода в нем. Это согласуется с результатами работы [114], в которой показано, что в присутствии катионов кобальта (II) увеличивается сопротивление переносу

кислорода в пленке иономера. Авторы объясняют это взаимодействием двухзарядных ионов кобальта с сульфогруппами перфторсульфокислоты, в результате чего ограничивается эластичность иономера и сокращается количество каналов для транспорта кислорода. В целом, по мере циклирования значения R_2 и R_3 увеличиваются примерно в 2 раза, что указывает на снижение скорости катодного процесса сразу по двум механизмам.

На рисунке 46 показаны графики Найквиста, полученные для мембранно-электродных блоков с исследуемыми образцами катализаторов при напряжении 0,5 В. Спектры измеряли после полного цикла ресурсных испытаний МЭБ в ячейке топливного элемента. Полученные параметры эквивалентной схемы представлены в таблице 5. Величина омического сопротивления (R_1) в первую очередь зависит от сопротивления полимерного электролита, которое определяется его ионной формой и степенью набухания. Значения R_1 для мембранно-электродных блоков с катализатором JM-20 и со всеми образцами биметаллических катализаторов кроме PtCu_{2,0} близки. МЭБ с катализатором PtCu_{2,0} и JM-20/Cu имеют самые высокие значения R_1 из-за присутствия большого количества катионов меди в объеме мембраны, которые обладают меньшей подвижностью по сравнению с протонами.

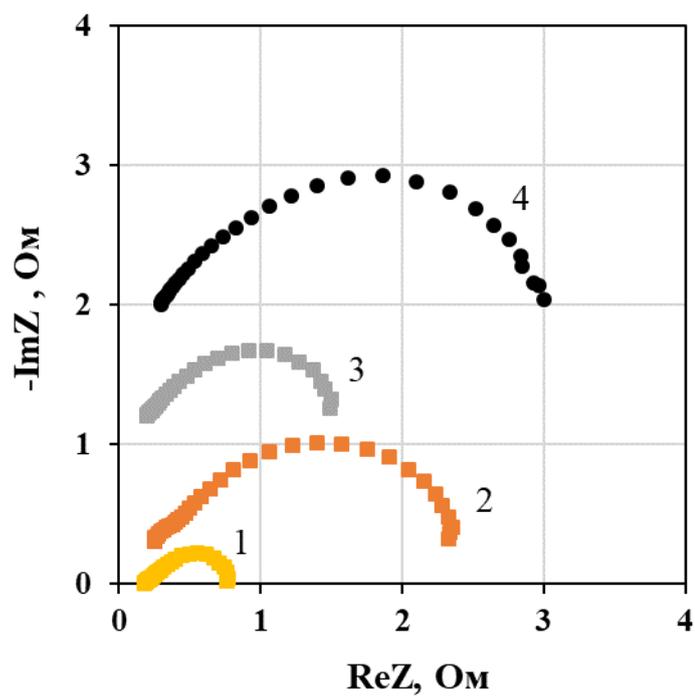
Таблица 5 – Параметры эквивалентных схем для МЭБ, полученные в рамках моделирования

Образец	R_1 , Ом	R_2 , Ом	R_3 , Ом
JM-20	0,19	0,039	0,69
PtCu _{0,3}	0,28	0,015	2,6
PtCu _{0,4}	0,20	0,17	3,4
PtCu _{1,3}	0,26	0,082	36
PtCu _{2,0}	0,36	0,088	6,2
PtCu _{0,5*}	0,26	0,12	2,3
PtCu _{0,6*}	0,20	0,023	1,8
JM-20/Cu	0,30	0,038	4,6



a

1 - JM-20, 2 - PtCu_{0.3}, 3 - PtCu_{0.4}, 4 - PtCu_{1.3}, 5 - PtCu_{2.0}, 6 - Cu



б

1 - JM-20, 2 - PtCu_{0.5}*, 3 - PtCu_{0.6}*, 4 - JM-20/Cu

Рисунок 46 – Спектры электрохимического импеданса МЭБ с необработанными (а) и кислотно обработанными (б) катализаторами

Анализ полученных параметров показывает, что во всех случаях присутствие частиц меди в составе мембранно-электродного блока приводит также к увеличению кинетических и диффузионных ограничений. В целом значения диффузионного сопротивления (R_3), качественно согласуются со значениями токов обмена для исследуемых образцов, приведенными на рисунке 42. При увеличении содержания атомов меди в составе катализатора в ряду от JM-20 до PtCu_{2,0} 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 к кинетическими и омическими. Исключение составляет образец состава PtCu_{1,3}, который обладает более высоким значением R_3 .

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_1 .

4.5 Влияние состава катализатора на концентрацию фторид-ионов

Роль гидроксильного радикала двойка: он одновременно инициирует окислительную атаку на чувствительные концевые группы и, возможно, прекращает дальнейшее существование образовавшегося фторуглеродного радикала. Однако полученная концевая группа быстро гидролизует с образованием молекул HF и другой концевой карбоксильной группы, которая подвержена дальнейшей атаке [149]:



Дегградация мембраны ускоряется в условиях разомкнутой цепи. Это связано с корреляцией между скоростью образования фторидов и кроссовером водорода. Диффузия кислорода имеет аналогичный эффект, но проницаемость кислорода ниже, чем водорода. Иономер разлагается, причем фронт разложения начинается со стороны катода. Как только деградировал катодный иономер, то и кроссовер водорода, и скорость образования фторидов достигают плато, пока не начнет разлагаться анодный иономер. Таким образом, определение концентрации фторидов в парах или конденсате из катодной области может служить методом оценки степени дегградации полимерного электролита в топливном элементе. В литературе обычно определяют скорость образования фторид-ионов, многократно отбирая пробы конденсата в процессе работы ТЭ и анализируя его при помощи фторид-селективного электрода [150] или ионного хроматографа [151]. Авторами [152] была показана возможность исследования эмиссии фторидов фотометрическим методом благодаря образованию окрашенного соединения фтора и циркония.

В качестве дополнительного метода оценки устойчивости мембран в окислительной среде с несколькими образцами катализаторов выполнено изучение содержания фторидов в воде, которая выделяется на катоде мембранно-электродного блока в течение всего цикла его тестирования. Выход газа из катодной камеры пропускали через склянку Дрекслея, заполненную определённым количеством воды. Далее после окончания программы испытаний содержание фторидов в воде определяли с помощью ионного хроматографа.

Получены предварительные данные о влиянии состава катализатора и мембраны на содержание фторид-ионов в образующейся в мембранно-электродном блоке воде (таблица 6).

Таблица 6 - Влияние используемого катализатора на концентрацию фторид-анионов

Мембрана	Катализатор	C(F ⁻), мг/л	W, мВт/см ²
МФ-4СК	Pt/C	0.38	24.15
МФ-4СК	PtCu _{0.5} *	0.38	17
МФ-4СК	PtCu _{0.4}	0.32	12.30

Видно, что явной корреляции между составом катализатора, прошедшим через систему количеством электричества, удельной мощностью мембранно-электродного блока и содержанием фторид-анионов не обнаружено.

4.6 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 мембранно-электродные блоки разбирали и с поверхности мембран при помощи изопропанола 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. 26). На рисунке 47 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 ($\theta_{\text{эл.пров.}}$) представлены в таблице 7.

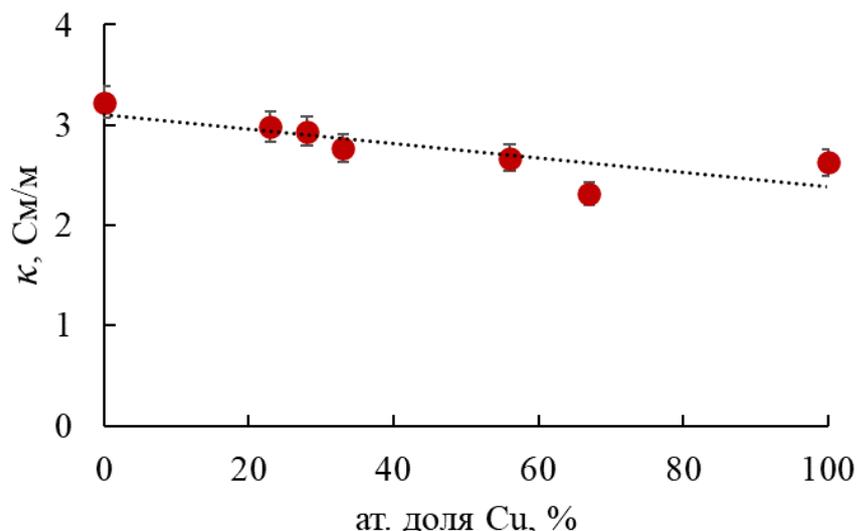


Рисунок 47 – Зависимость проводимости мембраны от доли частиц меди в электрокатализаторе

Далее проводили десорбцию меди из объема мембраны по методике, описанной в разделе 2.3.2, 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 с предположением, 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 $\text{PtCu}_{0,3}$ (табл. 2). В таблице 7 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 7 – Степень насыщения мембран ионами меди после тестирования МЭБ

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

Анализ ионного состава мембран после применения кислотного обработанных катализаторов показал, что их степень насыщения катионами меди не превышает 5 % от обменной емкости. Указанное количество не оказывает существенного влияния как на сопротивление мембранно-электродного блока, 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 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.

Для оценки степени негативного влияния присутствия в фазе мембраны катионов меди, было рассчитано число переноса протонов для мембраны, которая после тестирования в МЭБ содержала наибольшее количество ионов Cu^{2+} , растворившихся из биметаллического платиномедного катализатора в процессе работы топливного элемента, то есть образец, который был в составе мембранно-электродного блока с катализатором состава $\text{PtCu}_{2.0}$ (Табл. 2). Число переноса протонов для выбранного образца мембраны, рассчитанное по формуле 17, 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.

Для МЭБ с катализатором $\text{PtCu}_{0.5}^*$ после тестирования были получены изображения методом СЭМ и определен элементный состав каталитических слоев (рис. 48).

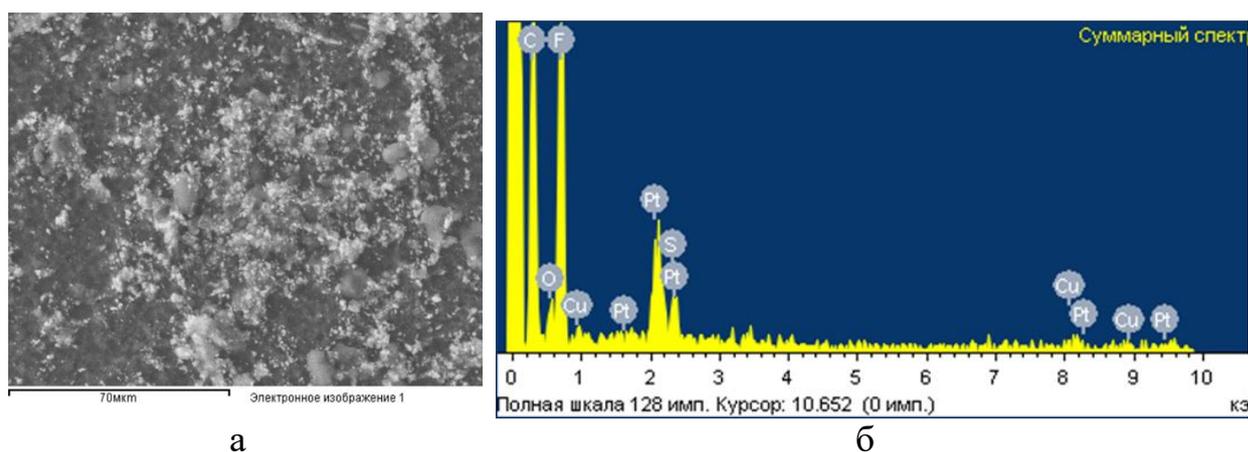


Рисунок 48 – СЭМ-изображения каталитического слоя после тестирования МЭБ (а) и элементный состав (б)

В таблице 8 представлены величины массовых долей элементов в исследуемом образце мембраны по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Таблица 8 – Элементный состав катодного и анодного каталитических слоев после тестирования МЭБ

Элемент	Массовая доля (катодный каталитический слой), %	Массовая доля (анодный каталитический слой), %
C	45	41
O	6.5	5.6
F	36	40
S	1.8	1.8
Cu	1.8	1.0
Pt	9.5	10.0

Как видно из таблицы, содержание платины в каталитических слоях на обеих сторонах мембраны, обращенных к катоду и аноду топливного элемента, отличается незначительно, а количество атомов меди на одной из сторон практически в два раза больше, чем на другой. Этот факт, при условии, что оба каталитических слоя были приготовлены и нанесены на поверхность мембраны одинаково, говорит о миграции атомов меди в катодную область при работе топливного элемента.

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 перфторсульфокислоты в каталитическом слое, так и восстанавливаться на катоде (рис. 49).

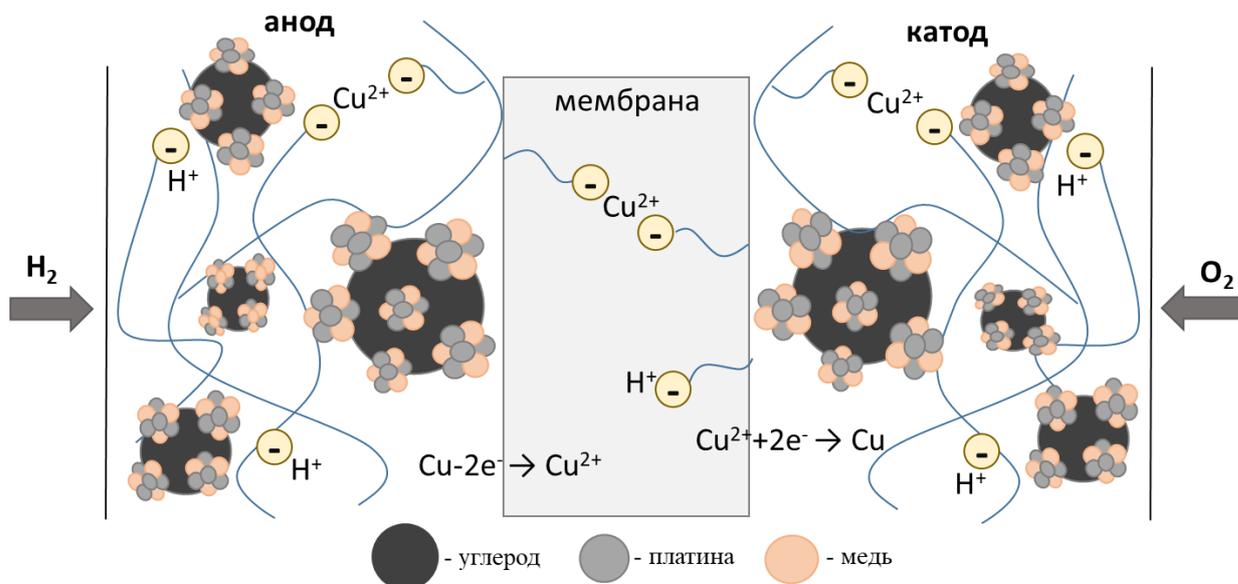


Рисунок 49 – Схема отравления компонентов МЭБ ионами меди

Ионы меди, образующиеся на катоде, накапливаются преимущественно в каталитическом слое катода, что приводит к замедлению кинетики реакции восстановления кислорода. Ионы 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.

Выводы главы 4

Исследованы электрохимические характеристики мембранно–электродных блоков с биметаллическими PtCu/C катализаторами с различным атомным соотношением платины и меди. Показано, что увеличение содержания меди в материале приводит к снижению плотности тока в МЭБ, в то время как его сопротивление практически не зависит от количества меди в катализаторе. Характеристики МЭБ с кислотно обработанными катализаторами близки к таковым с коммерческим платиновым катализатором JM-20.

Исследование спектров электрохимического импеданса МЭБ в процессе многократного циклирования показало, что селективное растворение меди с поверхности наночастиц оказывает влияние на кинетические и диффузионные

ограничения РВК, в то время как омическое сопротивление не изменяется. При увеличении содержания слабо связанной меди в катализаторе в первую очередь возрастает диффузионное и омическое сопротивление.

Оценка степени насыщения мембран ионами меди после ее тестирования в качестве полимерного электролита в топливном элементе показала, что степень насыщения мембраны катионами меди не превышает 15 % даже в случае чисто медного катализатора. При использовании кислотно обработанного катализатора происходит также растворение меди с поверхности наночастиц, степень насыщения мембраны медью не превышает 4 %. Число переноса катионов водорода для образца с максимальной степенью насыщения медью составило порядка 0.95. Это позволяет заключить, что присутствие в мембране катионов меди в количестве до 15% от ее обменной емкости не оказывает существенного влияния на транспорт протонов.

Показано, что основной причиной снижения характеристик мембранного электродного блока при использовании $PtCu_x/C$ электрокатализаторов является ограничение транспорта, вызванное отравлением ионами меди перфторсульфокислоты, входящей в состав каталитического слоя, и частичная блокировка поверхности наночастиц катализатора, приводящая к кинетическому торможению катодной реакции, а не загрязнение протонообменной мембраны МФ-4СК катионами меди.

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 эквимолярной 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws / M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 8139-8149.
2. Proton exchange membrane fuel cell degradation and testing: review / A. El-kharouf, A. Chandan, M. Hattenberger [et al.] // *J. Energy Inst.* – 2012. – Vol. 5. – P. 188-200.
3. Min, M. Performance and stability studies of PtCr/C alloy catalysts for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells / M. Min, H. Kim // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41. – Iss. 39. – P. 17557-17566.
4. A review of accelerated stress tests of MEA durability in PEM fuel cells / S. Zhang, X. Yuan, H. Wang [et al.] // *Int. J. of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 388–404.
5. Xiong, L. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs / L. Xiong, A. Manthiram // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152. – P. 697-703.
6. Тарасевич, М.Р. Механизм коррозии наноразмерных многокомпонентных катодных катализаторов и формирование core-shell структур. / М.Р. Тарасевич, В.А. Богдановская // *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. – 2009. – № 12 (80). – P. 24-57.
7. In situ metal ion contamination and the effects on proton exchange membrane fuel cell performance / M. Sulek, J. Adams, S. Kaberline [et al.] // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 8967–8972.
8. Transition metal dissolution control in Pt-alloy catalyst layers for low Pt-loaded PEMFCs for improving mass transfer. / H. Wang, R. Lin, X. Cai [et al.] // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2021. – Vol. 178. – P. 121615.

9. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, S. V. Belenov [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – P. 3676-3687.
10. Strasser, P. Free electrons to molecular bonds and back: closing the energetic oxygen reduction (ORR)–oxygen evolution (OER) cycle using core–shell nanoelectrocatalysts / P. Strasser // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 49. – P. 2658.
11. Ярославцев, А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны / А. Б. Ярославцев // *Высокомолекулярное соединение. Серия А*. – 2013. – Т. 55. – № 11. – С. 1367-1392.
12. Яштулов, Н. А. Водородная энергетика возобновляемых источников тока / Н. А. Яштулов, М. В. Лебедева // *Российский технологический журнал*. – 2017. – Т. 5. – № 3 (17). – С. 58-73.
13. Успехи в области протонпроводящих полимерных электролитных мембран / Ю. А. Добровольский, П. Джаннаш, Б. Лаффит [и др.] // *Электрохимия*. – 2007. – Т.43. – № 5. – С. 515-527.
14. Козлов, С. И. Топливные элементы - перспективные химические источники электрической энергии / С. И. Козлов, В. Н. Фатеев // *Транспорт на альтернативном топливе*. – 2014. – № 2 (38). – С. 7-22.
15. Протонообменные мембраны для водородно – воздушных топливных элементов / Ю. А. Добровольский, Е. В. Волков, А. В. Писарева [и др.] // *Российский химический журнал*. – 2006. – Т.50. – №6. – С. 95-104.
16. 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. – 72с.
17. L. Carrette, K. Fuel Cells: Fundamentals and Applications / K. Carrette, A. Friedrich, U. Stimming // *Fuel Cells*. – 2001. – Vol. 1 (1). – P. 5-39.
18. Electrochemical oxygen reduction at composite films of Nafion, polyaniline and Pt / E. K. W. Lai, P. D. Beattie, F. P. Orfino [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 1999. – V.44. – P. 2559-2569.

19. Добровольский, Ю. А. Протонообменные мембраны для низкотемпературных электрохимических устройств / Ю. А. Добровольский, Е. А. Сангинов, А. Л. Русанов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2009. – № 8 (76). – С. 112-132.
20. Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions / P. Ren, P. Pei, Y. Li. [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2020. – V. 80. – P. 100859.
21. Емец, В. В. Сравнительная характеристика МЭБ водородо-воздушного топливного элемента с мембранами Nafion, Fumapem и МФ4-СК / В.В. Емец, М. Р. Тарасевич, В. Н. Андреев // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2012. – № 2 (106). – С. 107-113.
22. Review of hydrogen crossover through the polymer electrolyte membrane / Q. Tang, B. Li, D. Yang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46 (42). – P. 22040-22061.
23. Yurova, P. A. A Comparative Study of the Transport Properties of Homogeneous and Heterogeneous Cation-Exchange Membranes Doped with Zirconia Modified with Phosphoric Acid Groups / P. A. Yurova, I. A. Stenina, A. B. Yaroslavtsev // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58 (13). – P. 1144-1153.
24. Improved methods to measure hydrogen crossover current in proton exchange membrane fuel cell / P. Pei, Z. Wu, Y. Li [et al.] // *Applied Energy*. – 2018. – Vol. 215. – P. 338-347.
25. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров / Ю. А. Добровольский, А. В. Писарева, Л. С. Леонова, А. И. Карелин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2004. – №12(20). – С. 36-41.
26. Holistic approach to chemical degradation of Nafion membranes in fuel cells: modelling and predictions / P. Frühwirt, A. Kregar, J. T. Törring [et al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 10. – P. 5647-5666.

27. Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review / P. C. Okonkwo, I. B. Belgacem, W. Emori, P. C. Uzoma // *Int. J. Of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 27956-27973.
28. Sugawara, T. Kinetic study of Nafion degradation by Fenton reaction / T. Sugawara, N. Kawashima, T. N. Murakami // *J. Power Sources*. – 2011. – V. 196. – P. 2615–2620.
29. Kundu, S. Comparison of two accelerated Nafion degradation experiments / S. Kundu, L.C. Simon, M.W. Fowler // *Polym. Degrad. Stab.* – 2008. – Vol. 93. – P. 214-224.
30. Time-resolved monitoring of composite Nafion™ XL membrane degradation induced by Fenton's reaction / M. Robert, A.El Kaddouri, J.-C. Perrin [et al.] // *J. Membr. Sci.* – 2021. – Vol. 621. – P. 118977.
31. Karimi, M. B. Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: a review / M. B. Karimi, F. Mohammadi, K. Hooshyari // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – P. 28919-28938.
32. Taner, T. A flow channel with nafion membrane material design of pem fuel cell / T. Taner // *J. Therm. Eng.* – 2019. – Vol. 5. – P. 456-468.
33. Kulikovsky, A. The effect of Nafion film on the cathode catalyst layer performance in a low-Pt PEM fuel cell / A. Kulikovsky // *Electrochem. Commun.* – 2019. – Vol. 103. – P. 61-65.
34. Sasikumar, G. Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes / G. Sasikumar, J. Ihm, H. Ryu // *Electrochim. Acta.* – 2004. – Vol. 50. – P. 601-605.
35. Wenhui, C. Effect of Ink Solvents on Low-Pt Loading Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance / C. Wenhui, C. Shengli // *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2019. – Vol. 35 (5). – P. 517–522.
36. Lee, D. Effect of loading and distributions of Nafion ionomer in the catalyst layer for PEMFCs / D. Lee, S. Hwang // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – P. 2790-2794.

37. A novel approach to fabricate membrane electrode assembly by directly coating Nafion ionomer on catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells / C. Yang, N. Hanc, Y. Wang [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – P. 1-32.
38. Oxygen electrochemistry as a cornerstone for sustainable energy conversion / I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2014. – Vol. 39 (53). – P. 102-121.
39. Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 130(1-2). – P. 61–76.
40. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction / M. Shao, Q. Chang, J. P. Dodelet, R. Chenitz // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 3594-3657.
41. Investigation of PEMFC operation above 100°C employing perfluorosulfonic acid silicon oxide composite membranes / K. T. Adjemian, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly // *J. Power Sources*. – 2002. – Vol. 109. – P. 356-364.
42. Silicon oxide Nafion composite membranes for protonexchange membrane fuel cell operation at 80-140°C / K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2002. – Vol. 149. – P. A256-261.
43. Alekseenko, A. A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, V. A. Volochaev // *Advanced Materials: Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications Springer Proceedings in Physics*. – 2016. – Vol. 175. – P. 37-49.
44. Alentiev, A. Chemical aging of Nafion: FTIR study / A. Alentiev, J. Kostina, G. Bondarenko // *Desalination*. – 2006. – Vol. 200. – № 1-3. – P. 32-33.
45. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell, in: handbook of fuel cells. fundamentals, technology and applications. / D. Thompsett, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger. // *Sohn. Wiley & Sons Ltd., New York*. – 2003. – Vol. 3. – P. 6-1 – 6-23.

46. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications / N. Jung, D. Y. Chung, J. Ryu [et al.] // *Nano Today*. – 2014. – Vol. 9. – P. 433-456.
47. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles / K. Kodama, T. Nagai, A. Kuwaki [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2021. – Vol. 16. – P. 140-147.
48. Pollet, B. G. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport / B. G. Pollet, S.S. Kocha, I. Staffell // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2019. – Vol. 16. – P. 90-95.
49. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability / R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin [et al.] // *Curr. Opin. Electrochem.* – 2020. – Vol. 21. – P. 192-200.
50. PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas / V. E. Guterman, T. A. Lastovina, S. V. Belenov [et al.] // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – Vol. 18. – P. 1307-1317.
51. Core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity / X. Ge, L. Chen, J. Kang [et al.] // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – P. 4156- 4162.
52. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C электрокатализаторов / В. Е. Гутерман, С. В. Беленов, Т. А. Ластовина [и др.] // *Электрохимия*. – 2011. – Т. 47. – № 8. – С. 997-1004.
53. A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction / R. Jiang, S. Tung, Z. Tang [et al.] // *Energy Storage Materials*. – 2018. – Vol. 12. – P. 260-276.
54. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 88. – P. 1-24.

55. Antolini, E. Electrocatalysts of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. / E. Antolini, E. A. Ticianelli, R. R. Passos // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 48. – P. 263-270.
56. Morphology and Microtopology of Cation-Exchange Polymers and the Origin of the Overlimiting Current / J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – № 9. – P. 2152-2165.
57. Comparative study of Pt-based catalysts supported on various carbon supports for solid polymer electrolyte electrochemical systems / I. E. Baranov, V. I. Porembskii, E. K. Lyutikova [et al.] // *Chemical problems*. – 2019. – Vol. 17. – № 4. – P. 489-501.
58. Bauer, F. Comparison between Nafion® and a Nafion® Zirconium Phosphate Nano-Composite in Fuel Cell Applications / F. Bauer, M. Willert- Porada // *Fuel Cells*. – 2006. – Vol. 6. – P. 261-269.
59. Overlimiting mass transfer through cation-exchange membranes modified by Nafion film and carbon nanotubes / E. D. Belashova, N. A. Melnik, N. D. Pismenskaya [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 59. – P. 412- 423.
60. In Situ X-ray Absorption Fine Structure Analysis of PtCo, PtCu, and PtNi Alloy Electrocatalysts: The Correlation of Enhanced Oxygen Reduction Reaction Activity and Structure / T. Kaito, H. Tanaka, H. Mitsumoto, S. Sugawara // *J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 120. – № (21). – P. 11519–11527.
61. Effect of nitrogen-containing functionalization on the electrocatalytic activity of PtRu nanoparticles supported on carbon nanotubes for direct methanol fuel cells / Y. Cheng, C. Xu, P. Shen, S. Jiang // *Appl. Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 158-159. – P. 140-149.
62. Novel hollow PtRu nanospheres supported on multi-walled carbon nanotube for methanol electrooxidation / D. J. Guo, L. Zhao, X. P. Qiu [et al.] // *J. Power Sources*. – 2008. – Vol. 177. – № 2. – P. 334-338.
63. Wang, C. Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells / C. Wang, J. S. Spendelow // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2021. – Vol. 28. – P. 100715.

64. Sarkar, A. Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt⁴⁺ Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells / A. Sarkar, A. Manthiram // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – P. 4725-4732.
65. Cu@Pt/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода / А. А. Алексеенко, С. В. Беленов, В. А. Волочаев [и др.] // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2016. – Т. 18. – № 4. – С. 460-471.
66. Chandran, R. Facile synthesis and characterization of PtCu Core–Shell and alloy nanoparticles / R. Chandran, S. Dharmalingam // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 14. – P. 6957-6964.
67. Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline / N. P. Berezina, A. A. Kubaisy, S. V. Timofeev, L. V. Karpenko // *Journal of Solid State Electrochemistry.* – 2007. – Vol. 11. – № 3. – С. 378-389.
68. Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation / R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar [et al.] // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 3904-3951.
69. Branco, C. M. Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells (PEMFCs): Electrolyte Membrane, Gas Diffusion Layers and Bipolar Plates / C. M. Branco, A. El-Kharouf, S. Du // *Chemical Engineering.* – 2017. – P. 1-11.
70. Carbon nanotubes as durable catalyst supports for oxygen reduction electrode of proton exchange membrane fuel cells / B.-C. Cha, S. Jun, B. Jeong [et al.] // *J. Power Sources.* – 2018. – Vol. 401. – P. 296-302.
71. Membrane degradation in PEM fuel cells: From experimental results to semi-empirical degradation laws / M. Chandesris, R. Vincent, L. Guetaz [et al.] // *International J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42. – № 12. – P. 8139-8149.

72. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction / R.Z. Yang, J. Leisch, P. Strasser, M.F. Toney // *Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 4712-4720
73. Chen, A. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and application / A. Chen, P. Holt-Hindle // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110. – P. 3767-3804.
74. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test / Y. Zhang, S. Chen, Y. Wang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol. 273. – P. 62-69.
75. Degradation of carbon-supported platinum-group-metal electrocatalysts in alkaline media studied by in situ Fourier transform infrared spectroscopy and identical-location transmission electron microscopy / C. Lafforgue, F. Maillard, V. Martin [et al.] // *ACS Catal.* – 2019. – Vol. 9. – P. 5613-5622.
76. Durability of Perfluorosulfonic Acid and Hydrocarbon Membranes: Effect of Humidity and Temperature / V. A. Sethuraman, J. W. Weidner, A. T. Haug, L. V. Protsailo // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155. – P. B119–B124.
77. Liu, W. Effective testing matrix for studying membrane durability in PEM fuel cells: Part I. Chemical durability / W. Liu, M. Crum // *ECS Trans.* – 2006. – Vol. 3. – P. 531–540.
78. Polymer electrolyte membrane degradation mechanisms in fuel cells - findings over the past 30 Years and comparison with electrolyzers / A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald // *ECS Trans.* – 2006. – Vol. 1. – P. 199.
79. PEM fuel cell durability with transportation transient operation / R. L. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon [et al.] // *ECS Trans.* – 2006. – Vol. 3. – P. 879–886.
80. Consumption Rate of Pt under Potential Cycling / S. Mitsushima, S. Kawahara, K. Ota, N. Kamiya // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – Vol. 154. – P. B153–B158.
81. Fuller, T. F. Carbon Corrosion Induced by Partial Hydrogen Coverage / T. F. Fuller, G. Gray // *ECS Trans.* – 2006. – Vol. 1. – P. 345–353.

82. Franco, A. A. Multiscale model of carbon corrosion in aPEFC coupling with electrocatalysis and impact on performance degradation / A. A. Franco, M. Gerard // *J. Electrochem. Soc.* – 2008. – Vol. 155. – P. B367–B384.
83. Statistic analysis of operational influences on the cold start behaviour of PEM fuel cells / M. Oszcipok, D. Riemann, U. Kronenwett [et al.] // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 145. – P. 407–415.
84. Hodnik, N. Importance and Challenges of Electrochemical in Situ Liquid Cell Electron Microscopy for Energy Conversion Research / N. Hodnik, G. Dehm, K. J. J. Mayrhofer // *Acc. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 49. – P. 2015–2022.
85. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 5. – P. 44–67.
86. Yu, X. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst / X. Yu, S. Ye // *J. Power Sources.* – 2012. – Vol. 172. – P. 145–154.
87. Parthasarathy, P. Virkar AV. Electrochemical Ostwald ripening of Pt and Ag catalysts supported on carbon / P. Parthasarathy, A. V. Virkar // *J. Power Sources.* – 2013. – Vol. 234. – P. 82-90.
88. Postole, G. The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: the bonding strength / G. Postole, A. Auroux // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 6817-6825.
89. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner // *Appl. Catal. B: Environ.* – 2005. – Vol. 56. – P. 9-35.
90. Toth, G. Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells / G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser // *J. Power Sources.* – 2012. – Vol. 208. – P. 288–295.
91. Platinum dissolution and redeposition from Pt/C fuel cell electrocatalyst at potential cycling / A. Pavlisic, P. Jovanovi, V. S. Selih [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165. – P. F3161.

92. Fermentative hydrogen production from cassava stillage by mixed anaerobic microflora: effects of temperature and pH / G. Luo, L. Xie, Z. Zou [et al.] // *Appl. Energy*. – 2010. – Vol. 87. – P. 3710-3717.
93. Investigation of Multiple Degradation Mechanisms of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell under Dynamic Operation / H. L. Nguyen, J. Han, H. N. Vu, Sa. Yu // *Energies*. – 2022. – Vol. 15(24). – P. 9574.
94. Vo, D.C.T. Dual sulfonated poly(arylene ether ketone) membrane grafted with 15-crown-5-ether for enhanced proton conductivity and anti-oxidation stability / D.C.T. Vo, M.D.T. Nguyen, D. Kim // *Mol. Syst. Des. Eng.* – 2019. – Vol. 4. – P. 901–911
95. Zaton, M. Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review / M. Zaton, J. Roziere, D.J. Jones // *Sustain. Energy Fuels*. – 2017. – Vol. 1. – P. 409.
96. Chemical Degradation of Nafion Membranes under Mimic Fuel Cell Conditions as Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy / L. Ghassemzadeh, K.-D. Kreuer, J. Maier, K. Müller / *J. Phys. Chem.* – 2010. – Vol. 114(34). – P. 14635–14645.
97. Advanced materials for improved PEMFC performance and life / D. E. Curtin, R. D. Lousenberg, T. J. Henry [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 131(1-2). – P. 41–48.
98. Gas crossover and membrane degradation in polymer electrolyte fuel cells / M. Inaba, T. Kinumoto, M. Kiriake [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – P. 5746–5753.
99. Effects of crossover hydrogen on platinum dissolution and agglomeration / T. T. H. Cheng, E. Rogers, A. P. Young [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196(19). – P. 7985-7988.
100. Instability of Pt/C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells / P. J. Ferreira, Y. Shao-Horn, D. Morgan [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – Vol. 152(11). – P. A2256–71.

101. Исследование деградации мембранно-электродных блоков водородо-кислородного (воздушного) топливного элемента в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения / В. Б. Аваков, А. Д. Алиев, Л. А. Бекетаева [и др.] // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 8. – С. 858–874.
102. Degradation mechanism of the PFSA membrane and influence of deposited Pt in the membrane / E. Endoh, S. Hommura, S. Terazono [et al.] // ECS Trans. – 2007. – Vol. 11. – P. 1083–1091.
103. Peron, J. Migration of platinum under open cell voltage: effect of the type of ionomer membrane / J. Peron, D. Jones and J. Roziere // ECS Trans. – 2007. – Vol. 11. – P. 1313– 1319.
104. Effect of current density on membrane degradation under the combined chemical and mechanical stress test in the PEMFCs / P.M. Ngo, T. Karimata, T. Saitou, K. Ito // J. Power Sources. – 2023. – Vol. 556. – P. 232446.
105. Local degradation at membrane defects in polymer electrolyte fuel cells / S. Kreitmeier, P. Lerch, A. Wokaun, F. N. Büchi // J. Electrochem. Soc. – 2013. – Vol. 160. – P. F456-63.
106. 3D failure analysis of pure mechanical and pure chemical degradation in fuel cell membranes / Y. Singh, F. P. Orfino, M. Dutta, E. Kjeang // J. Electrochem. Soc. – 2017. – Vol. 164. – P. F1331-41.
107. Aindow, T. T. Use of mechanical tests to predict durability of polymer fuel cell membranes under humidity cycling / T. T. Aindow, J. O'Neill // Journal of Power Sources. – 2011. – Vol. 196. – P. 3851–3854.
108. Microstructural and Mechanical Characterization of Catalyst Coated Membranes Subjected to In Situ Hygrothermal Fatigue / A. S. Alavijeh, R. M. H. Khorasany, Z. Nunn [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – P. F1461–F14F9.
109. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts mechanisms and mitigation / X. Chenga, Z. Shi, N. Glass [et al.] // J. Power Sources. – 2007. – Vol. 165(2). – P. 739-756.

110. Distributed cation contamination from cathode to anode direction in polymer electrolyte fuel cells / A. Uddin, J. Qi, X. Wang [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – P. 13099-13105.
111. Insight into the potential strategies for mitigating Pt degradation in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs): From the perspective of Pt ion transport / Z. Zheng, L. Luo, F. Zhu [et al.] // *J. Power Sources*. – 2022. – Vol. 522. – P. 230999.
112. A coupling approach between metallic bipolar plates corrosion and membrane chemical degradation in the proton exchange membrane fuel cells / I. Elferjani, G. Serre, B. Ter-Ovanesian, B. Normand // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – P. 32226-32241.
113. Polymer Electrolyte Membrane Degradation Mechanisms in Fuel Cells — Findings Over the Past 30 Years and Comparison with Electrolyzers / A. Laconti, H. Liu, C. Mittelsteadt, R. McDonald // *The Electrochemical Society*. – 2019. – Vol. 1(8). – P.199-219.
114. New insight into the effect of Co^{2+} contamination on local oxygen transport in PEMFCs / H. Li, J. You, X. Cheng [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2023. – Vol. 453(2). – P. 139945.
115. Accelerated degradation of $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ and Pt/C electrocatalysts studied by identical-location transmission electron microscopy in polymer electrolyte environment / F. R. Nikkuni, L. Dubau, E. A. Ticianelli, M. Chatenet // *Appl. Catal. B*. – 2015. – Vol. 176. – P. 486-499.
116. Effect of H_2O_2 on Nafion properties and conductivity at fuel cell conditions / K. Hongsirikarn, X. Mo, J. G. Goodwin Jr., S. Creager // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 3060-3072.
117. A chemical-mechanical ex-situ aging of perfluorosulfonic-acid membranes for fuel cells: Impact on the structure and the functional properties / M. Robert, A. El Kaddouri, M. Crouillere [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2022. - Vol. 520. – P. 230911.

118. XPS investigation of Nafion membrane degradation / C. Chen, G. Levitin, D. W. Hess, T. F. Fuller // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 169. – P. 288–295.
119. Sorrentino, A. Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation Mechanisms and Their Diagnosis by Frequency Response Analysis Methods: A Review / A. Sorrentino, K. Sundmacher, T. Vidakovic-Koch // *Energies*. – 2020. – V. 13. – P. 5825.
120. Avakov, V. B. Study of Degradation of Membrane–Electrode Assemblies of Hydrogen–Oxygen (Air) Fuel Cell under the Conditions of Life Tests and Voltage Cycling / V. B. Avakov, A. D. Aliev, L. A. Beketaeva // *Rus. J. Electrochem.* – 2014. – Vol. 50. – No. 8. – P. 773–788.
121. Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран / Карпенко Л. В., Демина О. А., Дворкина Г. А. [и др.] // *Электрохимия*. – 2001. – Т. 37. – № 3. – С. 328–335.
122. Мембранная электрохимия: лабораторный практикум / Н. А. Кононенко, О. А. Демина, Н. В. Лоза [и др.] // Краснодар: Кубанский гос. ун-т. – 2015. – 290 с.: ил.
123. Mahmoud, A. An evaluation of a hybrid ion exchange electro dialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater / A. Mahmoud, A. F. A. Hoadley // *Water Res.* – 2012. – Vol. 46. – P. 3364–3376.
124. Сухотин, А. М. Справочник по электрохимии: справочник / А. М. Сухотин. – Санкт-Петербург : Л.: Химия, 1981. – 487 с. : ил.
125. Sata, T. Studies on cation-exchange membraneshaving permselectivity between cations in electro dialysis / T. Sata, W. Yang // *J. Membr. Sci.* – 2002. – Vol. 206. – P. 31–60.
126. Luo, T. Ion mobility and partition determine the counter-ion selectivity of ion exchange membranes / T. Luo, F. Roghmans, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 597. – P. 117645.

127. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *J. Membr. Sci.* – 2018. – Vol. 555. – P. 429–454.
128. Исследование стационарного состояния ионообменной системы гранулированный ионит – двухкомпонентный раствор во внешнем электрическом поле / В. И. Заболоцкий, Н. П. Гнусин, С. Л. Репринцева, В. В. Никоненко // *Электрохимия.* – 1979. – Т. 15. – № 8. – С. 1124–1131.
129. Ion Diffusion Coefficients in Ion Exchange Membranes: Significance of Counterion Condensation / J. Kamcev, D. R. Paul, G. S. Manning, B. D. Freeman // *Macromolecules.* – 2018. Vol. 51(15). – P. 5519-5529.
130. Predicting salt permeability coefficients in highly swollen, highly charged ion exchange membranes / J. Kamcev, D. R. Paul, G. S. Manning, B. D. Freeman // *ACS App. Materials & Interfaces.* – 2017. – Vol. 9. –P. 404-4056.
131. Helfferch, F. Ion exchange / F. Helfferch // New York: Dover Publications. – 1995. – P. 134–135.
132. Золотухина, Е.В. Ионный обмен $H^+ - Cu^{2+}$ на нанокompозите Cu^0 -сульфокатионообменник КУ-23 в растворах с различным значением pH / Е.В. Золотухина, Т.А. Кравченко // *Журн. физической химии.* – 2009. – Т. 83. – № 5. – С. 934–938.
133. Permselectivity of bilayered ion-exchange membranes in ternary electrolyte / V. I. Zabolotsky, A. R. Achoh, K. A. Lebedev, S. S. Melnikov // *J. Membr. Sci.* – 2020. – Vol. 608. – P. 118152.
134. Расчет константы ионообменного равновесия сульфокатионитовой мембраны МК-40 по данным кондуктометрических измерений / Н. П. Гнусин, Л. В. Карпенко, О. А. Демина, Н. П. Березина // *Журн. физической химии.* – 2001. – Т. 75. – № 9. – С. 1697-1701.
135. Karpenko-Jereb, L.V. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data / L. V. Karpenko-Jereb, N. P. Berezina // *Desalination.* – 2009. – Vol. 245. – P. 587–596.

136. Караванова, Ю. А. Диффузионные характеристики ионообменных мембран со смешанно-катионным составом / Ю. А. Караванова, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – № 7. – С. 880–884.
137. Караванова, Ю. А. Диффузионные характеристики поверхностно-модифицированных ионообменных мембран на основе МК-40 со сложно-катионным составом / Ю. А. Караванова, К. Г. Федина, А. Б. Ярославцев // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – № 3. – С. 380–384.
138. Estimation of ion-exchange equilibrium constant using membrane conductivity data / I. V. Falina, N. A. Kononenko, O. A. Demina [et al.] // Colloid J. – 2021. – Vol. 83(3). – P. 379-386.
139. Заграй, М. Я. Физико-химические явления в ионообменных системах / М. Я. Заграй, И. Н. Симонов, В. Л. Сигал // Киев: Выща шк. – 1988. – 249 с.
140. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. P. Gnusin // Advances in Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28.
141. Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // J. Membr. Sci. – 1993. – Vol. 79. – P. 181–198.
142. Фалина, И. В. Система характеризации ионообменных материалов с использованием модельных подходов: дисс...д-ра хим. наук: 02.00.05. – Краснодар, 2020. – 275 с.
143. Березина, Н. П. Структурные и электродиффузионные свойства катионитовых мембран в Cu^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} - формах / Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, А. А. Жарменов // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71. – № 5. – С. 852-857.
144. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению подготовки «Химия» / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. – Спб.: Лань. – 2015. – 672 с.

145. Hsieh, S-S. Characterization of the operational parameters of a H₂/air micro PEMFC with different flow fields by impedance spectroscopy / S.-S. Hsieh, S.-H. Yang, C.-L. Feng // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 162. – P. 262-270.
146. Hacker, V. *Fuel Cells and Hydrogen From Fundamentals to Applied* / V. Hacker, S. Mitsushima. – Elsevier Inc. – 2018. – 296 p.
147. Reshetenko, T. V. Impedance Spectroscopy Measurements of Ionomer Film Oxygen Transport Resistivity in Operating Low-Pt PEM Fuel Cell / T. V. Reshetenko, A. Kulikovskiy // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11(12). – P. 985.
148. Kulikovskiy, A. A. One-dimensional impedance of the cathode side of a PEM fuel cell: exact analytical solution / A. A. Kulikovskiy // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – Vol. 162(3). – P. F217-22.
149. *Degradation of Polymer-Electrolyte Membranes in Fuel Cells: I. Experimental* / T. Madden, D. Weiss, N. Cipollini [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* – 2009. – Vol. 156(5). – P. B657-B662.
150. Mittal, V. O. Is H₂O₂ Involved in the Membrane Degradation Mechanism in PEMFC? / V. O. Mittal, H. R. Kunz, J. M. Fenton // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9(6). – P. A299-A302.
151. *The Effect of Platinum Electrocatalyst on Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells* / M. Bodner, B. Cermenek, M. Rami, V. Hacker // *Membranes*. – 2015. – Vol. 5. – P. 888-902.
152. *Photometric Method to Determine Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells* / M. Heidinger, E. Kuhnert, K. Mayer [et al.] // *Energies*. – 2023. – Vol. 16. – P. 1957.

Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационного исследования ООО "ПРОМЕТЕЙ РД"



ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»
344091, г. Ростов-на-Дону
ул. Жмайлова, д. 4г, к. 36

www.prometheusrd.com
E-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com
Тел. +7-904-449-94-83
ИНН 6168101225

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО "ПРОМЕТЕЙ РД"
канд. хим. наук

С. В. Беленов

«16» сентября 2024



АКТ

об использовании результатов диссертационного исследования Тицкой Екатерины Витальевны «Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия (химические науки)

Данный акт составлен о том, что комиссия в составе химика-технолога Мауэра Д.К. и руководителя по научным исследованиям и разработкам Алексеенко А.А., рассмотрев диссертационную работу Тицкой Е.В. «Электрохимические характеристики перфторполимеров в составе водородно-воздушного топливного элемента с биметаллическими PtCu/C катализаторами», отмечает, что в производстве ООО "ПРОМЕТЕЙ РД" используются следующие результаты указанной работы:

- результаты исследования электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков водородно-воздушного топливного элемента учитываются при оптимизации состава биметаллических платиномедных катализаторов;

- показано, что электрохимические характеристики мембранно-электродных блоков с кислотной обработкой PtCu/C катализаторами близки к таковым для коммерческого Pt/C катализатора, поэтому при производстве биметаллических катализаторов рекомендуется кислотная обработка.

Члены комиссии:

химик-технолог

Д.К. Мауэр

руководитель по научным исследованиям и разработкам

А.А. Алексеенко