

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет»

*На правах рукописи*



**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ  
Pt/C И Pt-Cu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ**

**АЛЕКСЕЕНКО АНАСТАСИЯ АНАТОЛЬЕВНА**

**02.00.05 – электрохимия**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель  
д.х.н., профессор  
Гутерман В.Е.

**Ростов-на-Дону – 2017**

Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1    ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Топливные элементы.....	12
1.2 Низкотемпературные топливные элементы. Принципы работы.....	14
1.3 Катализаторы для низкотемпературных топливных элементов.....	16
1.3.1 Подходы к синтезу Pt/C электрокатализаторов.....	18
1.3.2 Управление размером наночастиц с целью повышения активной площади поверхности.....	22
1.4 Катализаторы с содержанием биметаллические наночастицы с различной структурой.....	24
1.4.1 Способы синтеза PtM/C электрокатализаторов в жидкой фазе.....	29
1.5 Активность и стабильность электрокатализаторов.....	32
2    МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1 Материалы.....	39
2.2 Способы синтеза Pt/C катализаторов.....	40
2.2.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида.....	40
2.2.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля.....	40
2.2.3 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя муравьиной кислоты.....	41
2.2.4 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия.....	41

2.2.5 Получение Pt/C материалов методами жидкофазного химического восстановления в различных атмосферах.....	42
2.3. Методики синтеза PtCu/C материалов .....	42
2.3.1 Комбинированный подход к синтезу материалов с наночастицами «оболочка-ядро» .....	42
2.3.2 Синтез материалов с градиентными наночастицами .....	43
2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов .....	44
2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии.....	44
2.4.2 Определение соотношения металлов в PtCu/C образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	45
2.5 Методики изучения структуры материалов .....	45
2.5.1 Рентгенографическое исследование.....	45
2.5.2 Электронно-микроскопические исследования.....	47
2.6 Электрохимические методы исследований .....	47
2.6.1 Методика подготовки электродов для электрохимических измерений .....	48
2.6.2 Стандартизация поверхности материалов в ходе предварительного циклирования.....	48
2.6.3 Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии.....	48
2.6.4 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде .....	50
2.6.5 Оценка степени деградации электрокатализаторов в процессе длительного циклирования.....	52
2.6.7 Оценка каталитической активности в реакции электроокисления метанола	53

3	ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА АТМОСФЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ В ХОДЕ СИНТЕЗА, НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ .....	54
3.1	Влияние способа синтеза на характеристики Pt/C материалов.....	54
3.2.	Оптимизация способа синтеза Pt/C катализаторов с целью увеличения площади их активной поверхности .....	57
3.2.1	Изучение структурных характеристик Pt/C электрокатализаторов.....	58
3.2.2	Электрохимическое поведение Pt/C материалов .....	62
3.3	Проверка универсальности влияния CO-атмосферы на процессы нуклеации/роста наночастиц платины .....	69
4	ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ PtCu НАНОЧАСТИЦ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ .....	81
4.1	Получение PtCu/C материалов комбинированный способом синтеза с различным соотношением металлов .....	81
4.2	Структурные характеристики PtCu/C материалов.....	83
4.3	Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов .....	86
5	ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ PtCu КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ .....	95
5.1	Получение «градиентных» PtCu/C катализаторов.....	95
5.2	Структурные характеристики PtCu/C материалов.....	95
5.3	Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов .....	102
5.4	О связи активности и стабильности нанесенных платиносодержащих катализаторов с их составом и структурой .....	112
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	117
	ВЫВОДЫ .....	119

## Список обозначений и сокращений

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно-электродный блок

НТЭ – низкотемпературный топливный элемент

РВК – реакция восстановления кислорода

РОМ – реакция окисления метанола

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица (ы)

ЭГ – этиленгликоль

ОКР – область когерентного рассеивания

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

$D_{(111)}$  – средний размер кристаллитов, нм

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения

FWHM – полная ширина пика на половине его высоты, рад

$\theta$  – угол между падающим лучом и отражающейся плоскостью (Брэгговский угол), рад

$D_{ср}$  – средний размер наночастиц, нм

ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности платины,  $m^2/g(Pt)$

$S_r$  – расчетная геометрическая площадь поверхности платины,  $m^2/g(Pt)$

$v$  – скорость развертки потенциала, мВ/с

$\omega$  – скорость вращения дискового электрода

$n$  – количество электронов участвующих в электрохимической реакции

$I_k$  – кинетический ток, А

$I_{масс}$  – удельный ток в расчете на массу платины, А/г(Pt)

$I_{удел}$  – удельный ток в расчете на площадь поверхности платины, А/м<sup>2</sup>(Pt)

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** В последнее время все большую значимость приобретают низкотемпературные водородо-воздушные и метанольные топливные элементы (ТЭ), демонстрирующие высокие мощностные характеристики в сочетании с быстрым запуском и низкими рабочими температурами устройств. Реализация в ТЭ реакций электровосстановления кислорода (РВК), окисления водорода и метанола с высокой скоростью обуславливает необходимость использования Pt-содержащего катализатора.

Одной из актуальных задач современной электрохимической энергетики является получение Pt-содержащих электрокатализаторов, сочетающих высокую активность и долговечность. Совершенствование и разработка технологичных методов синтеза – одно из перспективных направлений в данной области. Снижение стоимости катализаторов может быть достигнуто как за счет оптимизации их состава, так и в результате повышения активности, стабильности, выбора правильной технологии производства.

В большинстве случаев компании-производители ТЭ используют дорогостоящие импортные электрокатализаторы (Johnson Matthey, E-TEC Co Ltd, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. и др.). По мере развития производства ТЭ в России потребность в количестве и качестве производимых электрокатализаторов будет расти.

*Все это обуславливает актуальность темы настоящего исследования. Актуальность темы диссертационной работы в научном плане подтверждена также поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: № 14-29-04041-ОФИ\_М, «Эврика» № 16-38-80061), Российского научного фонда (грант №16-19-10115), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (договор №9726ГУ/2015), Фонда «Иннопрактика» (грант № 006-Э-05-2017), Минобрнауки (соглашение № 13.3005.2017/ПЧ), Южного федерального университета (грант № 213.01-07.2014/ПЧВГ).*

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

Созданию электрокатализаторов для НТЭ посвящено большое количество работ. Однако проблема разработки способов синтеза, позволяющих управлять структурой и электрохимическими характеристиками получаемых Pt/C и PtCu/C катализаторов окончательно не решена.

Достаточно полно и широко исследованы кинетика и механизм реакций электровосстановления кислорода и окисления метанола. Тем не менее, получение новых электрокатализаторов, характеризующихся более высокой активностью и позволяющих увеличить скорость протекающих в топливных элементах процессов, является актуальной проблемой электрохимической энергетики.

**Целью** работы являлась оптимизация известных и разработка новых способов жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов, характеризующихся низким содержанием платины, высокой площадью электрохимически активной поверхности (ЭХАП), стабильностью и активностью в токообразующих реакциях, перспективных для дальнейшего использования в ТЭ. Для этого было необходимо изучить взаимосвязь между составом, иерархически организованной микро- и наноструктурой и электрохимическим поведением Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить роль природы восстановителя и газовой атмосферы в ходе синтеза Pt/C катализаторов в жидкой фазе, изучить возможности применения СО в качестве регулятора процесса нуклеации/роста наночастиц (НЧ) платины;

- получить и исследовать PtCu/C электрокатализаторы, содержащие НЧ с обогащенной платиной поверхностью, применив комбинированный способ синтеза, сочетающий гальваническое замещение меди на платину и химическое восстановление Pt (IV);

- получить электрокатализаторы, содержащие «градиентные» платиномедные НЧ, в которых концентрация Pt растет в направлении от ядра к поверхности, и исследовать их электрохимическое поведение;

- установить взаимосвязь между составом, структурой и электрохимическими характеристиками нанесенных платиновых и платиномедных катализаторов, полученных разными способами синтеза, а также сравнить значения ЭХАП, активности и коррозионно-морфологической стабильности с коммерческими аналогами.

### **Научная новизна работы**

Установлено позитивное влияние атмосферы СО в ходе жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов, заключающееся в торможении роста НЧ платины, позволяющее управлять их размером и приводящее к получению материалов с высокими ЭХАП и масс-активностью.

Предложен простой, универсальный и доступный способ управления структурой Pt/C катализаторов в процессе их жидкофазного синтеза в разных средах.

Разработан комбинированный метод синтеза PtCu/C катализаторов, содержащих биметаллические НЧ со структурой Cu-ядро – Pt-оболочка с пониженным содержанием Pt, совмещающий гальваническое замещение меди на платину и химическое восстановление Pt(IV) до Pt(0). Полученные этим способом электрокатализаторы демонстрируют более высокие значения ЭХАП и активности по сравнению с аналогами.

Разработан способ получения и представлены результаты исследования структуры и электрохимического поведения PtCu/C электрокатализаторов, содержащих «градиентные» биметаллические НЧ, характеризующиеся увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ.

Получены Pt-содержащие электрокатализаторы с более высокой активностью в реакциях электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола (РОМ), а также большей коррозионно-морфологической стабильностью по сравнению с коммерческими Pt/C аналогами.

**Теоретическая значимость результатов работы.** Определено влияние состава газовой атмосферы в ходе синтеза на микроструктуру получаемых Pt/C



электрокатализаторов. Предложены способы синтеза, позволяющие управлять многоуровневой организацией Pt/C и PtCu/C катализаторов, определяющей их электрохимические характеристики.

**Практическая значимость результатов работы.** Предложенный способ оптимизации синтеза Pt/C катализаторов с использованием атмосферы CO позволяет получать материалы с высокими значениями ЭХАП и масс-активности в РВК, управлять размером и сужать размерное распределение НЧ платины в катализаторе. Комбинированный подход к синтезу PtCu/C катализаторов на основе НЧ со структурой «оболочка-ядро» и «градиентной» структурой позволяет получать материалы, характеризующиеся пониженным содержанием Pt, повышенной активностью в РВК и РОМ, а также высокой коррозионно-морфологической стабильностью. Предложенные методы синтеза Pt/C и PtCu/C материалов представляются перспективными для получения электрокатализаторов для ТЭ с высокими функциональными характеристиками.

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

Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и измерительных приборов: рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Состав атмосферы в ходе жидкофазного синтеза, в первую очередь, проведение синтеза в атмосфере CO, оказывает существенное влияние на структурно-морфологические и, как следствие, электрохимические характеристики Pt/C катализаторов.

2. Комбинированный способ синтеза PtCu/C электрокатализаторов, сочетающий процессы гальванического замещения и химического восстановления с последующей термообработкой при 250°C, позволяет увеличить их функциональные электрохимические характеристики.

3. Последовательное (в несколько стадий) формирование оболочки с повышенным содержанием платины в биметаллических платиномедных НЧ позволяет повысить стабильность катализатора и уменьшить селективное растворение легирующего компонента в ходе длительного электрохимического стресс-тестирования.

4. Управление архитектурой биметаллических НЧ в PtCu/C электрокатализаторах позволяет повысить их активность в РВК и РОМ, а также коррозионно-морфологическую стабильность.

**Личный вклад соискателя** в работу заключается в оптимизации существующих и разработке новых подходов к синтезу электрокатализаторов с низким содержанием Pt, изучении их структурных характеристик и электрохимического поведения. В частности, получен ряд Pt/C и PtCu/C катализаторов, изучены их состав, структура, архитектура НЧ, определены кинетические параметры реакции электровосстановления кислорода, показатели активности и коррозионно-морфологической стабильности. Автором сформулированы задачи работы и выбраны методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. В частных случаях полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Материалы диссертации доложены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2014, 2015, 2016, 2017); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015); Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Ростов-на-Дону, 2015); Международной конференции

молодых ученых стран БРИКС «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and their Applications» (PHENMA 2015) (Азов, 2015); Региональной научно-практической конференции «Миссия молодежи в науке» (Ростов-на-Дону, 2014); Всероссийской VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (М., 2016); Международной конференции молодых ученых «Ломоносов 2016» (М., 2016); 67th Annual ISE Meeting Electrochemistry: from Sense to Sustainability (The Hague, Netherlands 2016); 13м Совещании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела» (Черноголовка, 2016); Международной конференция молодых ученых «Ломоносов-2017» (СПб, 2017); 6<sup>th</sup> Regional symposium on Electrochemistry of South-East Europe (Balatonkenese, Hungary 2017).

### **Публикации**

Основное содержание работы изложено в 15 работах, из них 10 в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные положения диссертации были представлены на 15 международных и всероссийских конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводов, содержит 44 рисунка, 17 таблиц и список литературы (139 наименований).

## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Топливные элементы

В последние годы все большую актуальность приобретают исследования, связанные с разработкой альтернативных источников энергии [1]. Перспективными альтернативными источниками энергии являются топливные элементы (ТЭ), которые преобразуют химическую энергию непрерывно подающегося топлива в электричество, выделяя воду и тепло [1 – 4]. В основе функционирования ТЭ лежат те же принципы, которые реализованы в химических источниках тока: на двух электродах, разделенных полупроницаемой перегородкой, реализуются токообразующие полуреакции: окисление (на аноде) и восстановление (на катоде). Электроны переносятся по внешней цепи с анода на катод, образуя электрический ток [1 – 4]. Особенность ТЭ определяется непрерывностью подачи все новых порций топлива - восстановителя и окислителя к теоретически нерасходуемым электродам, которые не меняют свою природу в процессе производства электроэнергии [1 – 4]. В отличие от двигателей внутреннего сгорания, ТЭ в процессе работы не сжигают топливо, а, следовательно, при эксплуатации отсутствуют шумы, выхлопные газы, вибрация, при этом ТЭ характеризуются быстрым запуском и динамичностью отклика [1 – 4].

Существуют различные виды классификаций ТЭ в зависимости от используемого вида топлива, тип требуемых катализаторов, диапазона рабочих температур, типа электролита и т.д. (таблица 1.1) [4, 5]. Эти характеристики, в свою очередь, влияют на применение ТЭ в различных типах устройств, таких как портативные зарядные устройства, автомобили, беспилотные летательные аппараты, стационарные установки бесперебойного питания и другие.

Во многих исследованиях отмечен высокий КПД при преобразовании энергии топлива в полезную энергию, который характерен для устройств, работающих с использованием ТЭ [1, 3, 4].

Таблица 1.1 – Типы топливных элементов в зависимости от вида электролита и топлива, и протекающие в них реакции

Тип	Природа электролита	Анодная реакция	Катодная реакция	Диапазон рабочих температур
Водородо-воздушный ТЭ с протонообменной мембраной (рус. ПОМТЭ; англ. PEMFC)	Полимерная мембрана Nafion	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	До $80^\circ\text{C}$
Метанольный ТЭ (рус. МТЭ; англ. DMFC)	Полимерная мембрана Nafion	$2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^-$	$3\text{O}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}$	$80 - 120^\circ\text{C}$
Щелочной ТЭ (рус. ЩТЭ; англ. AFC)	Водный раствор КОН	$2\text{H}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	$60 - 150^\circ\text{C}$
Фосфорно-кислый ТЭ (рус. ФКТЭ; англ. PAFC)	Раствор $\text{H}_3\text{PO}_4$	$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$160 - 220^\circ\text{C}$
ТЭ на расплаве карбоната (рус. РКТЭ; англ. MCFC)	Расплав карбонатов $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	$2\text{H}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{CO}_3^{2-}$	$600 - 700^\circ\text{C}$
Твердооксидные ТЭ (рус. ТОТЭ; англ. SOFC)	Твердый раствор $\text{ZrO}_2$	$2\text{H}_2 + 2\text{O}_2^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$	$850 - 1000^\circ\text{C}$

## 1.2 Низкотемпературные топливные элементы. Принципы работы.

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ и МТЭ) в настоящее время широко используются во всем мире в автомобильной промышленности и при разработке разнообразных портативных устройств [5 – 6]. Активное использование таких установок связано с рядом преимуществ, среди которых быстрый запуск устройств, высокие мощностные характеристики, низкие рабочие температуры.

На рисунке 1.1 показана принципиальная схема работы водородно-кислородного топливного элемента с полимерной мембраной. Ключевой его частью является мембранно-электродный блок с расположенной в нем протонообменной мембраной на обе стороны которой нанесены пористые каталитические слои [2 – 7]. Именно их присутствие обеспечивает протекание токообразующих реакций в анодном и катодном пространствах [5 – 8].

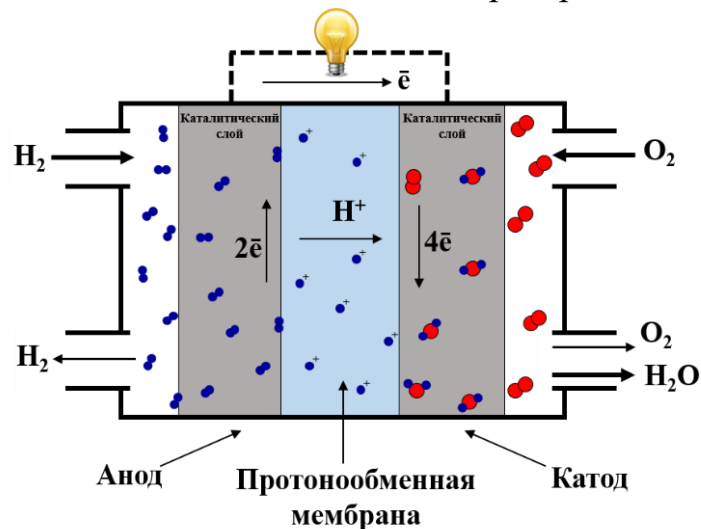


Рисунок 1.1 – Схема работы водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной

В процессе работы топливного элемента с протонообменной мембраной (рис. 1.1) на аноде реализуется реакция окисления водорода:  $H_2 - 2e^- = 2H^+$ , в ходе которой образуются два протона и два электрона. Электроны проходят через внешнюю цепь, тогда как протоны мигрируют через мембрану полимерного электролита (Nafion) [9]. Как электроны, так и протоны достигают катода, где далее реагируют

с непрерывно подающимся кислородным топливом, осуществляя реакцию электровосстановления кислорода (РВК):  $O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$  [3-7], на особенностях которой необходимо остановиться более подробно.

Реакция электровосстановления кислорода является одной из самых изученных в области электрокатализа, однако до сих пор именно затруднение ее протекания является каталитическим ограничением эффективности топливных элементов [7 – 11]. Механизм данной реакции является многостадийным и зависит от природы металла электрода (рисунок 1.2).

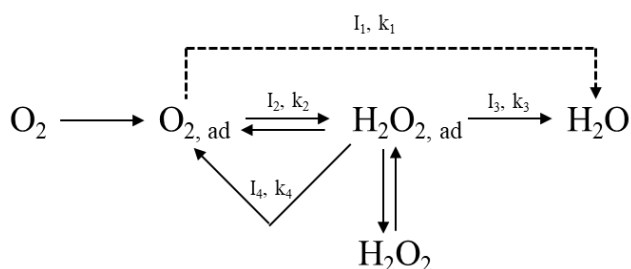


Рисунок 1.2 – Механизм протекания многостадийной реакции электровосстановления кислорода на платине.  $I_i$  – скорость  $i$ -того процесса;  $k_i$  – константа скорости  $i$ -того процесса [8]

Параллельное протекание реакции восстановления кислорода до пероксида водорода ( $I_2$ ) с его последующим окислением до воды ( $I_3$ ) усложняет процесс (рисунок 1.2) и приводит к существенному снижению потенциала кислородного электрода под током, а также возможное появление радикалов в системе  $OH^*$ ,  $OOH^*$  может вызвать коррозионное разрушение компонентов мембранно-электродного блока топливного элемента [4, 5].

Наличие медленной стадии электрохимической десорбции кислорода в ходе реализации многостадийного процесса, а также образование промежуточных продуктов в ходе РВК обуславливают высокое перенапряжение (0.3 – 0.4 В). Для его снижения необходимо присутствие в системе активного каталитического слоя.

Еще один распространенный тип НТЭ с протонообменной мембраной – прямой метанольный топливный элемент [2 – 3, 12 – 14]. Одно из преимуществ

таких устройств – использование жидкого топлива (в данном случае используется водный раствор метанола), которое более удобно хранить и перевозить, чем газообразный водород (таблица 1.1) [12 – 14]. Основной реакцией, протекающей в анодном пространстве мембранно-электродного блока, является окисление метанола (МОР) до образования протонов и углекислого газа. Для ускорения протекания этой реакции так же необходимо наличие высокоэффективного катализатора [13 – 15].

### **1.3 Катализаторы для низкотемпературных топливных элементов**

Наночастицы платины или ее сплавов нанесенные на поверхность высокодисперсного углеродного носителя, уже на протяжении десятков лет считаются лучшими электрокатализаторами для низкотемпературных топливных элементов с протонообменной мембраной [3 – 11, 16, 17]. Возможность формировать на развитой поверхности материала-носителя множество наночастиц платины позволяет значительно увеличить площадь поверхности катализатора, по сравнению, например, с платиновой чернью [16, 17]. С другой стороны, обладая высокой термодинамической стабильностью, платина даже в наноразмерном состоянии сохраняет относительно высокую устойчивость к коррозии в условиях эксплуатации в НТЭ.

Высокодисперсные углеродные материалы, использующиеся в качестве носителей для платиносодержащих наночастиц характеризуются рядом показателей: удельная площадь поверхности; форма, диаметр и объем пор; гидрофобно-гидрофильные свойства поверхности [17 – 21]. Соотношение между размером и количеством пор определяет величину значения площади поверхности углеродного материала [21]. В ряде исследований отмечается, что наночастицы металла, находящиеся в порах носителя могут быть недоступны для РВК или МОР [22]. Таким образом, при получении платиносодержащих электрокатализаторов важно подобрать углеродный носитель с оптимальной площадью поверхности [21, 22]. Наиболее широко применимым носителем для производства коммерческих



импортных катализаторов является высокодисперсный углерод марки Vulcan XC-72 с площадью поверхности 270-290 м<sup>2</sup>/г [18 – 22].

Одной из важнейших характеристик катализатора является значение площади его электрохимически активной поверхности, т.е. поверхности платиновых частиц доступной для протекания электрохимической реакции [11, 23 – 25]. Эффективность работы электрокатализатора принято определять по таким параметрам, как активность в реакциях восстановления кислорода, окисления метанола и окисления водорода, а также их стабильность в ходе эксплуатации. Все эти параметры Pt/C катализаторов связаны, в первую очередь, с их структурно-морфологическими характеристиками [23, 24]. Дело в том, что физико-химические свойства наноструктур благородных металлов сильно зависят от их формы, размера и размерного распределения, прочности закрепления и характера распределения по поверхности углеродного носителя [25 – 28]. Управляя такими параметрами можно изменять свойства получаемых электрокатализаторов [26 – 28].

Известно, что уменьшение размера наночастиц (в условиях отсутствия агломерации) приводит к увеличению электрохимически активной площади поверхности [23, 24, 27]. Одновременно с этим, стабильность Pt/C, как правило, снижается при увеличении ЭХАП [23, 17, 29]. Многочисленные исследования последнего десятилетия в области электрокатализа посвящены оптимизации существующих и разработке новых способов синтеза платиновых катализаторов для НТЭ [10, 17, 25, 29, 32 – 35]. Однако, во многих работах отмечено, что оптимизация в процессе синтеза одной морфологической характеристики наночастиц, например, размера, может сопровождаться нежелательным изменением другой характеристики, например, формы [29, 36].

*Необходимость достижения компромисса между активностью и стабильностью электрокатализатора при сохранении высокой площади поверхности, поиск способов получения микроструктуры Pt/C с оптимальным сочетанием нескольких характеристик обуславливают продолжающиеся*

*попытки совершенствования методов синтеза платиносодержащих катализаторов.*

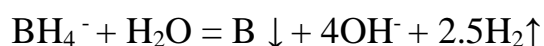
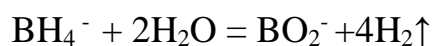
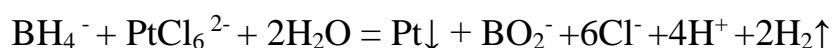
### 1.3.1 Подходы к синтезу Pt/C электрокатализаторов

Существуют два принципиальных подхода к формированию наноструктур. Первый путь - «снизу-вверх» заключается в формировании наночастиц из отдельных атомов и молекул [23, 25, 37 – 42]. К такому способу получения относятся методы химического осаждения [25, 38, 39] электрохимический синтез [40 – 42], карботермическое восстановление (метод пропитки) [43, 44]. Второй подход - «сверху-вниз» заключается в разрушении крупных частиц на более мелкие и реализуется в процессах механического измельчения, ультразвуковой обработки, высокодозных облучений, электрохимического диспергирования [45].

На сегодняшний день для получения Pt/C электрокатализаторов наиболее широко применяются химические способы синтеза в жидкой фазе [24, 25, 32 – 34], каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки, именно поэтому оптимальный метод исследователи подбирают в зависимости от поставленных задач. Рассмотрим более подробно каждый из способов синтеза в жидкой фазе с различными восстановителями.

Согласно литературным данным [25, 46 – 48], одним из наиболее сильных и широко используемых восстанавливающих агентов в жидкофазном синтезе, является боргидрид натрия.

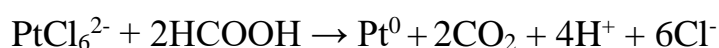
В процессе восстановления солей платины раствором  $\text{NaBH}_4$  имеет место независимое протекания реакций:



По-видимому, вторичные реакции могут влиять на скорость зародышеобразования наночастиц Pt и распределение их на поверхности носителя. В ходе синтеза одновременно с платиной может осаждаться неметаллический бор

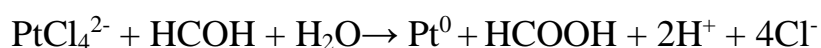
[47]. Несмотря на достоинства метода с точки зрения простоты его реализации и проведение при комнатной температуре, высокая скорость протекания реакции усложняет регулирование процесса образования наночастиц в растворе [46 – 48]. Как правило, материалы, полученные данным способом, характеризуются наличием наночастиц с размером более 4 нм, неоднородным распределением по размеру и по поверхности углеродного носителя [25, 46, 48]. Как следствие, Pt/C электрокатализаторы, полученные данным способом синтеза имеют ЭХАП менее 50 м<sup>2</sup>/г(Pt) (таблица 1.2).

Способ синтеза Pt/C катализаторов при использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя достаточно подробно описан в литературе [25, 49 – 51]. Согласно представленным в [49 – 51] данным протекает реакция восстановления при температуре 80-90°С в течении 1.5-2 часов:



В ходе результате образуются наночастицы Pt с широким диапазоном размеров (от 3-9 нм), неравномерно распределенные по поверхности углеродного носителя [25, 49 – 51]. Крупный размер образующихся частиц платины затрудняет применение таких материалов в качестве электрокатализаторов для НТЭ, вследствие низкой площади электрохимически активной поверхности [49, 50] (таблица 1.2).

Весьма перспективным способом получения платиноуглеродных катализаторов считается формальдегидный метод, заключающийся в двухстадийном восстановлении Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0) в щелочной среде под действием НСОН [25, 53 – 55]:

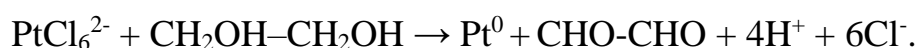


Добавление щелочи к раствору смещает равновесие реакции в сторону образования продуктов, приводя к увеличению скорости превращения. Продолжительность синтеза - 2 и более часов при температуре около 90°С [25, 52 – 55]. Основным достоинством данного способа является возможность получения

материалов с малым размером наночастиц платины, а, следовательно, с высокой площадью поверхности. Однако, в некоторых работах представлены обратные результаты (таблица 1.2) – получение относительно крупных НЧ платины (более 5 нм) и соответственно малая ЭХАП (менее 40 м<sup>2</sup>/г(Pt)).

Распространенным и широко описанным в литературе является полиольный способ синтеза Pt/C материалов, в котором одновременно и в качестве восстановителя, и в качестве растворителя выступает этиленгликоль.

В данном случае реализуется реакция [25, 52, 55, 56 – 58]:



Изменение в ходе полиольного синтеза таких параметров как рН, температура и соотношение вода : этиленгликоль, может оказывать влияние на размер получаемых наночастиц платины и, следовательно, приводить к изменению микроструктуры катализатора и его свойств [56 – 58]. Наиболее распространенный температурный режим при проведении синтеза – 120-160°С, а временной интервал от 2 до 6 часов [56 – 58].

В таблице 1.2 приведены результаты ряда исследований в области синтеза и изучения характеристик Pt/C электрокатализаторов. Как видно, наибольшими значениями ЭХАП характеризуются материалы, полученные с использованием этиленгликоля в качестве восстановителя.

Для сопоставления характеристик материалов, полученных тем или иным способом авторы используют образцы сравнения, как правило, коммерческие аналоги, с близким содержанием платины (таблица 1.2).

*По результатам последних публикаций в данной области можно отметить, что при синтезе Pt/C катализаторов с высокой площадью поверхности исследователи исходят из некоторых распространенных представлений о желаемой микроструктуре (морфологии) материалов: оптимальный средний размер наночастиц платины – 2-4 нм при узком размерном распределении, равномерное распределение наночастиц по поверхности носителя (отсутствие агрегации), прочная адгезия наночастиц к поверхности носителя [49, 50, 55 – 57].*

Авторы публикаций [49, 50, 55 – 57] отмечают, что получаемые Pt/C материалы с заданными параметрами с большей вероятностью характеризуются высокой площадью поверхности, повышенной стабильностью и активностью.

Таблица 1.2 – Состав, параметры микроструктуры и электрохимически активная площадь поверхности Pt/C катализаторов, полученных с использованием разных восстанавливающих агентов

Загрузка Pt, % масс.	Средний размер наночастиц, $D_{cp}$ , нм	ЭХАП, $m^2/g(Pt)$	Восстановитель (способ синтеза)	Лит. источник
37	2.5	46	Боргидрид натрия	[21]
36	4.0	42	Этиленгликоль	[21]
40	3.2	42	Е-ТЕК	[21]
40	2.9	83	Этиленгликоль	[46]
39	5.7	38	Боргидрид натрия	[46]
40	3.3	70	Этиленгликоль + боргидрид натрия	[46]
46	5.3	38	Формальдегид	[48]
46	6.1	36	Боргидрид натрия	[48]
20	4.1	68	Этиленгликоль	[52]
20	4.8	58	Боргидрид натрия	[52]
19.7	2.3	63	Этиленгликоль	[57]
11.3	2.0	66	Этиленгликоль	[57]
20	2.3	59	Е-ТЕК	[58]
20	2.1	52	Этиленгликоль	[58]
20	14.7	31	Боргидрид натрия	[59]
20	17.8	16	Формальдегид	[59]
20	3.3	108	Е-ТЕК	[60]
20	6.5	21	Муравьиная кислота	[61]

Наиболее распространенными методами получения Pt/C электрокатализаторов являются методы синтеза в жидкой фазе. Они

*относительно просты в проведении и дают возможность варьировать условия проведения реакции в широких диапазонах, что позволяет не только оптимизировать микроструктуру катализаторов, но и весьма полезно для изучения механизма протекания процессов образования и роста наночастиц платины, характера их распределения на углеродном носителе. Выбор оптимального метода синтеза, простого в реализации, дающего возможность воспроизводимо получать электрокатализаторы с высокими удельными характеристиками, является важной задачей.*

### **1.3.2 Управление размером наночастиц с целью повышения активной площади поверхности**

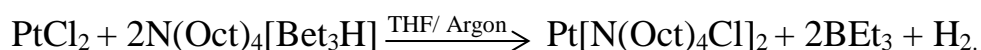
Контроль зарождения и роста частиц, их распределение и закрепление на поверхности углеродного носителя при химическом восстановлении имеет фундаментальное значение для любого способа приготовления платиноуглеродных катализаторов [21 – 23]. Это весьма актуально как для гетерогенной, так и для гомогенной нуклеации, когда наночастицы металла образуются в растворе, а уже потом осаждаются и закрепляются на поверхности углеродного носителя [21 – 23].

Считается, что полиольный метод синтеза, кратко описанный ранее, позволяет контролировать размер образующихся наночастиц. В процессе синтеза ионы металла, принимая электроны от этиленгликоля, восстанавливаются, образуя коллоид, а этиленгликоль, окисляясь, превращается в гликолевую кислоту, находящуюся в растворе в депротонированной форме. Адсорбируясь на поверхности частиц металла, она действует как стабилизирующий агент (stabilizing agents), предотвращающий слипание наночастиц между собой [55, 56]. Изменяя pH в процессе полиольного метода синтеза можно регулировать размер получаемых наночастиц металла [25, 54 – 56]. Отметим, что в литературе отсутствуют точные данные о том, при какой температуре в ходе полиольного синтеза начинается нуклеация наночастиц. Можно предположить, что скорость нагревания

реакционной смеси будет оказывать влияние на образование и последующий рост наночастиц, делая результат менее предсказуемым (воспроизводимым).

В литературе широко описаны методы синтеза, в которых для облегчения контроля размера и сужения дисперсии размерного распределения наночастиц в процессе химического синтеза Pt/C катализаторов используются добавки стабилизирующих агентов [21, 57, 58, 62 – 65]. Адсорбируясь на поверхности растущих зародышей платины молекулы веществ-стабилизаторов затрудняют их рост и агрегацию [21, 62 – 65]. К сожалению, такой подход имеет ряд недостатков: загрязнение катализаторов органическими добавками, с трудом поддающимися десорбции, приводит к снижению каталитической активности [62]; массовая доля благородного металла в катализаторе снижается вследствие возникновения дополнительных затруднений при адсорбции наночастиц на поверхности углеродного носителя; необходима дополнительная обработка полученного материала для удаления остатков веществ-стабилизаторов [21, 65].

Широко представлен в литературе метод Бённемана для получения Pt/C катализаторов, в котором одновременно в качестве восстановителя и стабилизатора выступает тетраоктиламинотриэтилгидроборат  $N(\text{Oct})_4[\text{B}(\text{Et}_3\text{H})]$  [21, 65]:



Полученное в ходе синтеза соединение  $\text{Pt}[N(\text{Oct})_4\text{Cl}]_2$  представляет собой наночастицу платины, окруженную плотной оболочкой из поверхностно-активного вещества – стабилизатора. Такой коллоидный раствор может храниться около месяца и дальнейшее его использование – это пропитка углеродного носителя уже полученными и равномерными по размеру НЧ платины [65]. Несмотря на кажущуюся простоту, данный метод синтеза характеризуется наличием стадии удаления примесей органических соединений выпариванием при ультразвуковом диспергировании с последующей термической постобработкой полученного материала в инертной атмосфере при 300-400°C. Последнее необходимо для удаления остатков стабилизирующего агента. В ходе такой

обработки может происходить укрупнение наночастиц платины, которое отражается на снижении активной площади поверхности образца [21, 65].

Среди публикаций последних лет имеются работы, например, [54, 66], посвященные исследованию влияния состава среды в ходе жидкофазного способа синтеза на структурные и электрохимические характеристики получаемых материалов. В публикации [66] авторами показано, что вариация состава смешанного растворителя позволяет управлять размерным распределением наночастиц платины и ее сплавов.

*Однозначно доказано, что размер и пространственное распределение наночастиц платины на углеродном носителе непосредственно влияют на электрохимические характеристики катализаторов. Именно поэтому разработка (оптимизация) способов жидкофазного способа синтеза с возможностью контроля размерного распределения образующихся НЧ платины является важным направлением исследований. При этом, актуальная задача выбора адсорбента, позитивно влияющего на процесс нуклеации/роста наночастиц платины на поверхности углеродных носителей, но не загрязняющего полученный катализатор пока что не решена полностью.*

#### **1.4 Катализаторы содержание биметаллические наночастицы с различной структурой**

Ранее было отмечено, реакция электровосстановления кислорода, протекающая в катодном пространстве НТЭ характеризуется многостадийностью процесса, а также образованием промежуточных продуктов и требует высокого перенапряжения, а, следовательно, и большой загрузки платины в каталитическом слое. На сегодняшний день известно, что электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц могут характеризоваться более высокой активностью в РВК в сравнении с чистой платиной [8, 16, 26, 68 – 72]. Такие материалы являются перспективными для использования в ТЭ, как с точки зрения снижения содержания



благородного металла, так и ускорения протекания реакции электровосстановления кислорода в катодном пространстве ТЭ [16, 22].

Выделяют ряд причин позитивного влияния легирующего компонента на функциональные характеристики электрокатализаторов:

- уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt в наночастице облегчает прохождение процесса адсорбции молекул кислорода в ходе РВК [69];
- изменение энергии свободных d-орбиталей, облегчающее процесс адсорбции O<sub>2</sub> на поверхности катализатора [69, 70]
- увеличение площади электрохимически активной поверхности (шероховатости поверхности) наночастиц за счет селективного растворения легирующего компонента в процессе функционирования катализатора [68 – 70]

Разноуровневая структурная организация PtM/C (M = Cu, Co, Ni, Pd, Ag, Au) катализаторов, определяется не только формой и размером металлических наночастиц, но также их пространственным распределением на поверхности носителя [17, 72 – 75].

В последние годы существенно возрос интерес к получению и исследованию электрокатализаторов, содержащих биметаллические PtM наночастицы с различным типом структуры: сплав [68 – 71], оболочка-ядро (общепринятое обозначение в мировой литературе – «core-shell») [71 – 76], пустотные наночастицы [77]. Преимущественная локализация платины в поверхностном слое наночастиц позволяет не только снизить общее содержание драгоценного металла, но и повысить каталитическую активность в РВК, в том числе в результате промотирующего влияния металлического ядра.

В публикации [71] Min M. и соавт. Приводят результаты исследования материалов, содержащих биметаллические НЧ со структурой сплава: платиноникелевые, платинокобальтовые и платинохромовые состава 3:1. Показано, что НЧ со структурой «сплав» характеризуются более высокими значениями удельной активности в сравнении с Pt/C материалами. При этом отмечается важность образования связи Pt-M, которая и оказывает влияние на

повышение активности НЧ за счет изменение энергии свободных d-орбиталей. Наиболее каталитически активным выделен материал, содержащий PtNi наночастицы.

В работе [76] J. Zhang и соавторы указывают на возможность получения полислоистых наночастиц (рисунок 1.3). Путем последовательного осаждения авторы [76] проводили получение материалов, содержащих наночастицы со структурой типа «луковица» с ядром, содержащим золото и кобальт. Такие материалы являются интересными объектами исследования в первую очередь с точки зрения изучения сложной многослойной структуры и процесса ее образования.

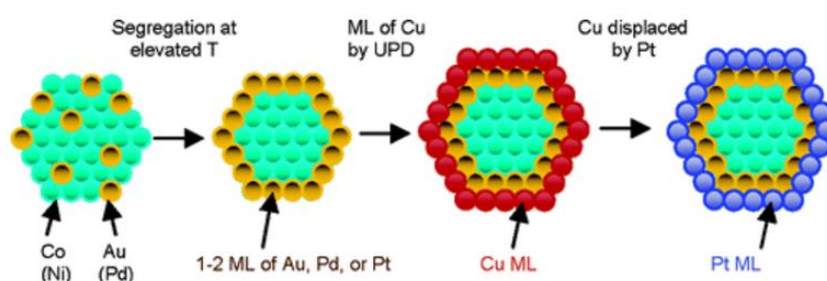


Рисунок 1.3 - Модели многослойных структур платиносодержащих наночастиц [76]

Одним из новых направлений в области разработки платиносодержащих катализаторов считается получение материалов, содержащих «пустотные» наночастицы. Так авторы [77] на первоначально сформированные ядра серебра методом гальванического замещения осаждают платиновую оболочку (рисунок 1.4). Далее подвергая кислотной обработке удаляют внутренность наночастицы. Н. М. Chen и соавт. отмечают, что оставшееся платиновые наночастицы с пустотной структурой характеризуется повышенной активностью в РВК [77].

За последние несколько лет произошли существенные изменения в подходах к получению PtM/C электрокатализаторов. Так коллективу ученых [78] при проведении многостадийного метода синтеза удалось получить каркасные Pt<sub>x</sub>Ni структуры, характеризующиеся аномально высокой активностью в РВК [78]. В

ходе синтеза первоначально формировали  $PtNi_y$  скелет с пониженным содержанием платины, а затем при термической и коррозионной обработке производили удаление части никеля, в результате чего и формировались каркасные структуры. Однако, термодинамическая устойчивость таких частиц, так же, как и стабильность характеристик топливного элемента с катализатором, содержащим такие наночастицы, пока не ясны.

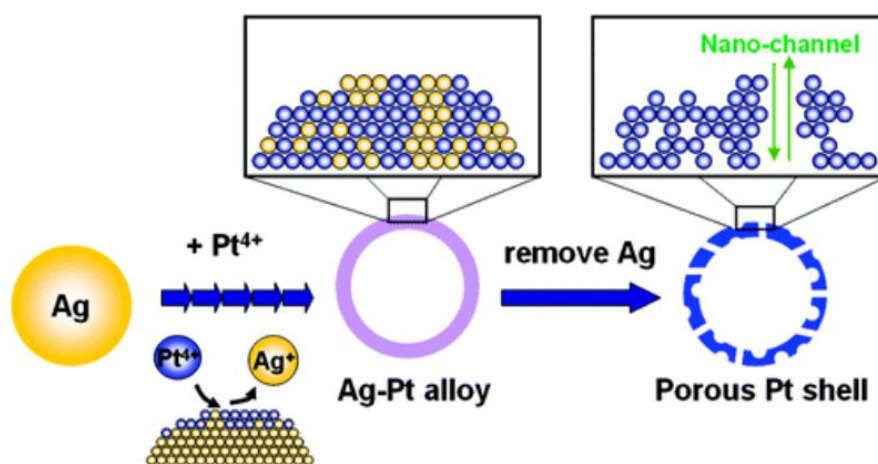


Рисунок 1.4 – Схематическая модель образования «пустотных» наночастиц [77]

Наиболее актуальными и перспективными на сегодняшний день являются исследования по получению и изучению функциональных характеристик материалов на основе биметаллических наночастиц со структурой «оболочка-ядро» [71 – 75]. В работах [72, 78 – 80] отмечено влияние кобальтовых и никелевых ядер на повышение стабильности получаемых электрокатализаторов. Использование в качестве добавки серебра, золота или палладия [76, 77, 81] может позитивно влиять на долговечность работы катализатора в топливном элементе, но не позволяет снизить стоимость конечного материала.

В большом числе работ последнего времени отмечается возможность использования меди в качестве компонента, легирующего платину [69, 71, 73, 75, 82-85, 87]. Установлено, что медно-платиновые наночастицы могут демонстрировать повышенную по сравнению с платиной каталитическую активность в РВК [73, 84], РОМ [75, 82, 83] и реакции окисления этанола [74].

Считается, что широкому распространению электрокатализаторов на основе платиномедных наночастиц, препятствует селективное растворение атомов легирующего компонента, обусловленное его пониженной по сравнению с Pt термодинамической стабильностью [88]. Такое растворение происходит в процессе функционирования мембранно-электродного блока и может приводить к отравлению полимерной мембраны, снижению активности катализатора и характеристик НТЭ в целом [88, 89]. Однако, несмотря на потенциальную опасность использования медьсодержащих электрокатализаторов в НТЭ, авторы многочисленных работ фактически используют PtCu наночастицы в качестве модельных PtM/C систем, пригодных для поиска и оптимизации методов синтеза, а также для исследования тонкой структуры биметаллических НЧ [73, 83 – 85]. Внимание к подобным сложно организованным PtCu/C наноструктурным материалам обусловлено комплексом причин, главные из которых - стремление уменьшить содержание драгоценного металла в катализаторе, повысить стабильность наночастиц и каталитическую активность платиновой оболочки в токопроизводящих электрохимических реакциях за счет промотирующего влияния металла ядра [73, 74, 82 – 85, 87].

В целом, работы последних лет, посвященные получению и исследованию электрокатализаторов на основе наночастиц со структурой «оболочка-ядро», можно разделить на два направления: получение тонкой (монослойной) оболочки платины на поверхности d-металла [75, 90, 91]; получение толстой или многослойной платиновой оболочки [62, 68, 73, 87, 92]. Каждый из вышеприведенных подходов имеет свои преимущества и недостатки. Так, синтез материалов на основе биметаллических наночастиц с тонкой платиновой оболочкой способствует экономии драгоценного металла и получению высокоактивных, за счет позитивного влияния ядра, электрокатализаторов [75]. Однако, из-за низкой защитной способности тонкой и, возможно, дефектной оболочки платины, при работе с такими катализаторами в реальных условиях эксплуатации топливных элементов основной проблемой будет являться

растворение d-металла, приводящее к отравлению полимерной протон-проводящей мембраны ТЭ [75].

Электрокатализаторы, содержащие наночастицы со структурой «оболочка-ядро» на основе многослойной платиновой оболочки, с одной стороны являются наиболее стабильными, т.к. ядро благородного металла защищено от растворения в ходе работы ТЭ [68, 73]. С другой стороны, такие наночастицы зачастую демонстрируют характеристики, близкие к таковым для Pt/C, поскольку в них слабо проявляется позитивное влияние ядра на оболочку, а также снижается экономия дорогостоящей платины [62, 73].

#### **1.4.1 Способы синтеза Pt(M)/C электрокатализаторов в жидкой фазе**

Выбор того или иного способа синтеза катализатора на основе биметаллических НЧ связан как с составом, так и со структурой частиц, которые необходимо получить. Методы синтеза PtM/C наночастиц со структурой сплава основаны на совместном восстановлении прекурсоров благородного металла и платины [68, 71]. Чаще всего в качестве восстановительного агента выступает боргидрид натрия. В этом случае синтез можно проводить без повышения температуры, что позволяет минимизировать образование оксидов d-металлов [62, 68, 92].

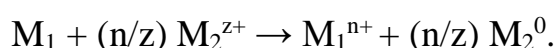
Несмотря на простоту получения материалов на основе биметаллических наночастиц со структурой сплав (твердый раствор), имеется ряд проблем, препятствующих их использованию в качестве электрокатализаторов. Основным недостатком является растворение благородного металла с поверхности НЧ, приводящее как к отравлению мембраны в ТЭ, так и к потере части платины за счет разрушения наночастиц.

Более трудоемкими являются способы получения наночастиц со сложной разноуровневой структурой, например, «оболочка-ядро» [73, 74, 82 – 87]. Это связано с тем, что предварительно необходимо получить ядра благородного металла, а также изучить структурные характеристики материала, полученного на

этой промежуточной стадии. В литературе встречается большое число исследований с описанием различных подходов к синтезу катализаторов с наночастицами «оболочка-ядро», каждый из которых демонстрирует те или иные возможности управления структурными характеристиками катализаторов [73, 74, 82 – 87].

В работах [68, 73, 74, 86, 87] применяли последовательное химическое восстановление платины (IV) на предварительно сформированных ядрах d-металла (Ni, Ag, Pd, Co, Cu). При использовании подобных методик, как правило, формируются биметаллические наночастицы с толстой (многослойной) Pt-оболочкой [68, 73, 87]. Как было указано ранее, в таких частицах трудно ожидать наличие промотирующего влияния ядра на каталитическую активность Pt-оболочки, а массовая доля драгоценного металла в катализаторе будет весьма велика. Кроме того, в ходе реализации химического восстановления в жидкой фазе трудно контролировать рост, управлять толщиной и равномерностью образующейся Pt-оболочки [73, 86, 87]. По-видимому, оптимальным механизмом формирования полислойной оболочки платины мог бы быть рост двумерных зародышей платины на поверхности металлического ядра. Однако, превалировать может трехмерный рост зародышей, не обеспечивающий формирование равномерной по толщине бездефектной оболочки (рисунок 1.5) [86].

Другим часто используемым способом формирования платиновой оболочки является метод гальванического замещения. При контакте наночастицы d-металла  $M_1$  ( $M_1 = \text{Cu, Ag, Ni, Co}$ ) с ионами благородного металла  $M_2^{z+}$  ( $\text{Au}^+, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Pd}^{4+}$ ) происходит реакция [75, 90, 91]:



Протекание данного процесса возможно при выполнении условия:  $E_p(M_2^{z+}/M_2) \gg E_p(M_1^{n+}/M_1)$ , где  $E_p$  – равновесные потенциалы соответствующих пар ион-металл [88, 94]. В ходе процессов гальванического замещения атомы Pt частично замещают атомы  $M_1$ . При этом могут образовываться как 2D [75, 91, 94], так и 3D-структуры [94, 95]. Авторы [85] описывают возможность формирования

тонкой оболочки Pt (близкой к монослою) на поверхности d-металла в рамках данного подхода к синтезу. Метод приводит к формированию практически монослойной оболочки, весьма чувствительной к влиянию ядра, но, к сожалению, не способной, в силу малой толщины, к длительному сохранению защитной по отношению к металлу ядра функции [75, 94, 93].

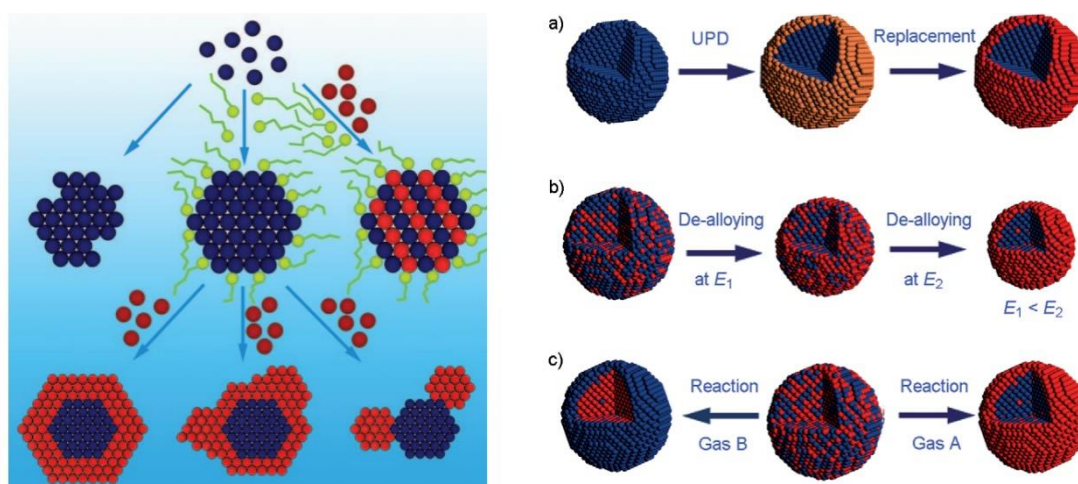


Рисунок 1.5 – Механизмы образования наночастиц со структурой «оболочка-ядро» [86]

В некоторых работах, посвященных получению и исследованию электрокатализаторов на основе биметаллических НЧ авторы описывают применение дополнительной стадии кислотной пост-обработки полученных образцов, с целью удаления с поверхности НЧ атомов d-металлов [96, 97]. Возможность использования различных кислот, поиск их оптимальных концентраций и температурного режима с целью пост-обработки материалов, содержащих биметаллические наночастицы, может рассматриваться, как отдельное направление исследований.

Дополнительной стадией синтеза PtM/C материалов может являться и термическая постобработка образцов. Авторы [98, 99] работ показали, что выдержка при повышенной температуре может существенно улучшить характеристики электрокатализаторов, содержащих наночастицы со структурой

«оболочка-ядро» в случае первоначального формирования дефектной (недостроенной) платиновой оболочкой оболочки на ядрах d-металла.

Одной из причин позитивного влияния термообработки может быть реорганизация поверхностного слоя наночастиц, приводящая к залечиванию дефектов платиновой оболочки. Большое значение при этом имеет выбор оптимального температурного режима и состав атмосферы, в которой проводится термообработка (без доступа кислорода, в токе аргона, в токе водорода и т.д.) [98, 99].

*В целом, вопросы о способах получения PtM наночастиц с неоднородным распределением компонентов, пригодных для создания высокоактивных и относительно стабильных электрокатализаторов, об оптимальной толщине Pt-оболочки и способах управления процессом формирования оболочки по-прежнему остаются актуальными и не имеют однозначного решения.*

### **1.5 Активность и стабильность электрокатализаторов**

Эффективность использования платиносодержащего электрокатализатора в НТЭ определяется, в первую очередь, величиной масс-активности ( $I_{\text{масс}}$ ) в ходе токообразующих реакций, протекающих на электродах в мембранно-электродном блоке. Под масс-активностью понимают скорость электрохимической реакции (силу тока), отнесенную к массе платины, содержащейся в каталитическом слое МЭБ [78, 79, 101].

В общем виде ее можно выразить формулой 1.1:

$$I_{\text{масс}} = \sum(I_k^{\text{уд}} \cdot Q_k) \cdot \text{ЭХАП}, \quad (1.1)$$

где  $I_k^{\text{уд}}$  – удельная активность граней k-типа (ребер, вершин) нанокристаллов платины в электрохимической реакции,  $Q_k$  – доля поверхности платины, относящаяся к фазам нанокристалла k-типа (ребер, вершины), которые могут зависеть от размера наночастиц [101].

Данную формулу можно представить в упрощенном виде, выразив масс-активность как произведение удельной активности электрокатализатора ( $I_{\text{уд}}$ ,



$A/m^2(Pt)$ ), на электрохимически активную площадь поверхности платины (ЭХАП,  $m^2/g(Pt)$ ), на которой, собственно, и происходит реакция [101]:

$$I_{\text{масс}} = I_{\text{уд}} \cdot \text{ЭХАП} \quad (1.2)$$

Необходимость получения электрокатализаторов с повышенной активностью в РВК и РОМ привела к появлению большого числа работ посвященных синтезу материалов на основе биметаллических наночастиц [71-80, 82-84], которые, зачастую, характеризуются более высокими значениями масс-активности в сравнении с Pt/C катализаторами. В то же время, авторы обзора [102] утверждают, что стабильность максимальна для Pt/C катализаторов, а активность систем на основе НЧ со структурой «сплава» выше, чем у материалов с НЧ «оболочка-ядро».

Тем не менее, значительное число авторов, работающих в данной области, указывают на высокую стабильность НЧ, в которых легирующим компонентом являются кобальт, марганец или хром [26, 103, 104]. В ряде работ [70, 103, 105] также отмечены высокая удельная активность и стабильность материалов, содержащих НЧ «оболочка-ядро», в сравнении с НЧ со структурой «сплава» и Pt/C катализаторами.

Как было отмечено ранее легирование d-металлами повышает адсорбционную активность поверхности платины по отношению к молекулам кислорода за счет структурных и электронных эффектов [17, 23, 68 – 72], в частности из-за изменения межатомного расстояния и появления напряженности в структуре наночастицы [72]. Вследствие этих эффектов происходит увеличение активности наночастиц в РВК и РОМ [72 – 73, 82, 84].

В работах [72, 82] отмечено, что при увеличении толщины Pt-оболочки активность нанокатализаторов снижается и приближается к таковой для чистых наночастиц платины. Очевидно, что для получения катализатора, сочетающего высокую активность и стабильность, необходимо сформировать биметаллические core-shell наночастицы с оптимальной толщиной оболочки. Неясно, однако, какова

эта оптимальная толщина, а также, как обеспечить ее стабильность и высокую защитную способность по отношению к металлу ядра?

Изменение свойств электрокатализатора в процессе эксплуатации ТЭ, то есть его способность к сохранению высоких функциональных характеристик, называется стабильностью. Процесс снижения значений функциональных характеристик, в свою очередь, связывают с деградацией материала. Для оценки стабильности часто анализируют либо уменьшение ЭХАП катализаторов, изменение удельной активности до и после стресс-теста или непосредственное изменение во времени силы тока при заданном потенциале [106, 107].

В публикациях последних лет широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего НТЭ [8, 22, 85, 101, 108 – 110]. Установлено, что деградация катализатора может быть связана с различными процессами, каждый из которых влияет на микроструктуру и ЭХАП материала [22, 85, 101, 108 – 111] (рисунок 1.6):

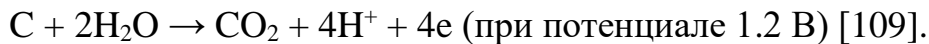
- растворение частиц малого размера (менее 3 нм);
- переосаждение платины с мелких наночастиц на более крупные наночастицы;
- селективное растворение d-металлов из биметаллических наночастиц;
- агломерация наночастиц в ходе их перемещения по поверхности носителя;
- изменение формы наночастиц;
- окисление углеродного носителя, обуславливающее отрыв наночастиц платины и потерю их контакта с носителем;
- отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений (являющихся примесями в водородном топливе) в процессе работы ТЭ.

Деградация Pt/C и PtM/C катализаторов в ходе работы НТЭ более выражена в катодном пространстве. Опишем подробнее явления, обуславливающие деградацию катализаторов в катодном пространстве МЭБ. Оствальдское дозревание наночастиц платины (рисунок 1.6) связано с преимущественным растворением этого металла с поверхности маленьких наночастиц, обладающих

пониженной термодинамической стабильностью [109, 111], и его переосаждением на более крупные [22, 109, 110]. Другая важная для кислородного электрода причина – окисление углеродного носителя преимущественно вблизи границы раздела платина/углерод, происходящее согласно механизму [109]:



Суммарное уравнение реакции:



Следствием этого является как полная потеря контакта части наночастиц с носителем, так и облегчение их перемещения по поверхности с последующим соединением в агломераты [22, 109, 110].

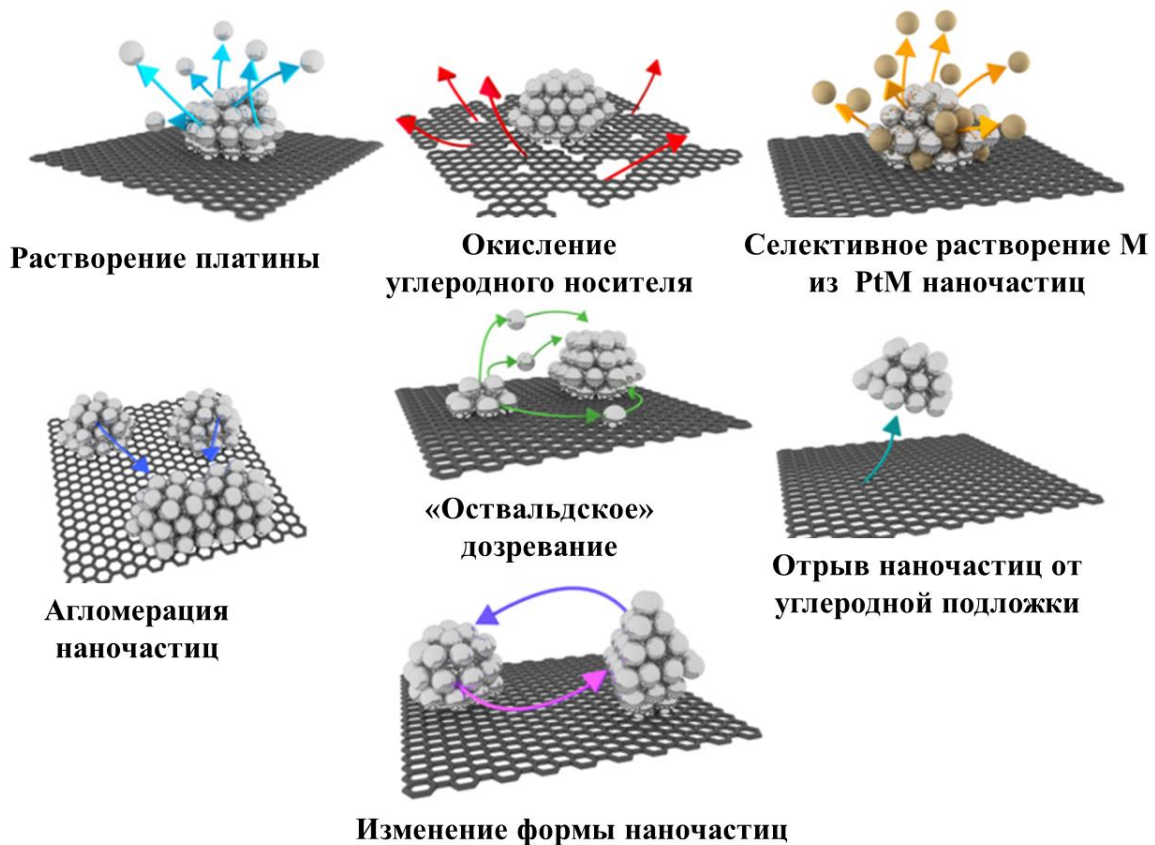
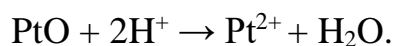
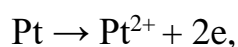


Рисунок 1.6 – Схематическое представление механизмов деградации частиц платины на углеродном носителе в топливных элементах [109]

Наконец, имеет место коррозия платины [108], которая может сопровождаться последующим восстановлением ее ионов до металла уже внутри полимерной мембраны:



Известно, что стабильность Pt/C электрокатализаторов тем больше, чем больше средний размер наночастиц и массовая доля платины в катализаторе [22, 110, 111]. В процессе работы ТЭ, электрокатализатор содержащий крупные НЧ деградировать в меньшей степени за счет практически полного отсутствия процессов, связанных с перемещением НЧ по поверхности подложки, агрегации и растворения мелких наночастиц платины за счет их прочного закрепления на углеродном носителе и больше термодинамической стабильности крупных частиц. Однако, такие материалы характеризуются и малой электрохимически активной площадью поверхности [22, 110, 111].

Катализаторы, содержащие НЧ платины размером менее 2 нм подвержены деградации в большей степени за счет большего вклада процесса окисления углеродного носителя, повышенная скорость которого может быть связана с каталитической активностью НЧ платины, которые ускоряют процесс окисления углерода [100]. По-видимому, в первую очередь окисляться будет поверхность носителя, непосредственно контактирующая с частицей платины, что приводит к полному отрыву НЧ, и как следствие уменьшению ЭХАП.

Переход на биметаллические наночастицы позволил снизить степень деградации получаемых электрокатализаторов [22, 101, 110]. По-видимому, d-металл стабилизирует систему за счет того, что определенная доля наночастиц платины, находящаяся на поверхности легирующего компонента не имеет непосредственного контакта с углеродной подложкой, что снижает каталитическое воздействие благородного металла на окисление углеродного носителя [112].

Поскольку испытание катализаторов в мембранно-электродных блоках топливных элементов – процедура длительная и дорогостоящая, актуальной

задачей является выбор адекватной лабораторной методики оценки стабильности наночастиц и платиноуглеродных электрокатализаторов в целом. Такая методика должна принимать во внимание реальные условия эксплуатации НТЭ, хотя воспроизвести такие условия в лабораторной электрохимической ячейке практически невозможно. Тем не менее, наиболее распространенным тестом на стабильность является многократное повторение развертки потенциала, сопровождающееся периодическим измерением электрохимически активной площади поверхности катализатора [101, 108 – 111]. Важную роль в таком испытании играют диапазон потенциалов циклирования, состав электролита и атмосферы (инертный газ или воздух), скорость развертки потенциала, число циклов [101, 108 – 111].

Авторы большинства публикаций, применяющие лабораторные тесты для оценки стабильности электрокатализаторов, выделяют несколько протоколов электрохимического циклирования. Так при длительном циклировании в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В (отн. ОВЭ) проводят исследование стабильности наночастиц платины или ее сплава, поскольку в деградацию катализатора в данных условиях наибольший вклад вносят процессы, связанные с отрывом/пересаживанием/растворением НЧ платины и легирующего компонента [108 – 111].

При необходимости исследования процесса деградации катализатора, связанного с окислением углеродного носителя, циклирование проводят в области потенциалов 0.6 – 1.4 или 1.0 – 1.5 В (отн. ОВЭ) [111, 113].

*Анализ статей, посвященных получению и исследованию катализаторов с высокими функциональными характеристиками [15, 29, 69, 71, 78], показывает, что авторы акцентируют внимание на достижении либо высокой активности, либо высокой стабильности материалов. Ранее уже отмечалось, что высокие значения площади электрохимически активной поверхности, являющиеся необходимым условием достижения высокой масс активности катализаторов, негативно отражаются на коррозионно-морфологической стабильности*

*материалов. В то же время открытым остается вопрос об «идеальной» микроструктуре, обеспечивающей оптимальное сочетание активности и стабильности. Получение таких катализаторов является насущной технологической задачей. В поиске путей их синтеза большое значение приобретает процесс выявления причин, благодаря которым могут (или не могут) существовать стабильные каталитические материалы, обладающие при этом высокой активностью.*

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Материалы

Для синтеза Pt/C и PtCu/C использовали следующие реактивы: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Аурат, Россия, массовая доля патины 37.6%), медь (II) сернокислая, 5-водная  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ч.д.а.), этиленгликоль (х.ч.), муравьиная кислота  $HCOOH$  (х.ч.), формальдегид  $HCHO$  (х.ч.), боргидрид натрия  $NaBH_4$  (х.ч.), гидроксид натрия  $NaOH$  (х.ч.), хлорид натрия  $NaCl$  (ч.д.а.), изопропиловый спирт (о.с.ч.), этанол  $C_2H_5OH$  (х.ч.), вода бидистиллированная, углеродный носитель Vulcan XC72 (Cabot Corporation).

Гомогенизацию реакционной смеси проводили в ультразвуковом диспергаторе 750 Вт, Cole-Parmer (Sonics Material). Постоянное равномерное перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза обеспечивали использованием магнитной мешалки ИКА RT 5 с контролем вращения и температуры и магнитными якорями соответствующего размера.

В работе использовали следующие газы: аргон (99,99%), монооксид углерода (получали разложением муравьиной кислоты (х.ч.) в горячей концентрированной серной кислоте (х.ч.), кислород (получали с помощью кислородного концентратора «АРМЕД»).

Электрохимические измерения проводили в кислых средах, для приготовления которых использовали концентрированную хлорную кислоту (о.с.ч.) и, при необходимости, метанол (о.с.ч.). Рабочий электрод - вращающийся дисковый электрод (Pine Research Instrumentations) с диаметром стеклоуглеродного диска – 5 мм. Для приготовления суспензии каталитических чернил всех образцов использовали 5% раствор Nafion® (DuPont) и изопропанол (о.с.ч.). Гомогенизацию чернил проводили в ультразвуковой бане «Сапфир».

Для сравнения функциональных характеристик полученных материалов использовали Pt/C электрокатализаторы – коммерческие аналоги: E-ТЕК (E-ТЕК, 20% масс. Pt) и HiSPEC 3000 (Johnson Matthey, 20% Pt).

## 2.2 Способы синтеза Pt/C катализаторов

Синтез платиноуглеродных катализаторов проводили посредством химического восстановления прекурсора Pt(IV) ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в жидкой фазе. Синтез каждого из образцов повторяли не менее трех раз, что позволило оценить воспроизводимость структурных и электрохимических характеристик полученных материалов.

### 2.2.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида

Навеску углеродного носителя помещали в 10-50 мл этиленгликоля, добавляли расчетное количество раствора прекурсора платины. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком. После этого при постоянном перемешивании добавляли избыток восстановителя – концентрированного раствора HCHO. Реакцию восстановления проводили в щелочной среде, для чего добавляли 0.1 М раствор NaOH до достижения pH=9-11. Смесь нагревали до 100°C и выдерживали при перемешивании в течение 2 часов.

Pt/C отделяли фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образец сушили при температуре 80°C до постоянного веса. Далее полученный образец обозначен, как Ф.

### 2.2.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля

Навеску углеродного носителя помещали в 10 мл 8% раствора изопропанола в воде. С помощью градуированной пипетки добавляли расчетное количество раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и 60 мл этиленгликоля. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течении 1 минуты. Для достижения pH = 6 добавляли 0.1 М раствор NaOH.

Далее смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 80°C в течение 2 часов. После охлаждения смеси проводили отделение продукта



фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образец сушили при температуре 80°C в течение 2 часов. Далее полученный образец обозначен, как ЭГ.

### **2.2.3 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя муравьиной кислоты**

Углеродный носитель массой 0.10 – 0.30 г помещали в 25 мл 0.1 М раствора HCOOH и 10 мл этиленгликоля. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течении 1 минуты. После чего при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество раствора прекурсора платины. Смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 90°C в течение 30 минут и 30 минут без нагревания. После охлаждения смеси проводили отделение продукта фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образец сушили при температуре 80°C в течение 2 часов. Далее полученный образец обозначен, как МК.

### **2.2.4 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия**

Углеродный носитель массой 0.10 – 0.30 г помещали в смесь 25 мл ЭГ и 10 мл бидистиллированной воды, затем добавляли расчетное количество раствора  $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$ . Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течении 1 минуты. После этого доводили pH раствора до 11 0.1 М раствором NaOH. Далее в течение 5 минут равномерно добавляли трехкратный избыток раствора  $NaBH_4$ . Выдерживали при перемешивании 40 минут.

После охлаждения смеси проводили отделение продукта фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образец сушили при температуре 80°C в течение 2 часов. Далее образец обозначен как БГ.

## **2.2.5 Получение Pt/C материалов методами жидкофазного химического восстановления в различных атмосферах**

При изучении влияния состава атмосферы (CO, Ar) на характеристики платиноуглеродного материала, соответствующий газ (CO или Ar) продували через реакционную смесь на стадии добавления восстановителя и далее, в процессе синтеза. В качестве восстановительных агентов использовали формальдегид (соответствующие образцы Pt/C катализаторов обозначены как  $\Phi_{CO}$  и  $\Phi_{Ar}$ ); этиленгликоль ( $\text{ЭГ}_{CO}$ ); муравьиная кислота ( $\text{МК}_{CO}$ ).

Для изучения влияния атмосферы CO на разных этапах жидкофазного синтеза, получение Pt/C проводили с восстановителем - муравьиной кислотой. Пропускание монооксида углерода через реакционную смесь начинали в разные моменты времени от начала синтеза: 0 (с самого начала), спустя 5, 10, 20, 30 и 60 минут (образцы обозначены как  $\text{МК}_{CO-5}$ ,  $\text{МК}_{CO-10}$ ,  $\text{МК}_{CO-20}$ ,  $\text{МК}_{CO-30}$  соответственно).

## **2.3. Методики синтеза PtCu/C материалов**

### **2.3.1 Комбинированный подход к синтезу материалов с наночастицами «оболочка-ядро»**

Первоначально путем восстановления прекурсора меди в углеродной суспензии избытком свежеприготовленного раствора  $\text{NaBH}_4$  получали наноструктурный Cu/C материал, далее обозначенный как  $A_1$ .

На второй стадии проводили гальваническое замещение части атомов меди в наночастицах на атомы платины. Для этого добавляли к суспензии Cu/C в растворе этиленгликоля раствор прекурсора платины в количестве, необходимом для получения наночастиц  $\text{PtCu}_x$  заданного состава. На третьей стадии добавляли порцию раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в количестве, необходимом для получения наночастиц  $\text{Pt}(\text{Cu}_y)$ , и избыток свежеприготовленного раствора  $\text{NaBH}_4$  для довосстановления Pt (IV) и ионов Cu (2+), перешедших в раствор на предшествующей стадии синтеза [82]. На каждом этапе химического восстановления pH смеси доводили до

щелочной реакции ( $\text{pH}=9$ ) водно-этиленгликольным раствором гидроксида натрия. Суспензию выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут, после чего полученный  $\text{Pt}(\text{Cu}_y)/\text{C}$  материал отделяли фильтрованием, многократно промывали бидистиллированной водой и высушивали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение суток (образец AG – AG-04).

### 2.3.2 Синтез материалов с градиентными наночастицами

Получение образцов на основе платиномедных наночастиц, в которых концентрация платины растет от ядра к поверхности, осуществляли в 4 последовательные стадии (рисунок 2.1). На первой стадии в углеродной суспензии, приготовленной в растворе  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , при  $\text{pH}=9-10$  восстанавливали ионы  $\text{Cu}^{2+}$ , получая в результате суспензию  $\text{Cu}/\text{C}$  материала. На второй и третьей стадиях синтеза при  $\text{pH}=9-10$  добавляли к суспензии рассчитанные количества смеси прекурсоров меди и платины, взятые в соотношениях 1.5 : 1 моль (вторая стадия) и 1 : 2 моль (третья стадия), проводя их восстановление избытком раствора боргидрида натрия. На четвертой стадии в суспензию добавляли только раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , который, для формирования на поверхности наночастиц слоя платины, восстанавливали избытком раствора боргидрида натрия. Полученный в итоге образец  $\text{PtCu}/\text{C}$  катализатора далее обозначен как AG4.

Параллельно проводили аналогичный синтез, в котором продукт выделяли на каждой стадии. Полученные при этом материалы обозначены, соответственно, AG1 ( $\text{Cu}/\text{C}$ , продукт первой стадии синтеза), AG2 и AG3. На каждой стадии после добавления порции восстановителя (боргидрида натрия) суспензию выдерживали при постоянном перемешивании 30 минут, считая данное время достаточным для полного восстановления металлов. Полученные материалы отделяли фильтрованием, многократно промывали этиловым спиртом и бидистиллированной водой, затем высушивали над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение суток.

Наряду с катализатором AG4, архитектура биметаллических наночастиц в котором схематически отображена на рисунке 2.1, совместным восстановлением

прекурсоров меди и платины был получен PtCu/C катализатор близкого состава AA5, содержащий наночастицы со структурой твердого раствора.

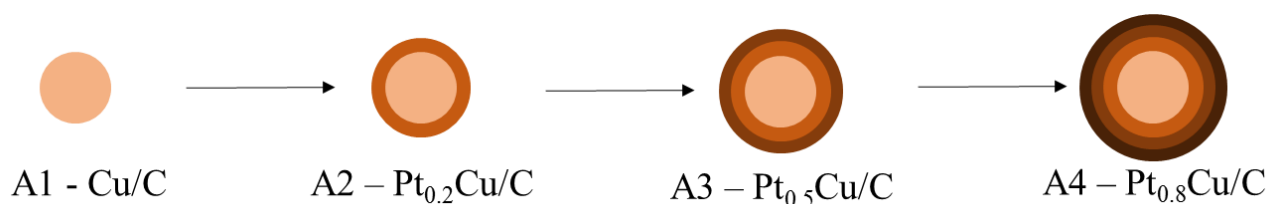


Рисунок 2.1 – Состав и схематическое изображение архитектуры PtCu наночастиц, формируемых на каждой из 4х стадий последовательного синтеза «градиентного» PtCu/C катализатора (образцы AG1-AG4)

## 2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов

### 2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии

Массовую долю платины в исследуемых образцах определяли методом гравиметрии. Керамические тигли прокачивали до постоянной массы при 800 – 850°C и взвешивали после полного остывания ( $m_m$ ). Затем помещали в тигли 0.02 г Pt/C материала ( $m_{загр.}$ ), сжигали навески в муфельной печи при 800 – 850°C в течении 40 минут. Взвешивали тигли с несгораемым остатком после полного остывания ( $m_{m+ост.}$ ). По изменению массы определяли содержание металлов в образце, используя формулу (2.1):

$$\omega (Pt) = (m_{(m+ост)} - m_{(m)}) / m_{(загр.)}. \quad (2.1)$$

В материалах, содержащих биметаллические наночастицы, массовую долю металлов определяли методом термогравиметрии, с учетом окисления меди до оксида меди II.

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 4%.

## **2.4.2 Определение соотношения металлов в PtCu/C образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа**

Соотношение меди и платины в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Диапазон определяемых химических элементов по периодической таблице Менделеева от Al до U. Время экспозиции образцов - 300 сек. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ).

## **2.5 Методики изучения структуры материалов**

### **2.5.1 Рентгенографическое исследование**

Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARL X`TRA с геометрией по Бреггу-Брентано ( $\theta$ - $\theta$ ), CuK $\alpha$  – излучение ( $\lambda = 0.15405618$  нм). Измерения проводили при комнатной температуре. Образцы тщательно перемешивали и помещали в кювету глубиной 1.5 мм или на бесфоновую подложку. Съемку проводили в интервале углов 15-55 градусов с шагом 0.02 градуса и скоростью от 8 до 0.5 градусов в минуту, в зависимости от поставленной задачи. Средний размер кристаллитов металлической фазы рассчитывали по уравнению Шеррера для наиболее интенсивного пика (111) (рисунок 2.2). Отметим, что к размерам кристаллитов, рассчитанным по полуширине пика (111) для PtCu/C материалов, следует относиться с осторожностью, поскольку этот пик фактически может представлять собой наложение отражений двух фаз на основе меди и платины, составляющих ядро и оболочку наночастиц.

Для изучения полученных материалов использовался метод порошковой дифракции. Для съемки рентгенограмм применялся порошковый дифрактометр ARL X`TRA с геометрией по Бреггу-Брентано ( $\theta$ - $\theta$ ), CuK $\alpha$  – излучение ( $\lambda = 0.154056$  нм) при комнатной температуре. Рентгенограммы исследуемых образцов

записаны в интервале углов  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  методом пошагового сканирования с шагом перемещения детектора  $0.02^\circ$ .

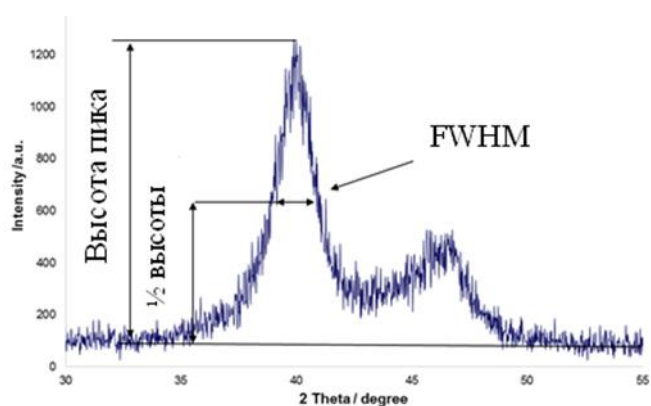


Рисунок 2.2 - Определение среднего размера наночастиц с помощью уравнения Шеррера

Рентгенограммы обрабатывались программой SciDavis для корректного извлечения параметров пиков, что особенно важно при их перекрывании в случае малого размера частиц. Исходя из уравнения Вульфа-Брегга (2.2):

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad (2.2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние ( $hkl$ ), можно вывести формулу (2.3), в литературе известную как формулу Шеррера [114]:

$$D = K\lambda / (FWHM \cos\theta), \quad (2.3)$$

где  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения (в  $\text{\AA}$ ),  $FWHM$  – полуширина рефлекса на половине высоты (в радианах),  $K = 0.89$  – постоянная Шеррера,  $D$  – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния (в  $\text{\AA}$ ),  $\theta$  – угол падения пучка рентгеновского излучения (в радианах). На рисунке 2.2 наглядно представлен пример обработки рентгенограммы платиноуглеродного материала для определения среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера.

Погрешность при расчете среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера – 3%.

### **2.5.2 Электронно-микроскопические исследования**

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Фотографии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком, после чего наносили полученную суспензию на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, и в течение 20 минут высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Анализ элементного состава методом EDX проводился путем идентификации на спектре вторичного рентгеновского излучения, полученном в данной точке (области), положений по шкале энергий характеристических линий элементов и сопоставления их с табличными данными. Далее с помощью программного алгоритма eZAF (MThin), реализованного в ПО «TEAM EDAX» рассчитывались концентрации элементов с учетом их интенсивности и сечения выхода вторичного рентгеновского излучения для данной линии данного элемента.

Карты распределения фазового состава получены с использованием ПО «TEAM EDAX», путем объединения областей на карте элементного состава, имеющих одинаковые значения концентрации обнаруженных элементов (в пределах заданных величин), и помечаются на изображении определенным цветом как одна фаза.

### **2.6 Электрохимические методы исследований**

Для проведение электрохимических исследований, полученных образцов использовались бипотенциостат Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA) и потенциостат-гальваностат VERSASTAT.

### **2.6.1 Методика подготовки электродов для электрохимических измерений**

Для получения суспензии металлуглеродных катализаторов (каталитических «чернил») к 0.0060 г каждого образца добавляли 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Далее суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 минут. При непрерывном перемешивании с помощью микродозатора отбирали аликвоту «чернил» объемом 6 мкл и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного диска площадью 0.196 см<sup>2</sup>, регистрируя точный вес капли. Для закрепления катализатора поверх слоя, остающегося на электроде после высыхания капли, наносили 7 мкл 0.05% эмульсии Nafion®, после чего электрод высушивали на воздухе в течение 15 минут.

### **2.6.2 Стандартизация поверхности материалов в ходе предварительного циклирования**

Перед измерением электрохимически активной площади поверхности катализатора электролит насыщали аргоном в течении 30 минут. Далее проводили стандартизацию электрода, задавая 100 циклов развертки потенциала в диапазоне от 0.03 до 1.26 В со скоростью 200 мВ/с.

### **2.6.3 Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии**

**Метод адсорбции/десорбции атомарного водорода.** Величину электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) рассчитывали по количеству электричества, затраченного на десорбцию Q' или адсорбцию Q'' водорода по формуле (2.4).

$$ЭХАП = \frac{(Q' + Q'')/2}{210 * m(Pt) * 1000} , \quad (2.4)$$



где,  $ЭХАП$  – площадь активной поверхности платины ( $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ),  $Q'$  и  $Q''$  – количество электричества, затраченного на электрохимическую десорбцию и адсорбцию соответственно ( $\text{мкКл}$ ),  $210$  – заряд, необходимый для образования монослоя водорода на  $1 \text{ см}^2$  поверхности платины ( $\text{мкКл}/\text{см}^2$ ),  $m(\text{Pt})$  – загрузка платины на электроде ( $\text{г}$ ).

Величину количества электричества определяли при регистрации циклических вольтамперограмм, как площадь под пиком за вычетом вклада двойнослойной области (рисунок 2.3). Скорость регистрации ЦВА составляла  $20 \text{ мВ}/\text{с}$ , диапазон потенциалов –  $0.03 - 1.26 \text{ В}$  (относительно обратимого водородного электрода)

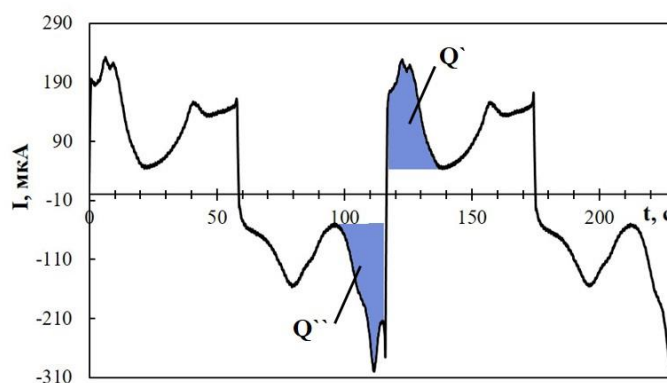


Рисунок 2.3 – Циклическая вольтамперограмма, представленная в координатах ток-время. Площадь заштрихованных участков -  $Q'$  и  $Q''$  тождественна количеству электричества, затрачиваемому, соответственно, на электрохимическую десорбцию и адсорбцию атомарного водорода

Погрешность в определении  $ЭХАП$  методом циклической вольтамперометрии по адсорбции/десорбции водорода составляет 10%.

**Метод окисления монооксида углерода.** Электрохимически активная площадь поверхности была также определена по адсорбции  $\text{CO}$ . В этом случае при потенциале  $0.55 \text{ В}$  в течение 20 минут продували электролит оксидом углерода ( $\text{II}$ ), а затем 40 минут – аргоном. Циклические вольтамперограммы регистрировали в диапазоне  $0.04-1.27 \text{ В}$  при скорости сканирования  $20 \text{ мВ}/\text{с}$  (3 цикла). Расчет электрохимически активной площади поверхности платины ( $ЭХАП_{\text{CO}}$ ) вели по

формуле (2.4), используя значение  $R$  для  $\text{CO}$ , равное  $420 \text{ мкКл/см}^2 \text{ Pt}$ . Погрешность в определении ЭХАП методом циклической вольтамперометрии по десорбции  $\text{CO}$  составляет 10%.

#### 2.6.4 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде

При сравнении каталитической активности образцов в РВК, электролит насыщали кислородом в течении 40 минут, после чего снимали кислородные кривые при различных скоростях вращения электрода (400 - 2500 об/мин) (рисунок 2.4).

Для построения вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала стандартизировали значение тока и потенциала по формулам (2.5), (2.6):

$$I = I(O_2) - I(Ar) \quad (2.5)$$

$$E = E_i + E_{\text{хсэ}} + E_{\text{оээ}} - IR \quad (2.6)$$

где,  $I(O_2)$  – ток, регистрируемый в кислородной атмосфере (кислородная кривая),  $I(Ar)$  – ток регистрируемый в атмосфере аргона (аргоновая кривая),  $E$  – потенциал относительно обратимого водородного электрода,  $E_i$  – измеренный потенциал при выбранном значении тока,  $E_{\text{хсэ}}$  – потенциал хлорид серебряного электрода сравнения, равный 0.208 В,  $E_{\text{оээ}}$  – потенциал обратимого водородного электрода в 0.1 М хлорной кислоте, равный 0.059 В,  $R$  – сопротивление системы, равное 26 Ом.

На рисунке 2.4а представлена серия вольтамперных кривых, с линейной разверткой потенциала, полученных при различных скоростях вращения дискового электрода. На вольтамперограммах можно выделить три характерных участка: область диффузионного контроля (предельного диффузионного тока)  $E \leq 0.8 \text{ В}$ ; область смешенного контроля  $0.8 \leq E \leq 0.95 \text{ В}$ ; область кинетического контроля  $E \geq 0.95 \text{ В}$ .

Используя зависимость Коутецкого – Левича (формула 2.7) для Pt/C катализаторов, находили значения кинетических параметров, полученных образцов:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d = 1/i_k + 1/Bn\omega^{0.5}, \quad (2.7)$$

$$B = 0.62FD^{2/3}\nu^{-1/6}c, \quad (2.8)$$

где  $i$  – ток на дисковом электроде,  $i_k$  – кинетический ток,  $i_d$  – диффузионный ток,  $\omega$  – скорость вращения дискового электрода (рад/с),  $n$  – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции,  $F$  – постоянная Фарадея (Кл/моль),  $D$  – коэффициент диффузии (см<sup>2</sup>/с),  $\nu$  – кинематическая вязкость электролита (см<sup>2</sup>/с),  $c$  – концентрация кислорода в растворе.

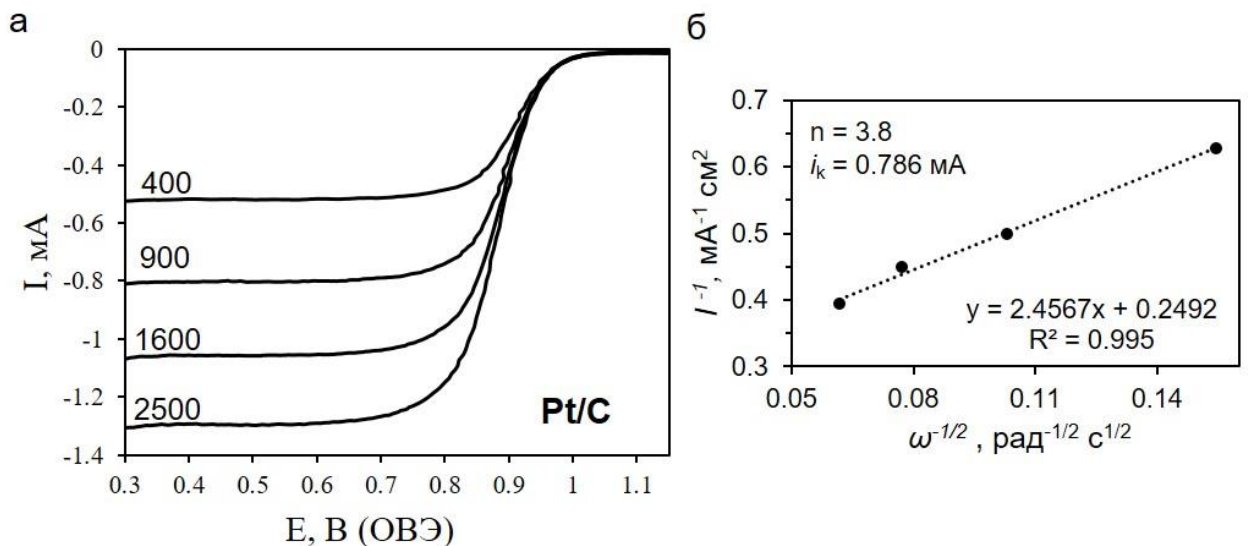


Рисунок 2.4 – а) Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для образца ЭГ<sub>СО</sub> в 0.1 М НСlО<sub>4</sub> насыщенном О<sub>2</sub>, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 400- 2500 об/мин; б) Зависимость Коутецкого – Левича для Pt/C катализаторов при E = 0.9 В относительно ОВЭ

Измеряя ток при нескольких скоростях вращения дискового электрода, строили зависимость в координатах  $1/I_{уд} - \omega^{-0.5}$  (рисунок 2.4б).

При E = 0.9 В находили значение кинетического тока, экстраполируя прямую на ось ординат ( $\omega = \infty$ ,  $\omega^{-0.5} = 0$ , диффузионные затруднения отсутствуют), и по углу

наклона прямых находили кинетические параметры материалов. Полученные прямые описываются уравнением (2.9):

$$y = ax + b, \quad (2.9)$$

$$b = 1/I_{y0} \quad (2.10)$$

$$I_{уд} = I/0.19625, \quad (2.11)$$

где  $0.19625 \text{ см}^2$  - площадь стеклографитового электрода.

По коэффициенту  $a$  (уравнение 2.9) находили количество электронов, участвующих в реакции:

$$n(e) = (z*4)/0.442, \quad (2.12)$$

где,  $z = 1/a$

Очевидно, что более активным является тот катализатор, для которого значение коэффициента  $b$  (уравнение 2.10) меньше (наименьшее значение отсекаемой области на оси ординат в координатах Коутецкого -Левича) (рисунок 2.4б), а, следовательно,  $I_{уд}$  больше.

### **2.6.5 Оценка степени деградации электрокатализаторов в процессе длительного циклирования**

В качестве метода оценки стабильности электрокатализаторов был выбран метод вольтамперометрического циклирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В со скоростью развертки 100 мВ/с. Циклирование проводили в 0.1М растворе  $\text{HClO}_4$  насыщенном аргоном, при 25°C. Регистрировали 5000 циклов, при этом после каждых 500 циклов регистрировали две ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.026 - 1.26 В. По второй ЦВА проводили расчет ЭХАП так, как это описано ранее. Стабильность оценивали по абсолютному и относительному изменению ЭХАП платины в ходе и по завершению ( $\text{ЭХАП}_{5000}$  и  $\text{ЭХАП}_{5000}/\text{ЭХАП}_0$ ) стресс-теста.

Погрешность при расчете относительной стабильности (степени деградации) в ходе стресс-теста составляет 7%.

### **2.6.7 Оценка каталитической активности в реакции электроокисления метанола**

Поведение катализаторов в реакции окисления метанола (РОМ) изучали методом циклической вольтамперометрии в электролите, содержащем 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  на фоне 0.1М раствора  $\text{HClO}_4$  насыщенного Ar. Диапазон потенциалов от 0.027 до 1.26 В. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Активность в РОМ оценивали по значениям максимального тока и количества электричества, затраченного на окисление метанола при прямом ходе ЦВА.

### 3 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И СОСТАВА АТМОСФЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМОЙ В ХОДЕ СИНТЕЗА, НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

#### 3.1 Влияние способа синтеза на характеристики Pt/C материалов

Оптимизация условий жидкофазного способа синтеза позволяет оказывать влияние на состав, структуру, а, следовательно, и на электрохимические характеристики получаемых материалов. Очевидно, что природа используемого восстановителя оказывает влияние не только на скорость реакции, но и во-многом определяет дополнительные условия, необходимые для протекания процесса, такие как: значение водородного показателя реакционной смеси; объем и состав растворителя; температурный режим; продолжительность синтеза.

Поэтому первым этапом работы стало изучение влияния природы восстановителя и условий жидкофазного синтеза на состав и микроструктуру Pt/C катализаторов.

В этой части работы методами синтеза с различными восстановителями были получены материалы с ~ 20%-м содержанием Pt (образцы Ф, ЭГ, МК, БГ). Для всех материалов, полученных с использованием стандартных методик, наблюдается хорошее соответствие фактического содержания платины с рассчитанной массовой долей 20% масс. (таблица 3.1).

Таблица 3.1 Структурные и электрохимические характеристики полученных и коммерческого Pt/C материалов

Образец	$\omega$ (Pt), % масс.	$D_{(111)}$ , нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	$S_r$ , м <sup>2</sup> /г(Pt)	ЭХАП/ $S_r$
Ф	18.0	1.9	102	136	0.75
МК	17.0	4.9	54	57	0.94
ЭГ	19.0	2.0	99	140	0.71
БГ	19.0	5.5	37	51	0.73
Е-ТЕК	20.0	2.0	84	156	0.62

Для лучшего закрепления наночастиц на поверхности углеродного носителя и повышения выхода продукта на заключительной стадии синтеза был добавлен раствор сильного электролита, играющего роль седиментационного агента [25, 52 – 54].

Для сравнительной оценки характеристик, полученных Pt/C материалов, провели изучение коммерческого аналога E-TEK с близкой массовой долей платины.

Рентгенограммы полученных материалов имеют вид, характерный для Pt/C электрокатализаторов (рисунок 3.1) [48, 60]. Первый пик в области  $25^\circ$  соответствует отражению аморфизированный графита (002).

Наиболее интенсивный пик на всех рентгенограммах в области  $39.9^\circ$  соответствует отражению Pt (111), именно его характеристики были использованы для расчета среднего размера кристаллитов ( $D_{(111)}$ ) по уравнению Шеррера. Уширение рефлексов платины (рисунок 3.1), характерное для образцов Ф и ЭГ связано с малым размером кристаллитов. Применение в качестве восстановителей боргидрида (образец БГ) и муравьиной кислоты (образец МК) приводит к формированию сравнительно крупных кристаллитов Pt (таблица 3.1). Такие результаты хорошо соответствуют данным работ 57, 61.

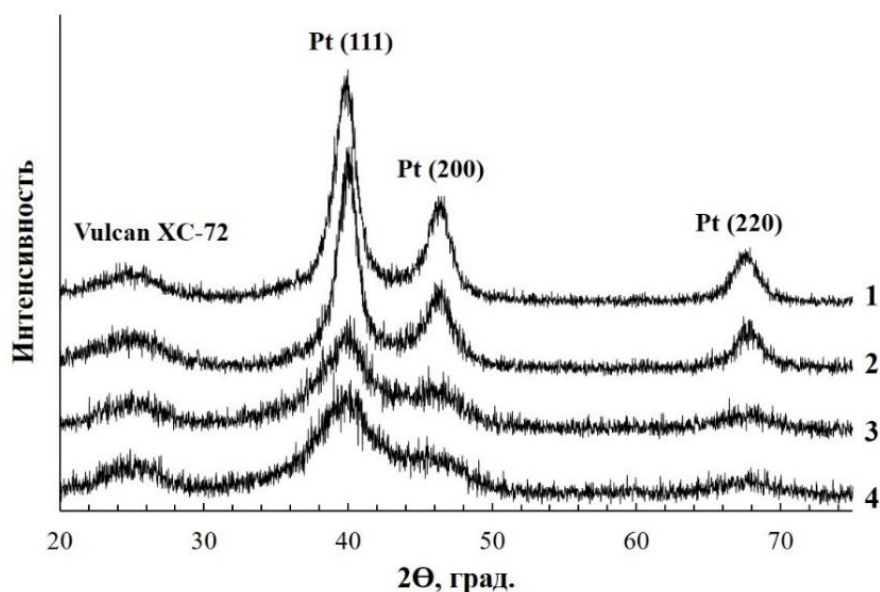


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы Pt/C материалов, полученных с использованием различных восстановителей: 1-МК, 2-БГ, 3-ЭГ, 4-Ф

По измеренным ЦВА был проведен расчет количества электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода (рисунок 3.2). Полученные значения ЭХАП хорошо коррелируют с размером НЧ. Так, наибольшие значения ЭХАП – 84, 99 и 102 м<sup>2</sup>/г(Pt) имеют, соответственно, образцы Е-ТЕК, ЭГ и Ф, характеризуемые минимальными значениями  $D_{(111)}$  (таблица 3.1).

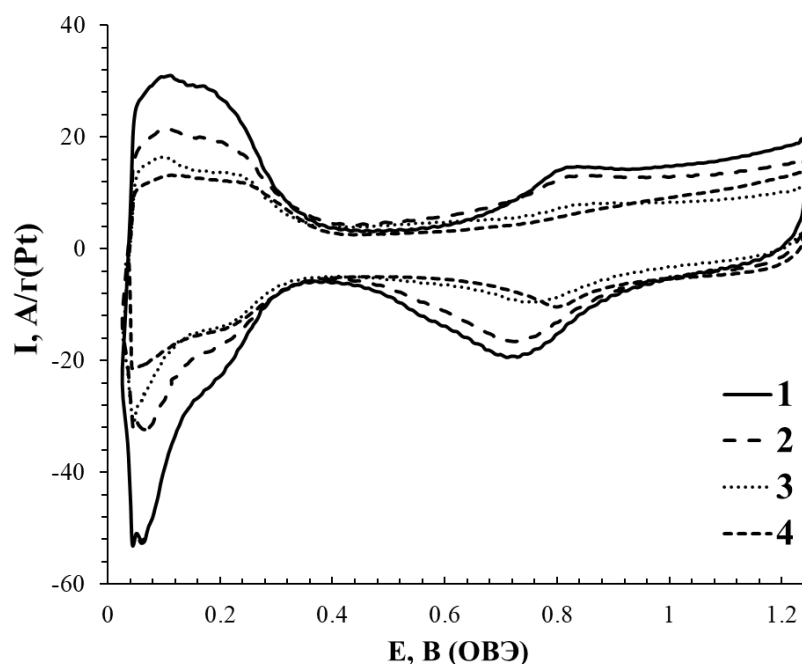


Рисунок 3.2 – ЦВА Pt/C материалов, полученных с использованием различных восстановителей: 1- Ф, 2 - ЭГ, 3 - МК, 4 - БГ. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>, насыщенный Ar при атмосферном давлении

Сопоставление полученных значений ЭХАП образцов и геометрической площади поверхности платины, рассчитанной из упрощенной геометрической модели полусферических наночастиц по формуле (3.1):

$$S_2 = 6/(\rho \times D) \text{ [68]}, \text{ (3.1)}$$

где  $\rho$  - плотность Pt, позволяет приблизительно оценить степень агрегации НЧ [68]. Чем ближе отношение ЭХАП/ $S_r$  к 1, тем меньше степень агрегации наночастиц. Интересно, что среди исследованных катализаторов степень агрегации минимальна



у образца Ф, содержащего кристаллиты наименьшего размера – 1.9 нм (таблица 3.1).

Таким образом, в рамках проведенного исследования жидкофазным методом синтеза с различными восстановителями: боргидрид натрия, муравьиная кислота, этиленгликоль и формальдегид были получены Pt/C материалы различной микроструктуры [23]. Показано, что наиболее перспективными для получения материалов с высокой площадью поверхности при заданных условиях (в водных растворах, в щелочной среде) являются восстановители – этиленгликоль и формальдегид [23]. Методы синтеза материалов Ф, ЭГ и МК также характеризуются достаточной продолжительностью во времени, что может быть использовано в дальнейшем для поиска способов влияния на процесс образования НЧ платины в ходе синтеза.

Апробированные методики синтеза в дальнейшем были применены для получения Pt/C и PtM/C электрокатализаторов с заданными структурными характеристиками.

### **3.2. Оптимизация способа синтеза Pt/C катализаторов с целью увеличения площади их активной поверхности**

В литературе описано большое число возможных способов оптимизации синтеза Pt/C катализаторов. В общем случае все они направлены на получение материалов с заданными характеристиками (высокая площадь поверхности; повышенная активность и стабильность) за счет управления формой, размерным и пространственным распределением получаемых НЧ.

Известно, что образование и рост наночастиц в ходе синтеза в большой степени происходит в жидкой фазе, а затем уже сформированные НЧ закрепляются на углеродном носителе [115]. Следовательно, компоненты среды, адсорбирующиеся в ходе синтеза на поверхности образующихся НЧ платины, могут оказывать воздействие на процессы их роста и агрегации. Большинство описанных в литературе подходов к контролю размера образующихся НЧ платины

основаны на использовании веществ-стабилизаторов, требующих дополнительной стадии удаления их остатков после синтеза (см. литературный обзор 1.3.2).

При выполнении настоящего исследования нами была выдвинута гипотеза о возможном влиянии состава атмосферы, в которой проводится жидкофазный синтез Pt/C катализаторов, на микроструктуру формирующихся наночастиц, а именно – о влиянии адсорбции содержащихся в растворе молекул газов на процессы нуклеации, роста и коалесценции наночастиц Pt [29, 35, 55]. Особый интерес, на наш взгляд, представляет изучение влияния CO, являющегося сильным адсорбентом по отношению к платине [116 – 118]. Важно, что молекулы CO, адсорбированные на поверхности платины и углерода в процессе жидкофазного способа синтеза, могут быть легко удалены в ходе последующей сушки полученных катализаторов [27, 29, 35, 55]. В ходе исследования методом химического восстановления формальдегидом при разном составе атмосферы были получены образцы: в атмосфере CO (образец  $\Phi_{CO}$ ), в воздушной атмосфере (образец  $\Phi$ ) и в инертной атмосфере (образец  $\Phi_{Ar}$ ) [27, 55].

Характеристики полученных платиноуглеродных материалов сравнивали с коммерческими электрокатализаторами близкими по составу.

### 3.2.1 Изучение структурных характеристик Pt/C электрокатализаторов

Платиноуглеродные материалы, полученные формальдегидным синтезом в разных атмосферах, содержат от 13 до 20% масс. платины (таблица 3.2).

На дифрактограммах полученных образцов (рисунок 3.3) значительно уширенным и наиболее интенсивным является отражение Pt (111) с максимумом около  $2\theta$   $39.9^\circ$ , что является следствием малого среднего размера кристаллитов ( $D_{(111)}$ ). Проведенный по уравнению Шеррера расчет показал, что значения  $D_{(111)}$  увеличивается в ряду  $\Phi_{CO} \leq \Phi_{Ar} < \Phi$  от 1.0 до 2.2 нм (таблица 3.2).

Результаты обработки рентгенограмм хорошо коррелируют с данными электронно-микроскопического исследования (рисунок 3.4). На представленных фотографиях наночастицы платины имеют округлую форму и видны как темные

точечные или округлые участки на более светлой поверхности углеродного носителя. Коалесценция наночастиц выражена очень слабо, а крупные агломераты на поверхности углерода практически отсутствуют. Средний размер наночастиц в каждом материале несколько больше, чем рассчитанный размер кристаллитов (таблица 3.2), но его значения увеличиваются в том же ряду  $\Phi_{CO} < \Phi_{Ar} < \Phi$  от 1.5 до 2.2 нм (рисунок 3.4). Наиболее узким распределением по размеру и наиболее равномерным пространственным распределением наночастиц платины характеризуется  $\Phi_{CO}$  электрокатализатор (рисунок 3.4, фотографии 4-6). Необходимо отметить, что небольшое несовпадение размеров частиц, определенных методами РФА и ПЭМ, характерно для подобных объектов исследования [57, 121].

Таблица 3.2 – Структурные характеристики коммерческих образцов и Pt/C катализаторов, полученных при восстановлении формальдегидом в различных атмосферах

Образцы	$\omega$ (Pt), % масс.	$D_{(111)}$ , нм (РФА)	$D_{ср}$ , нм (ПЭМ)
$\Phi$	18.0	1.9	2.0
$\Phi_{CO}$	13.0	1.0	1.5
$\Phi_{Ar}$	20.0	1.8	1.9
HiSPEC 3000	20.0	2.2	2.0 [119]
E-TEK	20.0	2.1	2.2 [120]

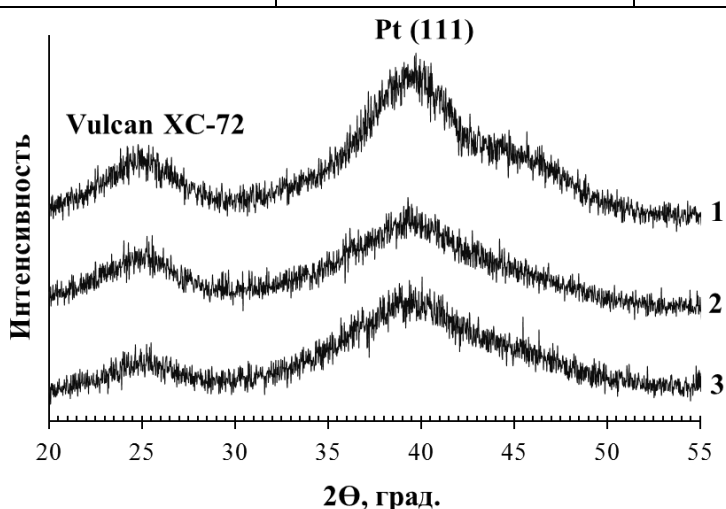


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образцов: 1 –  $\Phi$ , 2 –  $\Phi_{CO}$ , 3 –  $\Phi_{Ar}$

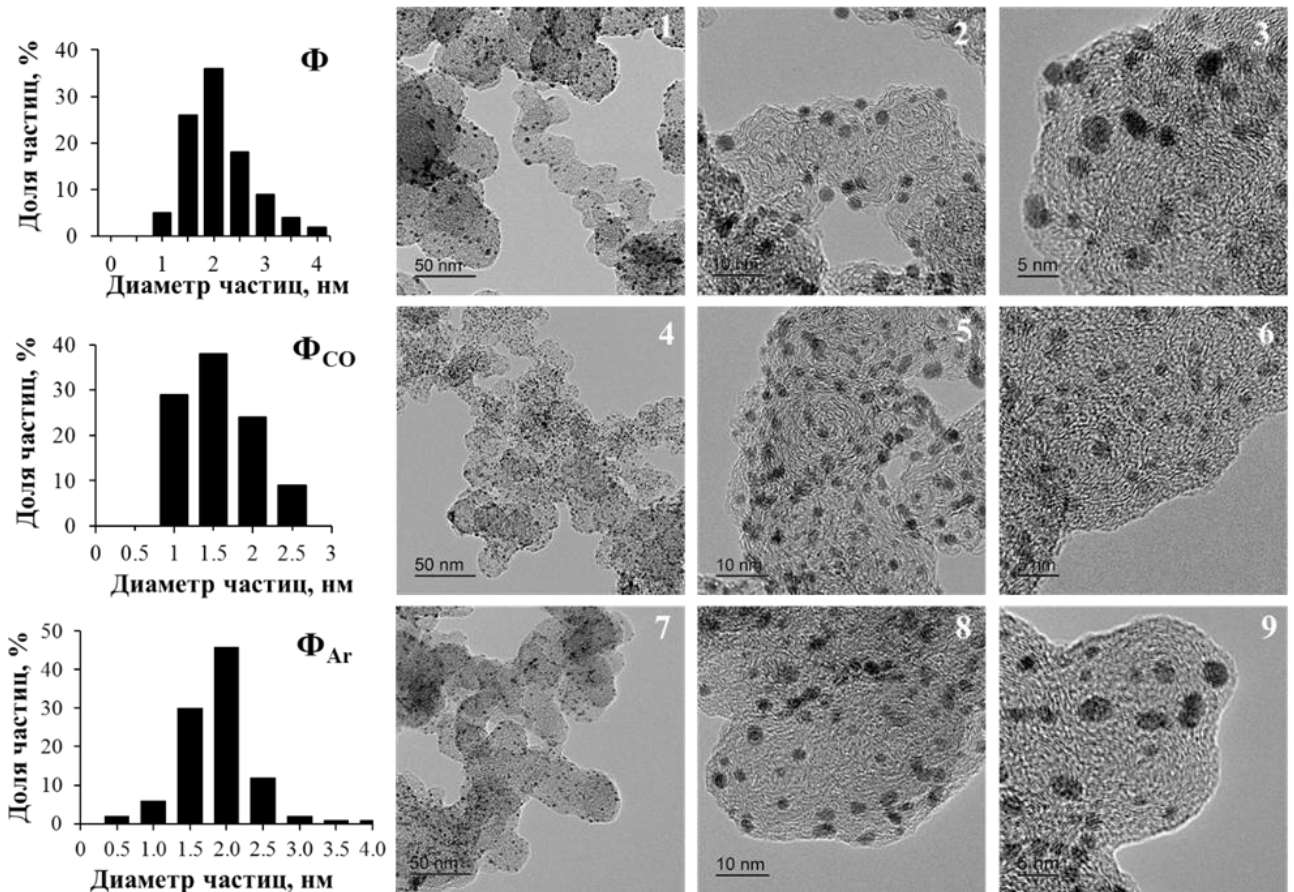


Рисунок 3.4 – Гистограммы распределения наночастиц по размеру в образцах  $\Phi$ ,  $\Phi_{CO}$ ,  $\Phi_{Ag}$ ; Фотографии микроструктуры образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии:  $\Phi$  (1-3),  $\Phi_{CO}$  (4-6),  $\Phi_{Ag}$  (7-9)

Результаты, полученные в ходе изучения структурных характеристик Pt/C материалов, подтверждают наше предположение о влиянии адсорбции молекул CO на поверхности платины, затрудняющей процесс роста её ядер в ходе синтеза. Действуя как стабилизирующий агент, молекулы оксида углерода (II) предотвращают агрегацию наночастиц платины и, возможно, затрудняют закрепление образовавшихся в растворе частиц на поверхности углеродного носителя. Последнее привело к снижению содержания платины в  $\Phi_{CO}$  по сравнению с образцами  $\Phi$  и  $\Phi_{Ag}$  (таблица 3.2).

При рассмотрении возможного механизма действия растворенных газов в ходе жидкофазного способа синтеза (рисунок 3.5) необходимо отметить, что хемосорбция кислорода на платине происходит при потенциалах положительнее

0.5 В, а в условиях присутствия избытка восстановителя в растворе, потенциал платины должен принимать весьма отрицательное значение. Следовательно, при проведении синтеза в воздушной атмосфере, растворенные молекулы  $O_2$  слабо адсорбируются на поверхности наночастиц платины. Так же не могут адсорбироваться на поверхности растущих зародышей платины и атомы аргона. По-видимому, при синтезе в этих атмосферах преобладает адсорбция молекул формальдегида и промежуточных продуктов, образующихся при его окислении.

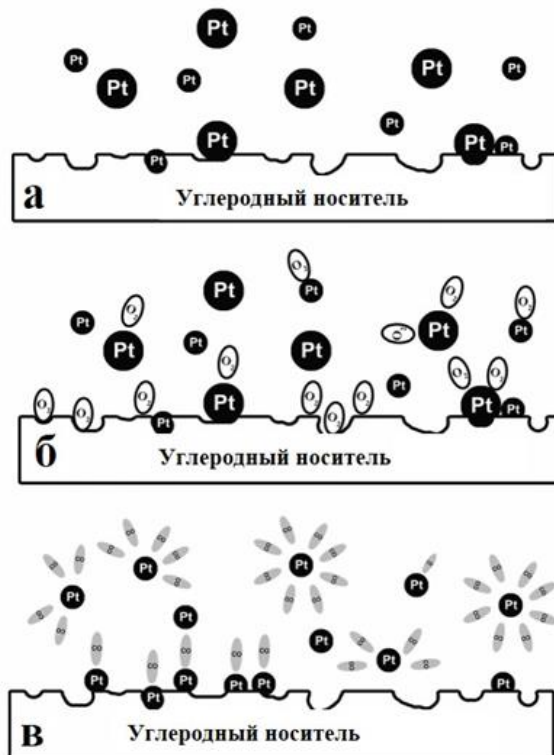


Рисунок 3.5 – Влияние газовой атмосферы на рост наночастиц платины в ходе жидкофазного способа синтеза

Наименее равномерное пространственное распределение наночастиц платины по поверхности носителя в случае проведения синтеза в воздушной атмосфере (рисунок 3.4) может быть обусловлено влиянием молекул  $O_2$  на количество активных участков поверхности углерода, благоприятных для закрепления наночастиц. Блокировка части таких участков может обуславливать менее равномерное пространственное распределение наночастиц, характерное для образца Ф.

### 3.2.2 Электрохимическое поведение Pt/C материалов

В ходе исследования, важно было убедиться в том, что обнаруженные различия в морфологии синтезированных электрокатализаторов отражаются и на их электрохимическом поведении. Учитывая малый размер наночастиц платины, их равномерное распределение по поверхности углерода и узкое распределение по размеру, интересно было сравнить активность и стабильность полученных материалов с коммерческими аналогами. Именно совокупная оценка ЭХАП, активности и стабильности электрокатализаторов позволяет сделать вывод об их качестве.

В процессе стандартизации поверхности электродов стационарные значения токов устанавливались уже после 8-10 циклов развертки (рисунок 3.6), фактически, столь же быстро, как и в случае коммерческих Pt/C материалов. Это подтверждает отсутствие примесей в полученных катализаторах (чистоту конечного продукта) и говорит об относительной стабильности их микроструктуры.

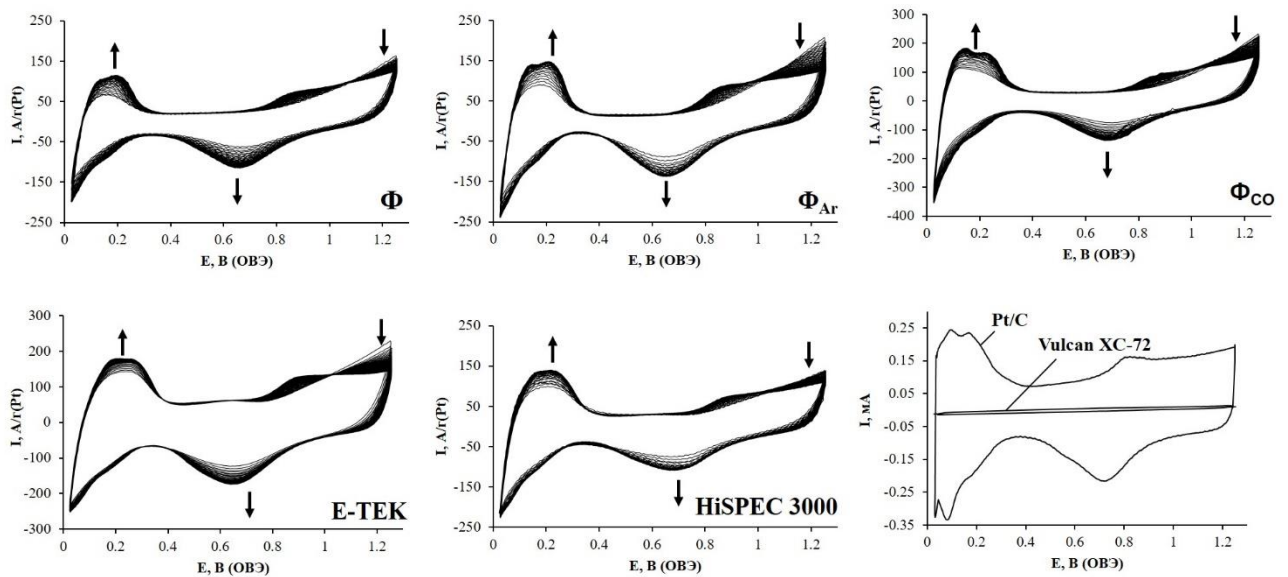


Рисунок 3.6 – 100 вольтамперных циклов в процессе стандартизации Pt/C материалов. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с. Электролит - 0.1М раствор  $\text{HClO}_4$ , насыщенный Ar при атмосферном давлении

ЦВА стандартизированных электродов имеют вид, характерный для платиноуглеродных электрокатализаторов (рисунок 3.6). Наиболее высокие

удельные токи ( $A/g(Pt)$ ) в водородной области ЦВА продемонстрировали коммерческий электрокатализатор E-ТЕК и  $\Phi_{CO}$  электрокатализатор, содержащий наименьшие по размеру НЧ платины. Для ЦВА E-ТЕК характерна более широкая двойнослойной область, чем у остальных катализаторов. По-видимому, это обусловлено более высокой площадью поверхности углеродного носителя, используемого при производстве этого катализатора.

Величины ЭХАП стандартизированных Pt/C катализаторов, рассчитанные по количеству электричества, затраченного на адсорбцию/десорбцию водорода, в целом коррелируют с размером НЧ (таблица 3.2, 3.3): для катализаторов  $\Phi$ ,  $\Phi_{Ag}$  и HiSPEC 3000 они составляют около  $94-100 \text{ м}^2/g(Pt)$ , для  $\Phi_{CO}$  – около  $140 \text{ м}^2/g(Pt)$ , и для E-ТЕК, где значения токов в двойнослойной области ЦВА наибольшие, – около  $85 \text{ м}^2/g(Pt)$  (таблица 3.3).

Известно, что точность определения ЭХАП по адсорбции/десорбции водорода может снижать так называемый «спилловер эффект». В ходе этого процесса происходит стекание слабоадсорбированного водорода с поверхности платины, вследствие чего происходит снижение количества электричества, затраченного на десорбцию водорода, а, следовательно, уменьшается значение ЭХАП.

При определении активной площади поверхности по десорбции монооксида углерода «спилловер эффект» не наблюдается, а, следовательно, этот метод может давать более точные результаты. Тем не менее, значения ЭХАП, рассчитанные по количеству электричества, затраченному на десорбцию CO и по адсорбции/десорбции водорода оказались близки практически для всех образцов. Таким образом, метод определения ЭХАП по десорбции/адсорбции водорода дает правильные и воспроизводимые результаты применительно к исследуемым Pt/C электрокатализаторам (рисунок 3.7а, б).

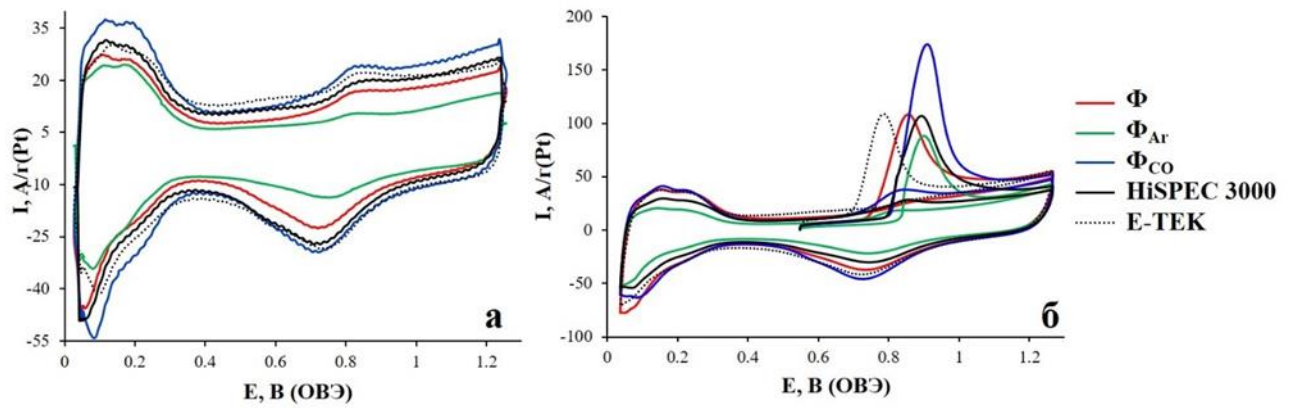


Рисунок 3.7 – Циклические вольтамперограммы стандартизированных платиноуглеродных электрокатализаторов (а). Циклические вольтамперограммы десорбции СО (б). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - 0.1М раствор  $\text{HClO}_4$  насыщенный  $\text{Ag}$  при атмосферном давлении

Таблица 3.3 – Электрохимические характеристики Pt/C материалов

Образцы	ЭХАП, $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$		ЭХАП <sub>5000</sub> <sup>1</sup> , $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$	Стабильнос ть-2000 <sup>2</sup> , %	Стабильно сть-5000 <sup>3</sup> , %	Степень деградации <sup>4</sup> , %
	$\text{H}_{\text{ads/des}}$	$\text{CO}_{\text{des}}$				
Φ	97	103	80	89	83	17
Φ <sub>CO</sub>	139	134	95	74	68	32
Φ <sub>Ag</sub>	94	70	66	75	70	30
HiSPEC 3000	100	110	61	70	61	39
E-TEK	84	97	55	86	65	35

<sup>1</sup> ЭХАП<sub>5000</sub> – электрохимически активная площадь поверхности после 5000 циклов.

<sup>2</sup> Стабильность-2000 =  $(\text{ЭХАП}_{2000} / \text{ЭХАП}_0)$ .

<sup>3</sup> Стабильность-5000 =  $(\text{ЭХАП}_{5000} / \text{ЭХАП}_0)$ .

<sup>4</sup> Степень деградации =  $((\text{ЭХАП}_0 - \text{ЭХАП}_{5000}) / \text{ЭХАП}_0)$ .

Важнейшей функциональной характеристикой Pt/C катализаторов, является их долговечность, т.е. стабильность характеристик в процессе длительного функционирования. Экспресс-оценка данного показателя может осуществляться в различных режимах вольтамперометрического циклирования, каждый из которых



лучше соответствует тому или иному режиму работы топливного элемента [122 – 124]. Выбранные нами условия циклирования (см. экспериментальная часть, раздел 2.6.7) соответствуют наиболее широко используемым режимам стресс-тестов, используемым при изучении деградации электрокатализатора [122, 125].

За время стресс-теста все исследованные электрокатализаторы деградировали, но в итоге продемонстрировали существенно различающуюся стабильность (таблица 3.3): относительное изменение ЭХАП составило от 17% (образец Ф) до 39% (образец NiSPEC 3000). При этом только у коммерческого катализатора E-TEK активная площадь поверхности снижается практически равномерно по мере циклирования (рисунок 3.8б). Остальные катализаторы деградируют с большей скоростью в течение первых 1500 – 2000 циклов (рисунок 3.8 а,б; таблица 3.3). Так, например, NiSPEC 3000 за 5000 циклов снижает ЭХАП на 39% от исходного значения, при этом 28% из них приходится на первые 2000 циклов (таблица 3.3). Аналогичные величины степени деградации составляют для Ф 17% и 11%, соответственно; для  $\Phi_{\text{CO}}$  – 32 и 23 %, соответственно; для  $\Phi_{\text{Ag}}$  – 30 и 23%, соответственно (таблица 3.3). Из сравнения значений относительной стабильности (или степени деградации) следует, что синтезированные нами образцы в целом более стабильны, чем коммерческие электрокатализаторы.

Наиболее высоким значением относительной стабильности характеризуется образец Ф (рисунок 3.8а). Однако, при сравнении абсолютных значений ЭХАП (таблица 3.3) и анализе характера их изменений (рисунок 3.8б), становится понятно, что наиболее высокие значения активной площади поверхности на протяжении всего стресс-теста сохраняет  $\Phi_{\text{CO}}$  электрокатализатор.

Интерпретация результатов ускоренного стресс-тестирования электрокатализаторов осложняется недостатком знаний о вкладе различных механизмов в деградацию каждого из исследованных материалов [22]. Согласно литературным данным [126, 127], стабильность Pt/C электрокатализаторов на основе одного и того же носителя тем выше, чем больше загрузка платины, размер наночастиц и среднее расстояние между ними. Авторы [126] показали, чем шире

дисперсия размерного распределения НЧ, тем вероятнее расположение больших и малых НЧ рядом друг с другом и, следовательно, выше вклад в общее снижение ЭХАП локальных процессов пересадения платины с маленьких НЧ на большие.

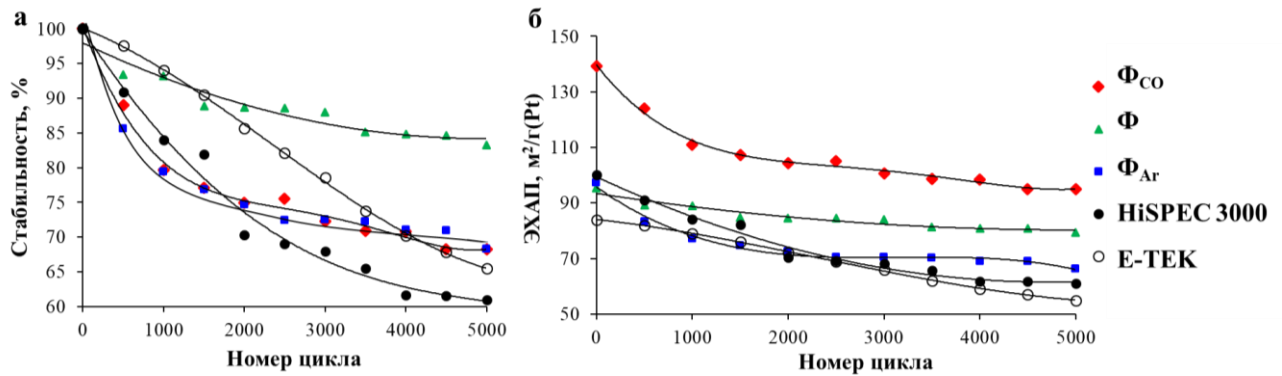


Рисунок 3.8 – Изменение (а) относительной стабильности и (б) абсолютных значений ЭХАП катализаторов в процессе длительного вольтамперметрического циклирования (5000 циклов)

С учетом вышеизложенного можно объяснить результаты, полученные в ходе изучения стабильности Pt/C образцов. В ряду синтезированных нами катализаторов, материал  $\Phi$  характеризуется наибольшим  $D_{ср}$  наночастиц (таблица 3.2). Это может быть основной причиной, обуславливающей его более высокую стабильность по сравнению с  $\Phi_{CO}$  и  $\Phi_{Ar}$ . В то же время образец, синтезированный в атмосфере CO и содержащий наночастицы наименьшего размера (таблица 3.3), практически не уступает по стабильности катализатору  $\Phi_{Ar}$  (таблица 3.3, рисунок 3.7а). Позитивными особенностями морфологии  $\Phi_{CO}$ , повышающими устойчивость к деградации, могут быть наименьшая дисперсия размерного распределения НЧ (рисунок 3.4) и сравнительно большое расстояние между наночастицами [22], обусловленное равномерностью пространственного распределения и наименьшей среди всех исследованных материалов загрузкой платины. Отсутствие крупных наночастиц замедляет «Оствальдовское созревание» осажденной платины, а большая дистанция между наночастицами снижает вероятность их коалесценции.

Выяснение причин сравнительно низкой стабильности коммерческих электрокатализаторов NiSPEC 3000 и E-ТЕК, содержащих наиболее крупные наночастицы (таблица 3.3), также, как и причин равномерной деградации E-ТЕК в ходе циклирования (рисунок 3.8), затрудняется отсутствием точных знаний о способах их получения и условиях предподготовки углеродных носителей.

Для оценки активности материалов в РВК было проведено сопоставление линейных вольтамперограмм полученных Pt/C образцов и коммерческих аналогов (рисунок 3.9). Значения удельных токов (А/г(Pt)), соответствующих кинетической области ЦВА (диапазон потенциалов 0.75 – 0.9 В), и потенциалов полуволены, использующихся в качестве показателя активности [128], приведены для всех катализаторов в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Значения показателей активности в РВК для Pt/C материалов

Образцы	$E_{1/2}$ , В (ОВЭ) (при 1600 об/мин)	$I_k$ , мА ( $E=0.9В$ )	$I_{\text{масс}}$ , А/г(Pt) ( $E=0.9В$ )	$I_{\text{уд}}$ , А/м <sup>2</sup> (Pt) ( $E=0.9В$ )
Ф	0.89	0.75	113	1.10
Ф <sub>СО</sub>	0.90	0.69	147	1.04
Ф <sub>Ag</sub>	0.90	0.85	135	1.43
NiSPEC 3000	0.89	0.69	116	1.16
E-ТЕК	0.89	0.70	103	1.22

Все исследованные материалы характеризуются близкими значениями потенциала полуволены. Массовая активность Ф<sub>СО</sub> при  $E = 0.90$  В близка к значению для коммерческого катализатора NiSPEC 3000. Поскольку  $I_{\text{масс}} = I_{\text{уд}} \cdot \text{ЭХАП}$ , можно было бы ожидать существенно большей масс-активности Ф<sub>СО</sub> катализатора, имеющего значительно более высокую ЭХАП по сравнению с другими образцами (таблица 3.3). Однако, уменьшение  $I_{\text{уд}}$  платины, обусловленное размерным эффектом, отчасти компенсирует влияние ЭХАП. Необходимо отметить, что наблюдаемая разница в значениях предельных токов в диффузионной области вольтамперограмм (рисунок 3.9) может быть обусловлена не только различным

содержанием платины в образцах, но и особенностями строения пористых каталитических слоев каждого катализатора.

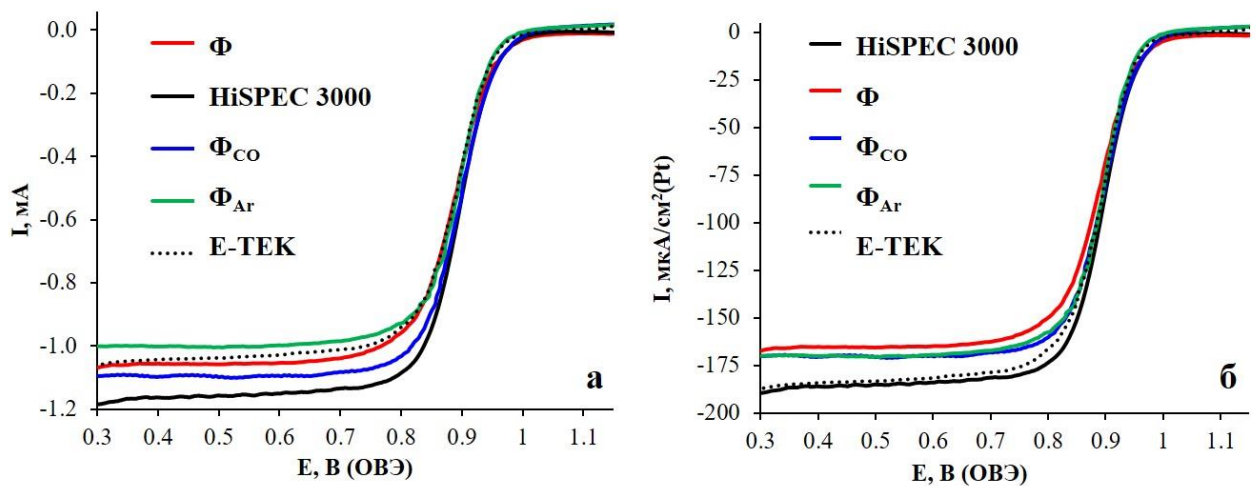


Рисунок 3.9 – Потенциодинамические поляризационные кривые в РВК (а, б). Скорость вращения диска - 1600 об/мин. Электролит - раствор 0.1М  $\text{HClO}_4$ , насыщенный кислородом при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

Различия, установленные в ходе изучения активности в РВК, не позволяют достоверно выделить наиболее активный катализатор, но однозначно свидетельствуют о том, что синтезированные нами Pt/C образцы практически не уступают коммерческим катализаторам HiSPEC 3000 и E-TEK по масс-активности в реакции электровосстановления кислорода.

*В ходе проведенного исследования удалось подтвердить гипотезу о позитивном влиянии адсорбции молекул CO на поверхности наночастиц платины в ходе жидкофазного синтеза электрокатализаторов (при использовании формальдегида в качестве восстановителя). Материал, полученный в атмосфере монооксида углерода (образец  $\Phi_{\text{CO}}$ ), характеризуется не только малым размером НЧ платины, но и узким размерным распределением – около 70% НЧ имеют размер в диапазоне 1-1.5 нм.*

### 3.3 Проверка универсальности влияния СО-атмосферы на процессы нуклеации/роста наночастиц платины

Следующий этап работы заключался в проверке возможности применения СО в качестве регулятора процесса нуклеации/роста НЧ платины при использовании различных способов жидкофазного синтеза. В ходе исследования необходимо было ответить на вопрос о том, является ли СО универсальным агентом, способным оказывать влияние на формирование Pt/C в различных жидкофазных системах, а также оценить - как сильно зависит такое влияние от состава среды (условий синтеза)?

Синтез Pt/C катализаторов проводили химическим восстановлением платины из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве восстановителей использовали формальдегид (Ф), этиленгликоль (Э) и муравьиную кислоту (МК), именно эти способы синтеза характеризуются продолжительностью во времени и таким образом являются удобными для изучения влияния атмосферы СО.

Массовая доля платины ( $\omega(\text{Pt}),\%$ ) во всех синтезированных образцах оказалась несколько меньше рассчитанной по загрузке прекурсора (таблица 3.5). Она зависит как от природы восстановителя и условий синтеза, так и от состава газовой атмосферы. Наименьшим содержанием Pt 15.2 - 15.3% характеризуются образцы МК и МК<sub>СО</sub>, полученные при использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя. В этом случае природа атмосферы практически не повлияла на  $\omega(\text{Pt})$ .

Замена воздушной атмосферы на СО в условиях полиольного и формальдегидного синтезов приводит к незначительному снижению  $\omega(\text{Pt})$  от 17.3 и 17.0% до 15.5 и 16.1%, соответственно (таблица 3.5). Некоторое несоответствие расчетной и фактической массовых долей платины в Pt/C материалах, полученных в присутствии избытка восстановителя в жидкой фазе, как правило, обусловлено неполной сорбцией формирующихся в жидкой фазе наночастиц поверхностью углеродного носителя [116].

Таблица 3.5 – Характеристики коммерческого и синтезированных Pt/C катализаторов в зависимости от природы восстановителя и состава используемой при синтезе атмосферы

Катализатор	$\omega$ (Pt), % масс.	$D_{cp}$ , нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)
ЭГ	17.0	1.8	114
ЭГ <sub>CO</sub>	16.1	1.1	145
Ф	18.3	2.0	101
Ф <sub>CO</sub>	15.5	1.0	146
МК	15.3	4.2	72
МК <sub>CO</sub>	15.2	1.3	140
HiSPEC 3000	20.0	3.2	114

На порошковых дифрактограммах для всех материалов, синтезированных в атмосфере CO, наблюдаются уширение отражений в области 2 тета 39.9° (рисунок 3.10), свидетельствующие об уменьшении размера кристаллитов по сравнению с аналогами, полученными в стандартных (атмосфера воздуха) условиях (таблица 3.5).

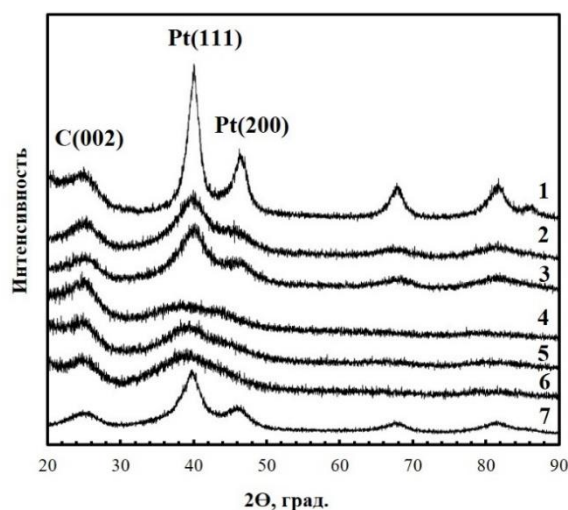


Рисунок 3.10 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C образцов, полученных при использовании в качестве восстановителя МК (1, 2), Ф (3, 4), ЭГ (5, 6) в воздушной атмосфере (1, 3, 5) и в атмосфере CO (2, 4, 6), а также коммерческого Pt/C катализатора HiSPEC 3000 (7)

Интересно, что присутствие молекул CO в реакционной среде во время восстановления Pt (IV) приводит к формированию кристаллитов, средний размер которых практически не зависит от природы восстановителя и условий синтеза (таблица 3.5). При этом влияние CO в наибольшей степени выражено для материала, полученного при использовании в качестве восстановителя муравьиной кислоты:  $D_{(111)}$  в этом случае уменьшается от 4.2 нм до  $\sim 1.3$  нм.

Данные выборочного электронно-микроскопического исследования материалов (рисунок 3.11) хорошо коррелируют с результатами обработки рентгенограмм (таблица 3.5). Среди исследованных материалов минимальный размер наночастиц ( $\sim 1.8$  нм) и наиболее узкое размерное распределение демонстрирует катализатор ЭГ<sub>CO</sub>. Средний размер НЧ в катализаторе МК<sub>CO</sub> – около 2 нм, а в МК – 4.3 нм.

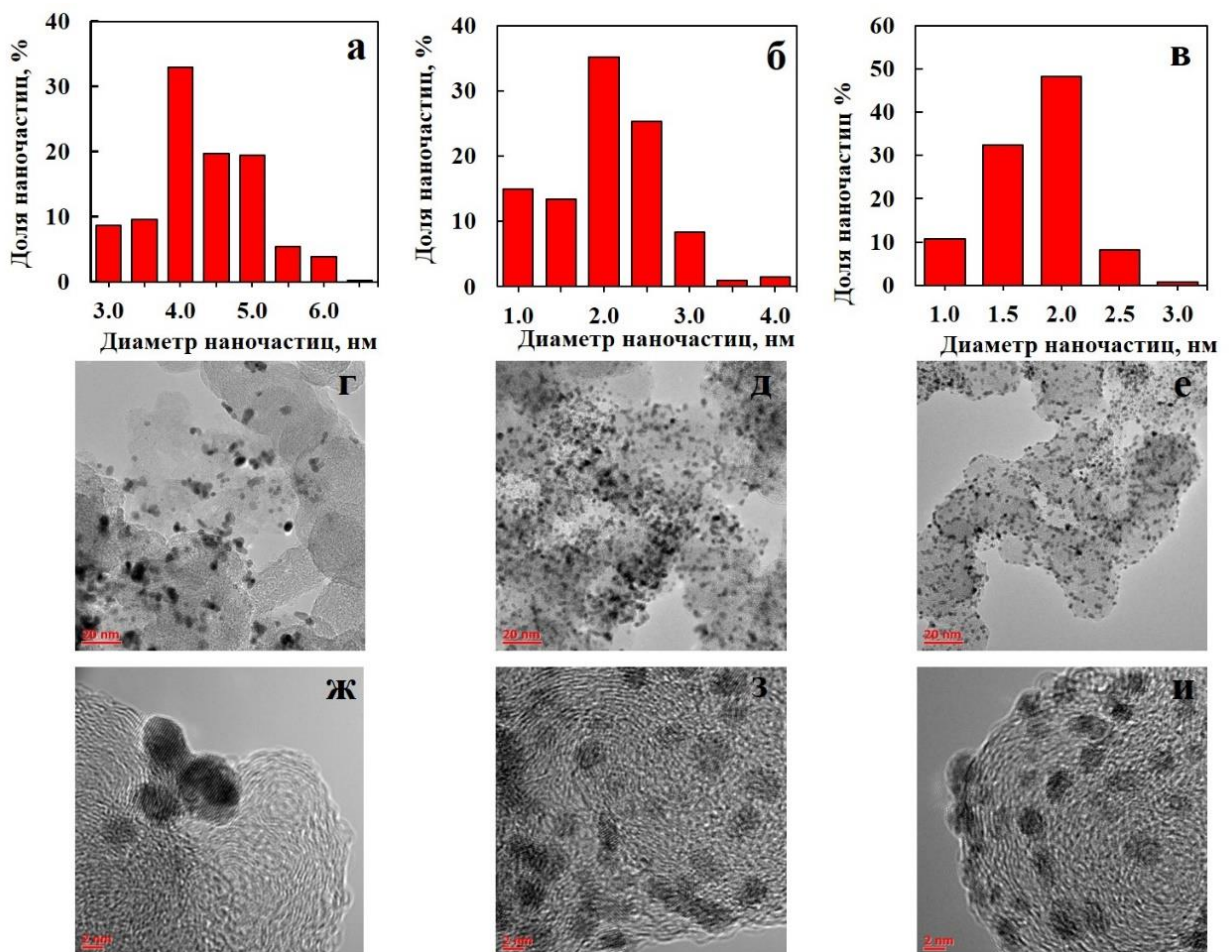


Рисунок 3.11 – Гистограммы размерного распределения наночастиц и фотографии ПЭМ микроструктуры образцов МК (а, г, ж), МК<sub>CO</sub> (б, д, з) ЭГ<sub>CO</sub> (в, е, и)



Существенная коалесценция наночастиц наблюдается в образце МК и весьма слабо выраженная - в катализаторах МК<sub>СО</sub> и ЭГ<sub>СО</sub>. Как и было определено ранее, для образцов, полученных в атмосфере СО характерно более равномерное пространственное распределение наночастиц платины, а также отсутствие агломератов.

Значение электрохимически активной площади катализаторов рассчитывали по водородной области вольтамперограмм, зарегистрированных после завершения стандартизации поверхности образцов (рисунок 3.12 а-в). Как и ожидалось, значения ЭХАП платины хорошо коррелируют со средним диаметром кристаллитов, увеличиваясь по мере уменьшения  $D_{(111)}$  в ряду: МК << NiSPeC ≤ Φ ≈ ЭГ << МК<sub>СО</sub> ≤ ЭГ<sub>СО</sub> ≈ Φ<sub>СО</sub> (таблица 3.5). Таким образом, активная площадь поверхности катализаторов, полученных в атмосфере СО, оказалась значительно больше, чем у аналогичных материалов, синтезированных в воздушной атмосфере (таблица 3.5). Сила тока для этих катализаторов также оказывается большей во всем диапазоне потенциалов регистрации ЦВА (рисунок 3.12).

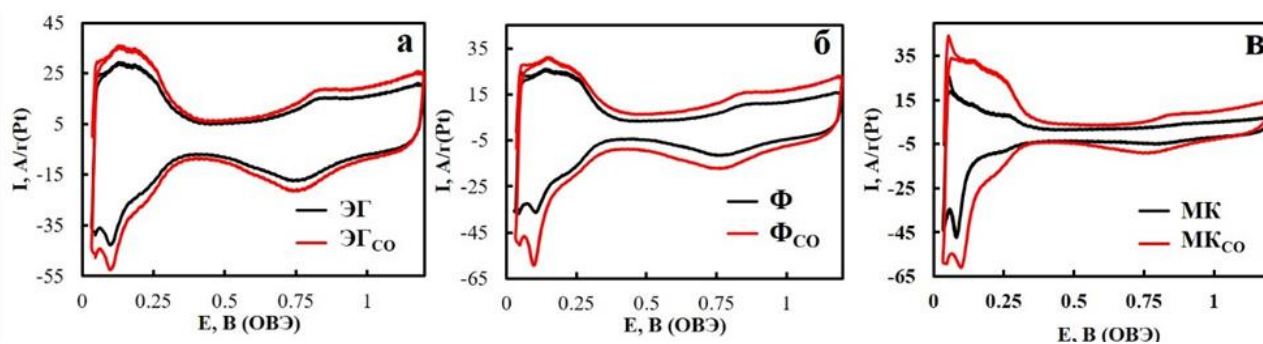


Рисунок 3.12 – Циклические вольтамперограммы Pt/C образцов, полученных при восстановлении ЭГ(а), Φ(б), МК (в). Образцы, полученные в воздушной атмосфере - черная линия, в атмосфере СО – красная линия. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 2-й цикл. Электролит 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>, насыщенный аргоном

Необходимо отметить, что в присутствии СО природа восстановителя и условия восстановления практически не оказали влияния ни на размер



кристаллитов (таблица 3.5), ни на ЭХАП платины (таблица 3.5). Ключевое влияние на процессы нуклеации/роста металлических НЧ в этом случае оказывает не природа восстановителя, а адсорбция молекул СО на растущих зародышах платины.

Об активности катализаторов в РВК судили по величинам кинетических токов и потенциала полуволены  $E_{1/2}$ , которые определяли на основе нормализованных линейных вольтамперограмм (рисунок 3.13а, таблица 3.6), как это описано в разделе 3 (экспериментальная часть раздел 2.6.7).

Удельные токи ( $A/m^2(Pt)$ ) при потенциале 0.9 В увеличиваются в ряду  $МК \ll \Phi \leq NiSPEC \approx \Phi_{CO} \leq \Delta \Gamma_{CO} \leq МК_{CO} < \Delta \Gamma$ . Фактически они весьма близки для всех материалов, за исключением МК, для которого значение  $I_{уд}$  в два с лишним раза меньше, чем у остальных образцов (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Параметры, характеризующие протекание РВК на катализаторах при  $E = 0.90$  В

Образец	$I_k$ , мА	$I_{масс}$ , А/г(Pt)	$I_{уд}$ , А/м <sup>2</sup> (Pt)	$E_{1/2}$ , В
ЭГ	0.72	117	0.94	0.92
ЭГ <sub>СО</sub>	0.74	126	0.87	0.94
Φ	0.71	104	0.97	0.89
Φ <sub>СО</sub>	0.71	135	0.95	0.91
МК	0.37	22	0.31	0.81
МК <sub>СО</sub>	0.72	121	0.89	0.93
NiSPEC 3000	0.67	96	0.91	0.89

Ранее уже отмечалось, что авторы многих публикаций считают, что удельная активность поверхности НЧ платины в РВК зависит от их размера, возрастая при его увеличении [5, 22, 101, 102]. В данном случае размерный эффект не наблюдается. Более того, самая низкая удельная активность (таблица 3.6) зафиксирована для катализатора МК, содержащего наночастицы платины наибольшего (таблица 3.5, рисунок 3.11) диаметра. Причиной пониженной

удельной активности катализатора МК, на наш взгляд, может быть особая форма нанокристаллов платины, характеризующаяся преобладанием граней, малоактивных в каталитическом отношении.

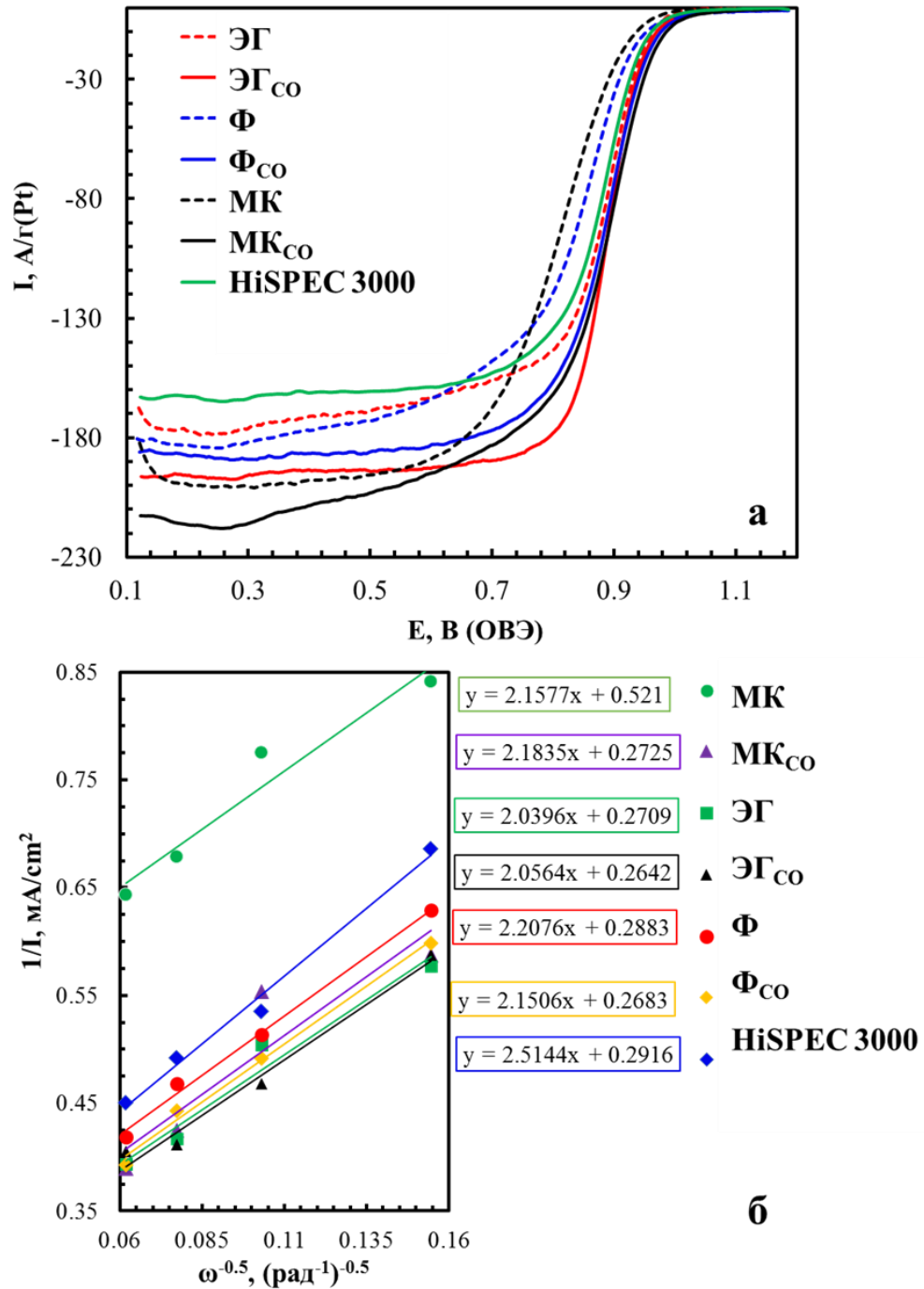


Рисунок 3.13 – Потенциодинамические поляризационные кривые в РВК (а). Скорость вращения диска - 1600 об/мин. Электролит раствор 0.1 М НСlO<sub>4</sub>, насыщенный кислородом при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Зависимость в координатах Коутецкого-Левича для E = 0.90 В (ОВЭ) (б)

Неодинаковая активность разных граней нанокристаллов платины в электрохимических реакциях описана, например, в [129], а влияние формы нанокристаллов на активность в РВК ранее наблюдалось в [36, 129]. Для монокристаллических платиновых электродов хорошо известна зависимость формы ЦВА от типа грани, на которой реализуются электрохимические реакции [130]. Среди исследованных нами катализаторов специфической формой ЦВА, заметно отличающейся от таковой для других материалов, действительно, обладает только катализатор МК (рисунок 3.12б).

Для оценки формы нанокристаллов платины по данным рентгеновской дифрактометрии может быть использован подход [36], в основе которого лежит анализ значений параметра анизотропии, определяемого по соотношению средних размеров кристаллитов, рассчитанных с использованием отражений (111) и (200) по формуле (3.1):

$$R_v = D_{100}/D_{111} = \text{FWHM}_{111} * \cos(\theta_{200}) / \text{FWHM}_{200} * \cos(\theta_{111}) \quad (3.1)$$

Значение  $R_v=0.58$  соответствует нанокристаллам с кубической огранкой,  $R_v=1.73$  – октаэдрической. Промежуточные значения  $R_v$  соответствуют промежуточным формам кристаллов: усечённый куб, кубооктаэдр, усечённый октаэдр [36]. Для материалов  $\text{Ф}_{\text{СО}}$ ,  $\text{МК}_{\text{СО}}$  и МК нами были измерены высокоточные рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в диапазоне значений 2 тета 10-90 градусов, с шагом 0.08 градуса и временем экспозиции 12 секунд (рисунок 3.14). Обработка таких рентгенограмм программой Fullprof позволила четко разделить отражения 111 и 200 (рисунок 3.14) и определить для них значения FWHM и  $\theta$  (рисунок 3.14, таблица 3.7). Рассчитанные значения  $R_v$ , действительно, показали, что кристаллиты в образцах  $\text{Ф}_{\text{СО}}$  ( $R_v=1.47$ ) и  $\text{МК}_{\text{СО}}$  ( $R_v=1.34$ ) близки по форме к усечённому октаэдру, а в образце МК ( $R_v=0.78$ ) – к усечённому кубу. К сожалению, электронно-микроскопические фотографии образцов (рисунок 3.11 д, ж, з) не позволяют четко идентифицировать форму нанокристаллов.

Таблица 3.7 – Некоторые параметры, полученные по данным порошковой рентгенографии

Образец	Pt (111)		Pt (200)		$R_v$
	$2\theta, ^\circ$	FWHM, $^\circ$	$2\theta, ^\circ$	FWHM, $^\circ$	
$\Phi_{CO}$	38.1	9.8	43.2	6.6	1.47
МК	40.0	1.9	46.3	2.4	0.78
$МК_{CO}$	39.5	6.0	45.8	4.4	1.34

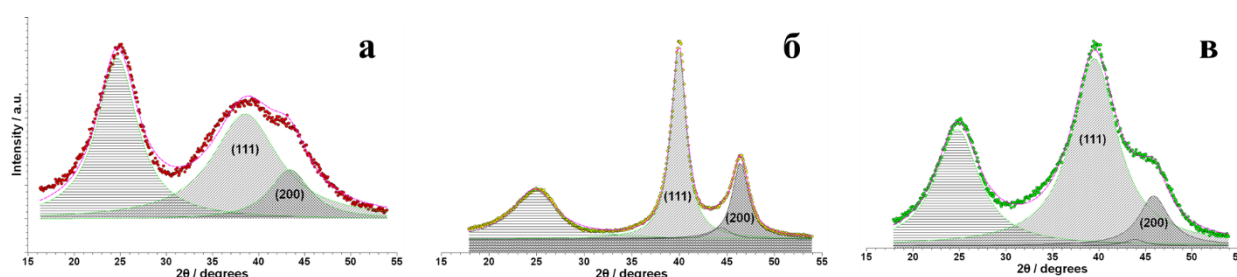


Рисунок 3.14 – Схема анализа порошковых рентгеновских дифрактограмм для  $\Phi_{CO}$  (а), МК (б),  $МК_{CO}$  (в) образцов

Масс-активность катализаторов, определяемая формой кристаллитов, удельной активностью и ЭХАП, растет в ряду:  $МК \ll \Phi \approx NiSPEC < \Delta G \leq МК_{CO} \leq \Phi_{CO} \approx \Delta G_{CO}$  (таблица 3.6). При этом все материалы, полученные в атмосфере CO, обладают более высокой масс-активностью по сравнению с аналогичными образцами, синтезированными в воздушной среде, и с коммерческим катализатором (таблица 3.6, рисунок 3.13б). Более высокие значения для этих катализаторов имеет и потенциал полуволны (таблица 3.6). На всех исследованных электрокатализаторах РВК реализуется по характерному для платины четырехэлектронному механизму: рассчитанное число электронов находится в диапазоне от 4 до 4.4 (рисунок 3.13б).

Отметим, что электрохимические характеристики образцов, полученные в атмосфере CO, очень близки (таблица 3.6). Например, их масс-активность в РВК колеблется в пределах 121 - 126 А/г(Pt), а удельная активность составляет 0.87-0.89

$A/m^2(Pt)$  (таблица 3.6). Практически одинаковое значение – 0.93-0.94 В, имеет и потенциал полуволны.

Совокупность полученных результатов позволяет констатировать: природа газовой атмосферы, а именно – наличие молекул СО, оказывает решающее влияние на структурно-морфологические характеристики Pt/C катализаторов, получаемых методами жидкофазного синтеза. При проведении синтеза в атмосфере воздуха размер и структура формирующихся наночастиц платины зависит от природы восстановителя и условий жидкофазного синтеза (состав среды, рН, температура). Однако в присутствии молекул СО, последние, в силу сильного хемосорбционного взаимодействия с платиной, вытесняют другие виды адсорбатов с поверхности растущих зародышей платины, повышая энергию активации их роста. Выступая в роли эффективного стабилизатора, они препятствуют также агрегации НЧ. В результате формируются Pt/C катализаторы, содержащие наночастицы меньшего размера с узким размерным распределением (таблица 3.6, рисунок 3.11) и, как следствие, высокими значениями ЭХАП. Осаждение и закрепление частиц Pt на межфазной границе с углеродом незначительно затрудняется, что приводит к некоторому уменьшению массовой доли металла в образцах. В результате катализаторы, полученные в атмосфере СО демонстрируют более высокую активность в РВК по сравнению с аналогами, синтезированными в атмосфере воздуха.

Наиболее сильное влияние молекул СО на размер наночастиц платины, формируемых в процессе жидкофазного синтеза, наблюдается в случае использования в качестве восстановителя муравьиной кислоты. Поэтому, именно для этой системы была проведена проверка возможности управления размером НЧ посредством введения СО в реакционную смесь на разных этапах жидкофазного синтеза. Для этого пропускание СО через реакционную смесь начинали в разные моменты времени после начала синтеза: через 0 (с самого начала), 5, 10, 20, 30 и 60 минут. Для полученных Pt/C катализаторов, содержавших 15-17% масс. Pt,

определяли средний размер наночастиц Pt и ЭХАП, рассчитанную по данным циклической вольтамперометрии (рисунок 3.15).

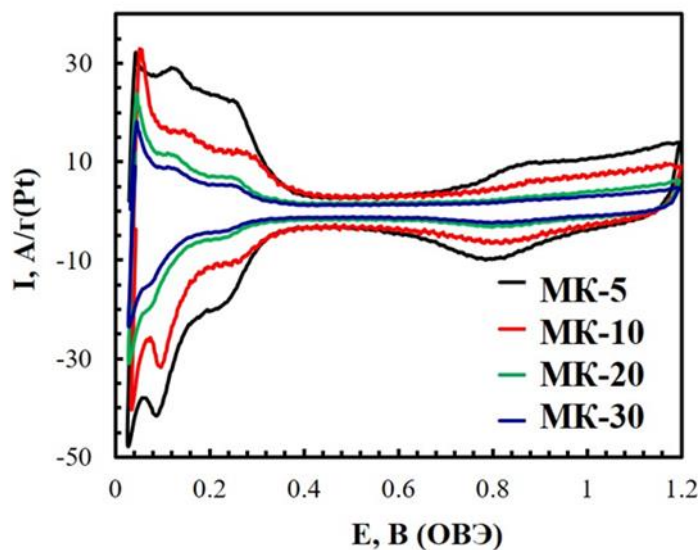


Рисунок 3.15 – ЦВА (2й цикл) образцов Pt/C катализатора, полученных при восстановлении Pt (IV) муравьиной кислотой. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$ , насыщенный аргоном. Время, прошедшее от начала синтеза до начала пропускания CO: МК-5 – 5 минут, МК-10 – 10 минут, МК-20 – 20 минут, МК-30 – 30 минут

Установлено, что пропускание CO, действительно, «замораживает» процессы нуклеации/роста зародышей платины. Помимо очевидного подтверждения возможности управления размером наночастиц и, как следствие, величиной ЭХАП, полученные результаты (рисунок 3.16) дают ценную информацию о кинетике формирования зародышей платины: нуклеация НЧ происходит в течение первых 5х минут синтеза, а последующий интенсивный рост практически заканчивается уже через 11 минут после начала синтеза. Об этом свидетельствует резкое изменение значений  $D_{(111)}$  и ЭХАП в диапазоне времен введения «затормаживающего агента» примерно от 5х до 10 минут после начала синтеза (рисунок 3.16).

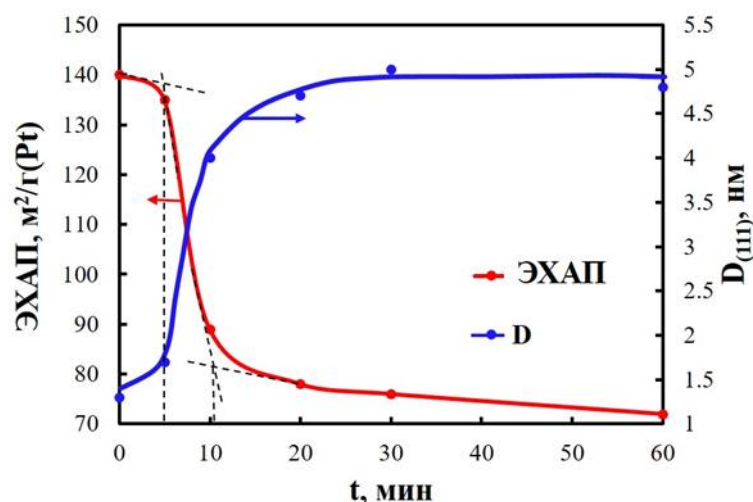


Рисунок 3.16 – Зависимость среднего размера кристаллитов платины и ЭХАП Pt/C катализаторов от времени, прошедшего с начала синтеза до момента начала пропускания CO. Восстановитель – муравьиная кислота

Как отмечалось ранее, влияние CO на микроструктуру катализатора обусловлено адсорбцией его молекул на поверхности растущих зародышей платины. Это повышает энергию активации роста зародышей в большей степени, чем энергию активации нуклеации, следствием чего является снижение среднего размера наночастиц. Окружающая наночастицы оболочка, сформированная из молекул монооксида углерода, затрудняет их агломерацию и незначительно затрудняет абсорбцию на поверхности углеродного носителя. В результате несколько снижается массовая доля платины в катализаторе, существенно повышаются ЭХАП и, как следствие, масс-активность катализаторов в РВК. Молекулы растворителя и другие частицы, изначально присутствующие в реакционной среде или образующиеся в процессе реакции, не могут конкурировать с молекулами CO в качестве адсорбента и, в присутствии CO, практически не влияют на рост зародышей платины.

*Установлено, что при использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя в жидкофазном синтезе, происходит формирование относительно крупных (~ 4.2 нм) НЧ платины, удельная активность которых в РВК значительно ниже, нежели для всех остальных исследованных материалов. По-видимому, нанокристаллы платины, формирующиеся при восстановлении Pt*

*(IV) муравьиной кислотой, имеют форму куба (усеченного куба) и содержат значительно более высокую долю граней, обладающих меньшей каталитической активностью в РВК, чем нанокристаллы октаэдрической формы, образующиеся при использовании других восстановителей или в присутствии молекул СО.*

*На примере жидкофазного синтеза в муравьиной кислоте показано, что введение в реакционную среду молекул СО в разные моменты времени может быть использовано для управления размером формирующихся наночастиц платины. Установлено, что интенсивный рост наночастиц платины в этом случае происходит в узком временном диапазоне (с 5й по 10ю минуту от начала синтеза). Апробированный подход может быть использован для изучения кинетических закономерностей нуклеации/роста зародышей платины в жидкой фазе.*



#### 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ PtCu НАНОЧАСТИЦ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ

Разработка подходов к синтезу катализаторов на основе биметаллических наночастиц с особой архитектурой является перспективным направлением, как с точки зрения снижения содержания драгоценного металла, так и для повышения функциональных характеристик. Как было отмечено в литературном обзоре, различные методы синтеза, широко применяемые для получения материалов с биметаллическими наночастицами со структурой «оболочка-ядро» характеризуются сложностью в регулировании толщины и сплошности получаемой платиновой оболочки. Толщина и качество оболочки, в свою очередь, определяют степень промотирующего влияния легирующего компонента на платину и интенсивность растворения неблагородного металла, ожидаемого в случае тонкой и дефектной оболочки.

В рамках настоящего исследования предложен комбинированный подход к синтезу PtCu/C катализаторов, заключающийся в сочетании методов гальванического замещения меди на платину и последующего химического восстановления Pt (IV) [82].

##### **4.1 Получение PtCu/C материалов комбинированный способом синтеза с различным соотношением металлов**

При разработке данного подхода мы исходили из предположения, что метод гальванического замещения обеспечит формирование равномерного, близкого к моноатомному, слоя платины на поверхности медных ядер, а последующее химическое «доосаждение» платины приведет к формированию оболочки оптимальной толщины. Проведение термической постобработки синтезированного материала, на наш взгляд, также может повысить характеристики

электрокатализатора вследствие оптимизации структуры (уменьшения степени дефектности) платиновой оболочки [82].

Первоначально, комбинированным способом синтеза был получен ряд PtCu/C образцов с пониженным содержанием платины (таблица 4.1). Изучение их структурных характеристик и определение ЭХАП показало, что комбинированный подход к синтезу дает возможность получить биметаллические наночастицы с пониженным содержанием платины от PtCu<sub>1.2</sub> до PtCu<sub>2.5</sub> (таблица 4.1). Все полученные материалы характеризовались массовой долей платины 15-16%. При этом общая массовая доля металлов составляла от 28 до 34%.

В ходе работы было выявлено, что наиболее интересным материалом для последующего исследования влияния термической пост-обработки является образец А-01 (далее А). Именно этот материал характеризуется пониженным содержанием платины, малым размером кристаллитов и высокой электрохимически активной площадью поверхности, что свидетельствует об отсутствии значительной агломерации биметаллических НЧ в образце.

Таблица 4.1 – Характеристики PtCu/C материалов, полученных комбинированным методом синтеза

Образец	Состав металлической компоненты	$\omega$ (Pt), % масс.	$\omega$ (Pt+Cu), % масс.	$D_{(111)}$ , нм (РФА)	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)
А	PtCu <sub>1.2</sub>	15.9	28.2	2.7	100
А-01	PtCu <sub>1.5</sub>	15.8	30.3	2.6	69
А-02	PtCu <sub>1.6</sub>	15.6	34.4	2.5	72
А-03	PtCu <sub>2.2</sub>	11.8	32.2	2.5	70
А-04	PtCu <sub>2.5</sub>	15.5	31.7	2.7	78

Для более детальной оценки влияния способа синтеза, состава и микроструктуры на электрохимические характеристики полученных материалов было решено проводить сопоставление катализатора А с другим PtCu/C образцом близкого состава, полученного стандартным, широко применимым методом синтеза с восстановителем боргидридом натрия [62] (образец В). А также для

сравнения был выбран один из коммерческих электрокатализаторов с близкой массовой долей платины. Все образцы, прошедшие термическую постобработку, дополнительно маркировались нижним индексом, соответствующим температурному режиму.

## 4.2 Структурные характеристики PtCu/C материалов

Фактический состав полученных металлуглеродных материалов, содержащих около 28% масс. металлической компоненты и 15% масс. платины (таблица 4.2), оказался близок к рассчитанному по загрузке прекурсоров.

Таблица 4.2 – Структурные и электрохимические характеристики PtCu/C материалов и коммерческого Pt/C катализатора

Образец	$\omega$ (Pt+Cu), % масс.	Состав металлической компоненты	$D_{(111)}$ , нм (РФА)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$S_{\text{г}}$ , $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$
А	28.2	PtCu <sub>1.2</sub>	2.7	100	103
А <sub>250</sub>			3.8	89	73
А <sub>350</sub>			4.5	80	62
В	26.0	PtCu <sub>1.2</sub>	2.3	63	122
В <sub>250</sub>			4.0	57	62
В <sub>350</sub>			11.5	31	24
HiSPEC 3000	20.0	Pt	2.2	95	127

Значения средних размеров кристаллитов исходных образцов А и В, определенные по результатам РФА (рисунок 4.1), составляют 2.7 и 2.3 нм, соответственно (таблица 4.2). Тем не менее, на фотографиях просвечивающей электронной микроскопии видны определенные различия в морфологии материалов, обусловленные различием методик их синтеза (рисунок 4.2 а,в).

Образец В содержит более крупные наночастицы и характеризуется значительной степенью их агломерации. Кроме того, на фотографиях образца видны крупные (10-15 нм) НЧ с отчетливо различимой многослойной платиновой оболочкой. Для наночастиц, представленных на фотографиях фрагментов поверхности образца А, не наблюдается контраст между оболочкой и ядром. Необходимо отметить, что сам по себе этот факт не исключает возможность существования в них относительно тонкой платиновой оболочки [131, 132].

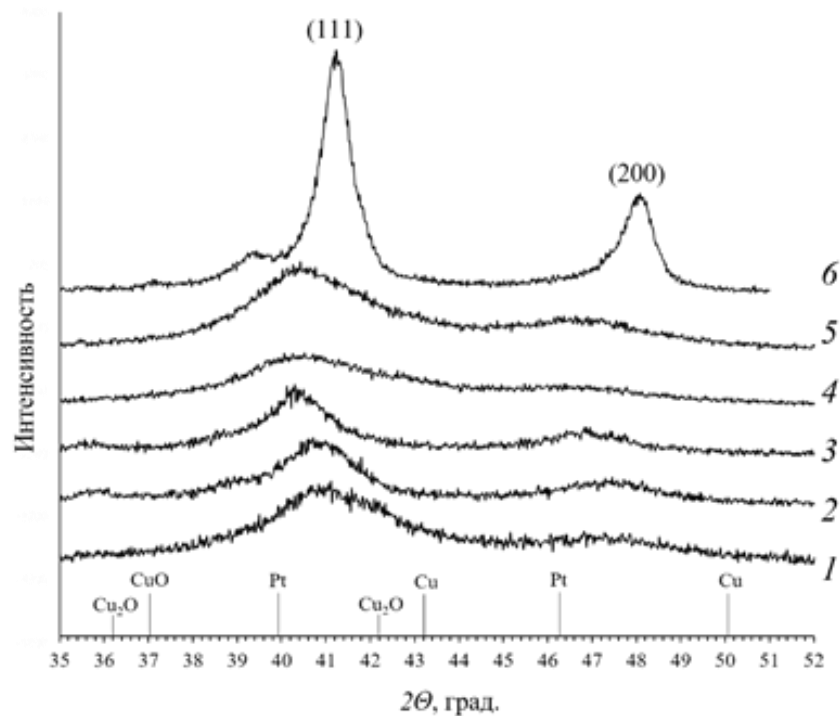


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы материалов: 1 – А, 2 – А<sub>250</sub>, 3 – А<sub>350</sub>, 4 – В,  
5 – В<sub>250</sub>, 6 – В<sub>350</sub>

На микрофотографиях образцов А и В видны также наночастицы размером 2-3 нм (рисунок 4.2 а,в), которые, с учетом методики синтеза, могут представлять собой как структуры «оболочка – ядро», так и однофазные платиновые наночастицы. Последние могли образоваться за счет осаждения платины (соосаждения платины и меди) непосредственно на углеродном носителе как на стадии гальванического замещения (по электрохимическому механизму) для образца А, так и на стадии химического довосстановления для образцов А и В.

Больший размер НЧ по данным ПЭМ (рисунок 4.2 б,г) по сравнению со средним размером кристаллитов, рассчитанным по результатам рентгеновской дифрактометрии (таблица 4.2), может быть обусловлен как сложной архитектурой биметаллических НЧ, так и наличием переходного аморфизированного слоя на поверхности наночастиц. Кроме того, отдельные биметаллические НЧ могут состоять из нескольких кристаллитов.

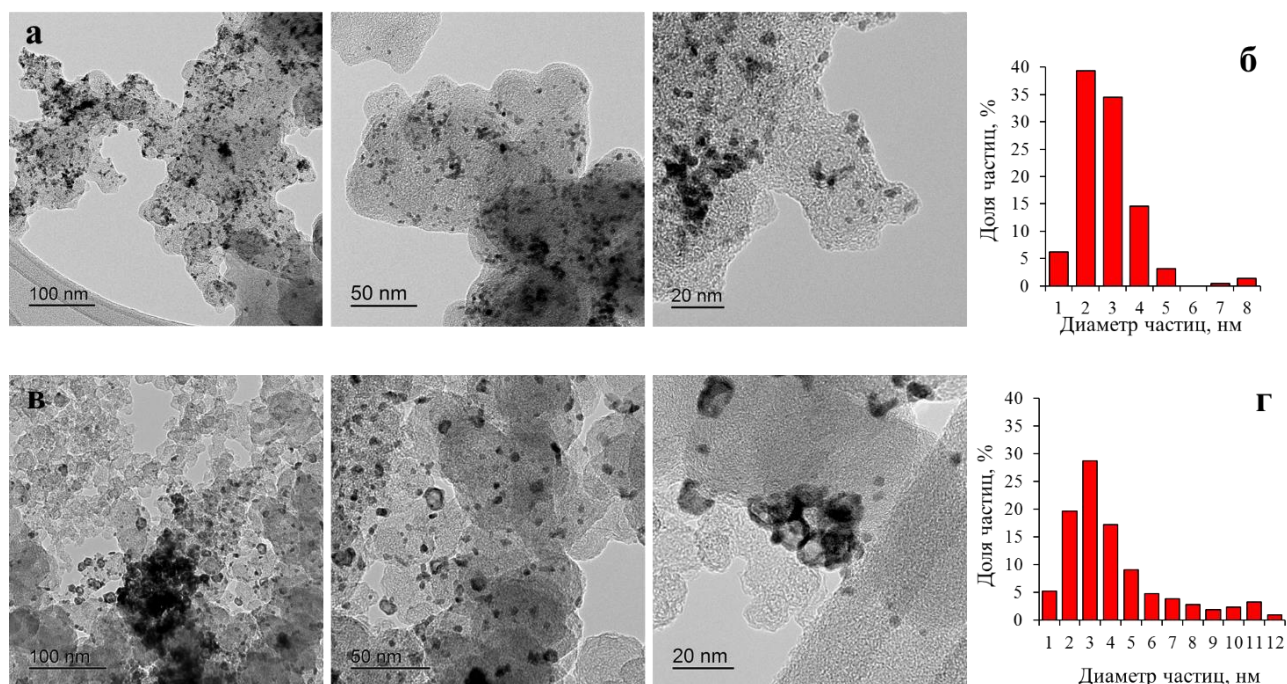


Рисунок 4.2 – ПЭМ микрофотографии образцов А (а) и В (в) при различном увеличении. Размерное распределение наночастиц в PtCu/C катализаторах А (б) и В (г) по результатам ПЭМ

Термическая обработка полученных материалов приводит к уменьшению уширения характерных пиков на рентгеновских дифрактограммах (рисунок 4.1), что обусловлено увеличением среднего размера кристаллитов по мере повышении температуры. Интересно, что для образцов группы А при термической обработке наблюдается смещение максимума отражения (111) в сторону меньших значений 2 тета (рисунок 4.1, кривые 1-3), а для образцов группы В – в сторону больших (рисунок 4.1, кривые 4-6). Асимметрия пиков PtCu/C в сравнении с отражениями Pt/C (рисунок 4.1) может быть обусловлена неоднородностью распределения фаз

меди и платины в НЧ. Появление небольших пиков в области 36.2 градуса на рентгенограммах термически обработанных образцов, говорит о наличии в них фазы оксида меди (I) (рисунок 4.1, кривые 2, 3, 5, 6). Возможно, небольшое количество аморфизированного оксида меди (I) изначально содержалось в образцах А и В, а их термообработка привела к окристаллизации  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Несмотря на то, что термообработка проводилась в инертной атмосфере, некоторое количество кислорода, содержавшегося в порах носителя, могло окислить медь, не защищенную сплошной оболочкой платины.

### 4.3 Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов

Циклические вольтамперограммы PtCu/C электрокатализаторов, зарегистрированные в ходе стандартизации, имеют вид (рисунок 4.3), характерный для нанесенных наночастиц платины и ее сплавов [87, 133]. На анодных ветвях ЦВА не зафиксированы пики растворения меди (рисунок 4.3 б,д). Это свидетельствует об отсутствии непосредственного контакта электролита с НЧ меди или медными ядрами, плохо защищенными платиновой оболочкой. На ЦВА материалов, подвергнутых термической обработке, присутствуют пики растворения меди в области 0.35 В и 0.8 В (растворение меди из твердого раствора PtCu [87, 133]).

Образцы А, А<sub>250</sub> и А<sub>350</sub> характеризуется более высокими значениями токов во всем диапазоне потенциалов в сравнении с образцами группы В (рисунок 4.4). Несмотря на сравнительно большой размер НЧ по результатам РФА (таблица 4.2) и ПЭМ (рисунок 4.2), величины ЭХАП исследуемых катализаторов составили от 80 до 100 м<sup>2</sup>/г(Pt) для катализаторов группы А и от 31 до 63 м<sup>2</sup>/г(Pt) для катализаторов группы В (таблица 4.2). Как правило, величина площади электрохимически активной поверхности Pt/C электрокатализаторов существенно меньше, чем значения геометрической площади поверхности платины, рассчитанные исходя из модели полусферических наночастиц соответствующего диаметра [99]. В первую очередь, это обусловлено коалесценцией НЧ в реальных

катализаторах, наличием распределения наночастиц по размерам, а также размещением некоторых из них в порах носителя, недоступных для реагента. Эти факторы не учитываются в рамках простой геометрической модели. В данном случае соотношение  $S_r \gg \text{ЭХАП}$  наблюдается только для коммерческого Pt/C образца HiSPEC 3000 и для электрокатализатора В в состоянии «как получено» (таблица 4.2).

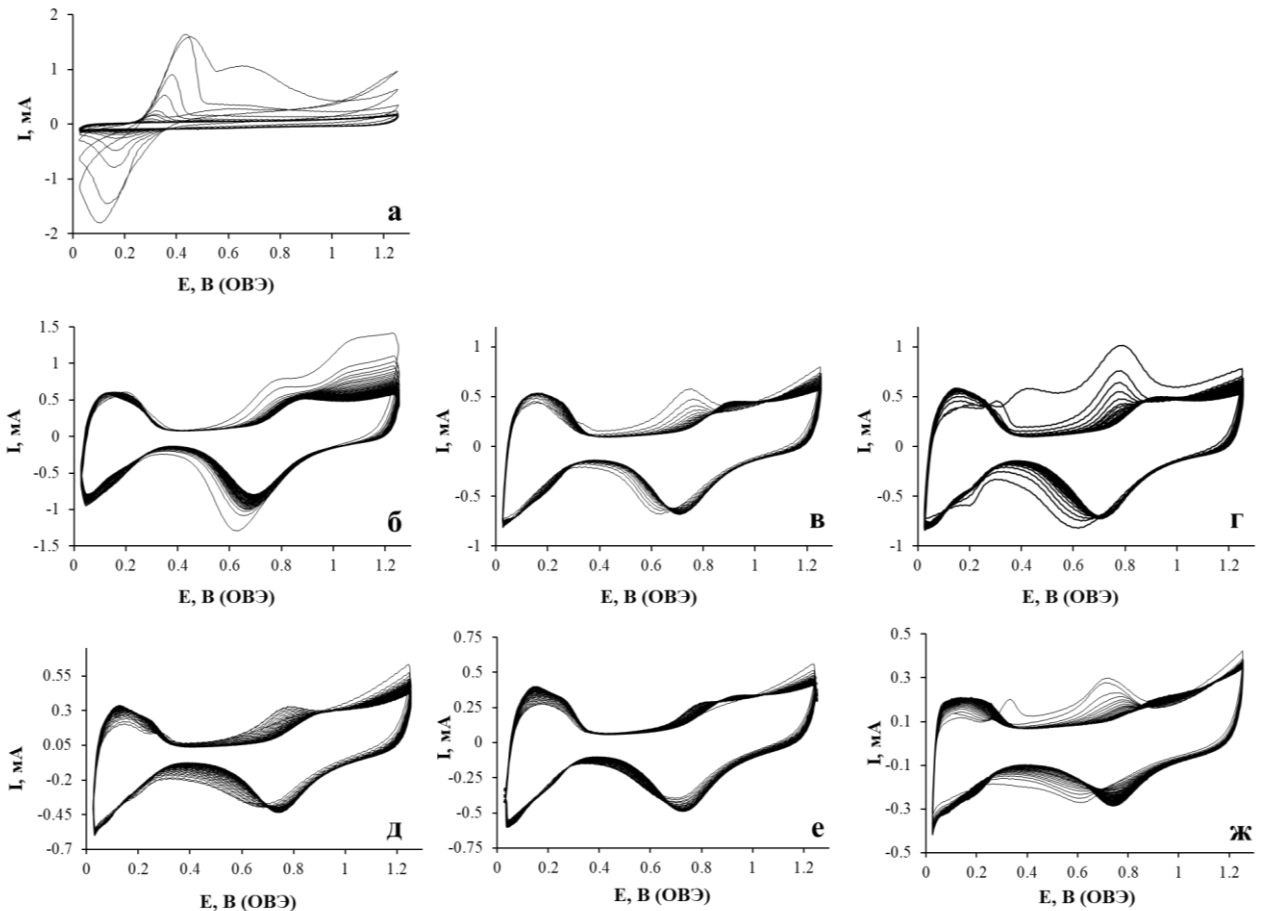


Рисунок 4.3 – Циклические вольтамперограммы металлуглеродных наноматериалов на стадии стандартизации: образец  $A_1$  (Cu/C – исходные ядра) (а); образец PtCu<sub>1,2</sub>/C – А (комбинированный метод синтеза) (б);  $A_{250}$  (в),  $A_{350}$  (г); образец PtCu<sub>1,2</sub>/C – В (метод химического восстановления) (д),  $B_{250}$  (е),  $B_{350}$  (ж)

В то же время экспериментально определенные значения ЭХАП<sub>0</sub> электрокатализаторов группы А либо не уступают (образец А), либо заметно превосходят (образцы  $A_{250}$  и  $A_{350}$ ) рассчитанные значения  $S_r$  (таблица 4.2, рисунок

4.4). Это косвенно свидетельствуют о наличии в этих электрокатализаторах значительной доли наночастиц со структурой Pt-оболочка – Cu-ядро, поскольку, именно для материалов с такой архитектурой НЧ величина ЭХАП определяется не столько размером частиц, сколько толщиной платиновой оболочки.

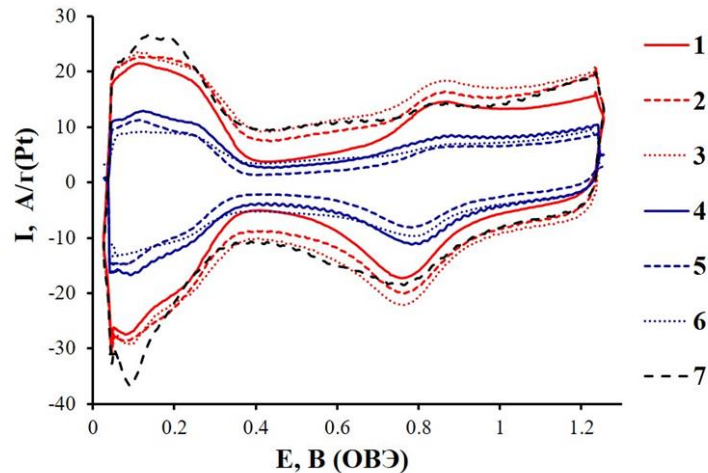


Рисунок 4.4 – Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов: 1 – А, 2 –  $A_{250}$ , 3 –  $A_{350}$ , 4 – В, 5 –  $B_{250}$ , 6 –  $B_{350}$ , 7 – NiSPEC3000. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 100 циклов. Электролит - 0.1М раствор  $HClO_4$ , насыщенный Ar при атмосферном давлении

Для прошедших термическую обработку образцов  $A_{250}$ ,  $A_{350}$  и  $B_{250}$ ,  $B_{350}$  наблюдается снижение ЭХАП в сравнении с таковой у исходных катализаторов: со 100 до 89 и 80  $m^2/g(Pt)$  для образцов серии А и с 63 до 31  $m^2/g(Pt)$  для образцов серии В (таблица 4.2). Это может быть связано с увеличением среднего размера наночастиц (кристаллитов) (рисунок 4.2; таблица 4.2) вследствие коалесценции наиболее мелких из них друг с другом или с наночастицами большего размера. Кроме того, формирование оксида меди (I) (рисунок 4.1, кривые 2, 3, 5, 6) может приводить к снижению величины ЭХАП. Сравнение ЦВА образцов А,  $A_{250}$ ,  $A_{350}$  и В,  $B_{250}$  (рисунок 4.4) показывает, что термообработка приводит не к снижению токов в водородной области ЦВА, а к увеличению их значений в двойнослойной области. Это может быть обусловлено развитием поверхности углеродного носителя и изменением состава присутствующих на поверхности углерода



функциональных групп в ходе термообработки. Тем не менее, даже после термической обработки, значения ЭХАП образцов серии А значительно превышают ЭХАП образцов группы В и немного уступают таковым для коммерческого катализатора HiSPEC 3000 (таблица 4.2).

Изменение функциональных характеристик материалов в процессе эксплуатации, то есть стабильность, было изучено в ходе ускоренного стресс-теста, и оценено по соотношению  $\text{ЭХАП}_{5000}/\text{ЭХАП}_0$ . Оказалось, что стабильность полученных нами PtCu/C катализаторов превосходит таковую у коммерческого образца HiSPEC 3000 (рисунок 4.5а). При этом наиболее высокие абсолютные значения  $\text{ЭХАП}_{5000}$  после завершения испытания (5000 циклов) сохраняли полученный комбинированным методом синтеза катализатор А, и термообработанный образец этого катализатора  $A_{250}$  (рисунок 4.5б).

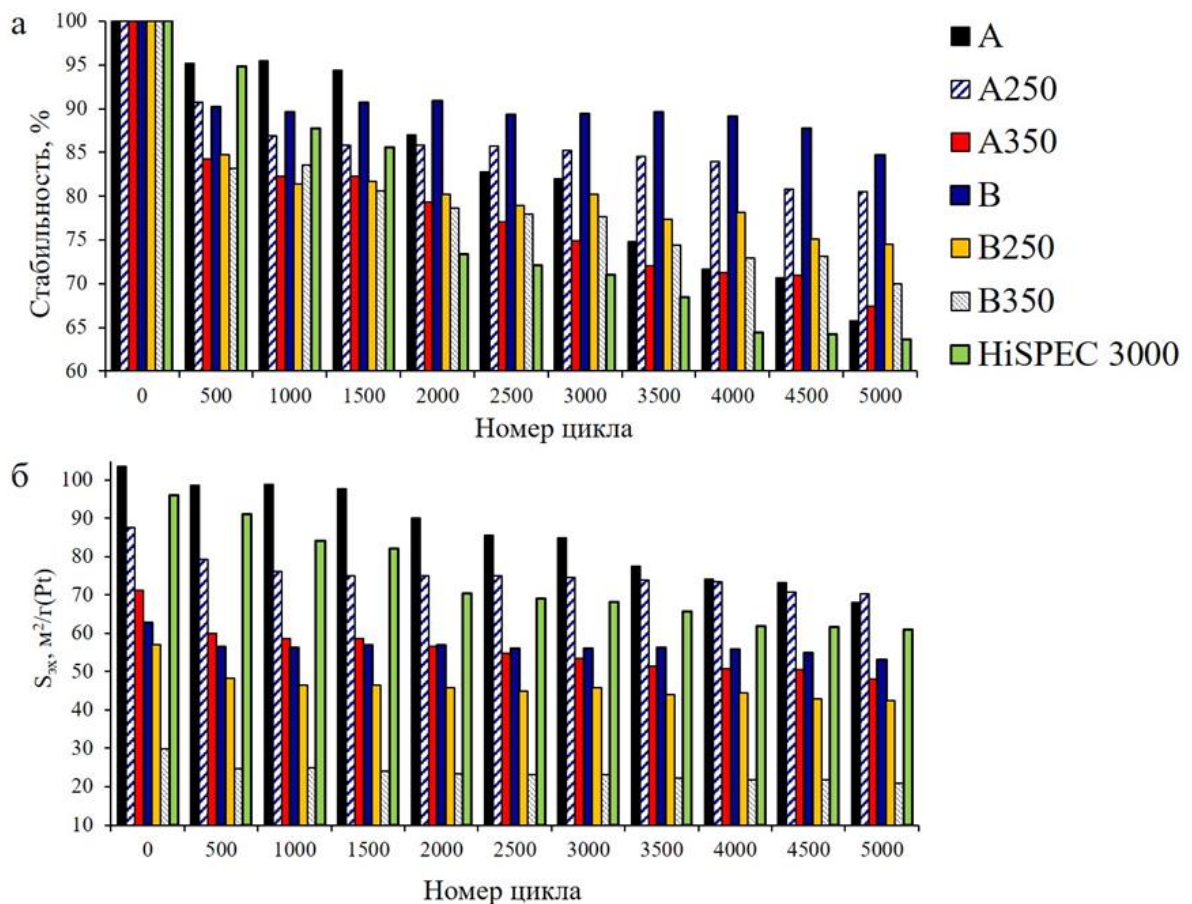


Рисунок 4.5 –Зависимость относительной стабильности от номера цикла в ходе длительного циклирования (5000 циклов) (а). Изменение ЭХАП в ходе длительного циклирования (б)

Среди исследованных материалов наиболее стабильными оказались образцы В, В<sub>250</sub> (рисунок 4.5а) характеризующиеся наименьшими значениями ЭХАП (таблица 4.2), а также, образец А<sub>250</sub>, сохраняющий довольно высокие абсолютные значения активной площади в процессе тестирования (рисунок 4.5б). Аналогичный эффект улучшения поведения электрокатализатора после термообработки, по-видимому, связанный с упорядочением структуры оболочка-ядро у PtM/C наночастиц наблюдали в работах [131, 134]. Дальнейшее повышение температуры постобработки PtCu/C катализатора А до 350°С (образец А<sub>350</sub>) привело к снижению его стабильности (рисунок 4.5а).

Активность материалов в реакции электровосстановления кислорода (РВК), оценивали посредством анализа результатов потенциодинамических измерений при разных скоростях вращения диска по уравнению Коутетского-Левича (см. раздел 2.6.4). Оказалось, что удельная активность большинства PtCu<sub>1,2</sub>/C катализаторов, за исключением В<sub>350</sub>, выше, чем у HiSPEC 3000 (таблица 4.3). При этом масс-активность материалов группы А в РВК заметно выше, чем у коммерческого Pt/C катализатора и образцов группы В (рисунок 4.6а, таблица 4.3). При рассмотрении зависимости в координатах Коутетского-Левича (рисунок 4.6б), необходимо отметить, что наибольший наклон, и наименьшее значение отсекаемого участка на оси  $1/I_{уд}$ , а, следовательно, наибольшее значение активности демонстрирует образец А<sub>250</sub>.

Значения потенциала полуволны для катализаторов А и А<sub>250</sub> выше, а для катализатора В<sub>350</sub> – ниже, чем для остальных исследованных материалов, что коррелирует с величиной активности катализаторов (таблица 4.3).

Необходимо отметить, что температурная постобработка PtCu<sub>1,2</sub>/C катализатора А при 250°С привела к позитивному влиянию на его удельную и масс-активности в РВК, что согласуется с литературными данными [99], а сам катализатор А<sub>250</sub> продемонстрировал наиболее высокие функциональные характеристики среди исследуемых материалов (таблица 4.3). В то же время для

катализаторов группы В термообработка, особенно при 350°C, негативно повлияла на активность в РВК (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Значения параметров, характеризующих поведение PtCu<sub>1,2</sub>/С и Pt/С катализаторов в реакции электровосстановления кислорода

Образец	E <sub>1/2</sub> , В	I <sub>к</sub> (при E = 0.9 В)		n
		I <sub>масс</sub> , А/г(Рt)	I <sub>уд</sub> , А/м <sup>2</sup>	
А	0.92	243	2.8	4.0
А <sub>250</sub>	0.93	352	4.1	4.2
А <sub>350</sub>	0.91	208	2.6	3.6*
В	0.90	162	2.7	4.4
В <sub>250</sub>	0.89	118	2.2	4.3
В <sub>350</sub>	0.87	45	1.2	-
HiSPEC 3000	0.89	122	1.2	3.7*

\*Параметр определен для потенциала 0.85 В.

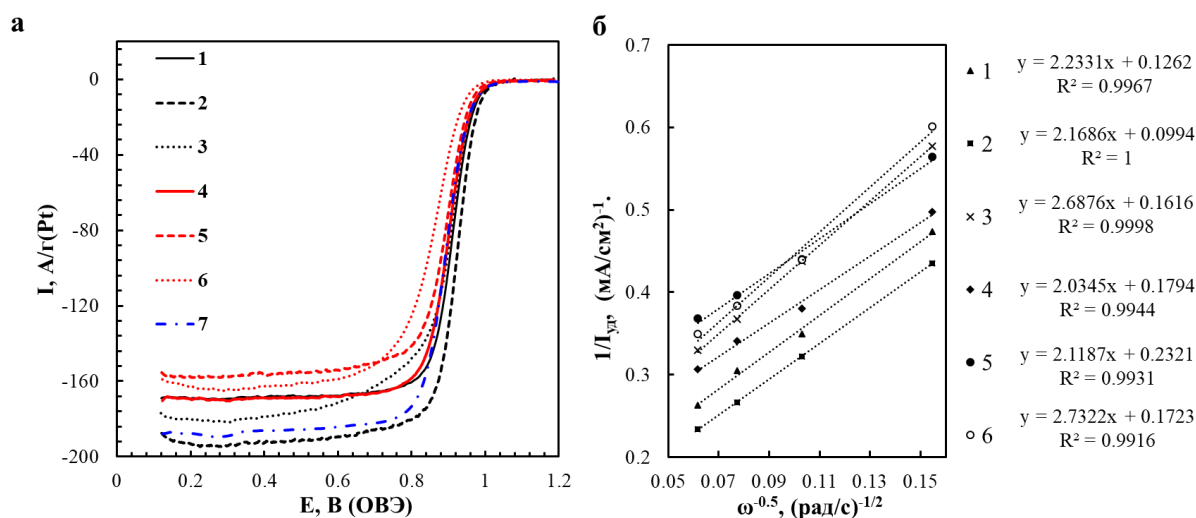


Рисунок 4.6 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК. Скорость вращения диска - 1600 об/мин (а). Зависимости  $1/I_{уд}$  от  $1/\omega^{0.5}$  (координаты Коутетского – Левича), характеризующие РВК при потенциале 0.9 В (б). Электрокатализаторы: 1 – А, 2 – А<sub>250</sub>, 3 – А<sub>350</sub>, 4 – В, 5 – В<sub>250</sub>, 6 – В<sub>350</sub>, 7 – HiSPEC 3000. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электролит – 0.1М раствор HClO<sub>4</sub>, насыщенный O<sub>2</sub> при атмосферном давлении

По результатам анализа зависимости величины тока от скорости вращения электрода в координатах  $1/I_{уд}$  от  $1/\omega^{0.5}$  (рисунок 4.6б) было показано, что практически на всех катализаторах электровосстановление кислорода протекает по 4х-электронному механизму (таблица 4.3).

Известно, что платиномедные материалы являются интересными и перспективными объектами для исследования их активности в реакции окисления метанола [83, 133, 135]. Результаты сравнения активности полученных нами PtCu/C и коммерческого Pt/C катализаторов в РОМ представлены в таблице 4.4 и на рисунке 4.7. На ветвях прямого и обратного хода ЦВА всех изученных электрокатализаторов в области потенциалов 0.5 – 1.1 В наблюдаются характерные максимумы, соответствующие процессу электроокисления метанола (рисунок 4.7а, б). Отметим, что наибольшие значения максимального тока электроокисления метанола для катализаторов в состоянии «как получено» наблюдаются для А (657 А/г(Pt)) и В (529 А/г(Pt)), и значительно превышают таковое для коммерческого Pt/C катализатора (275 А/г(Pt)) (таблица 4.4).

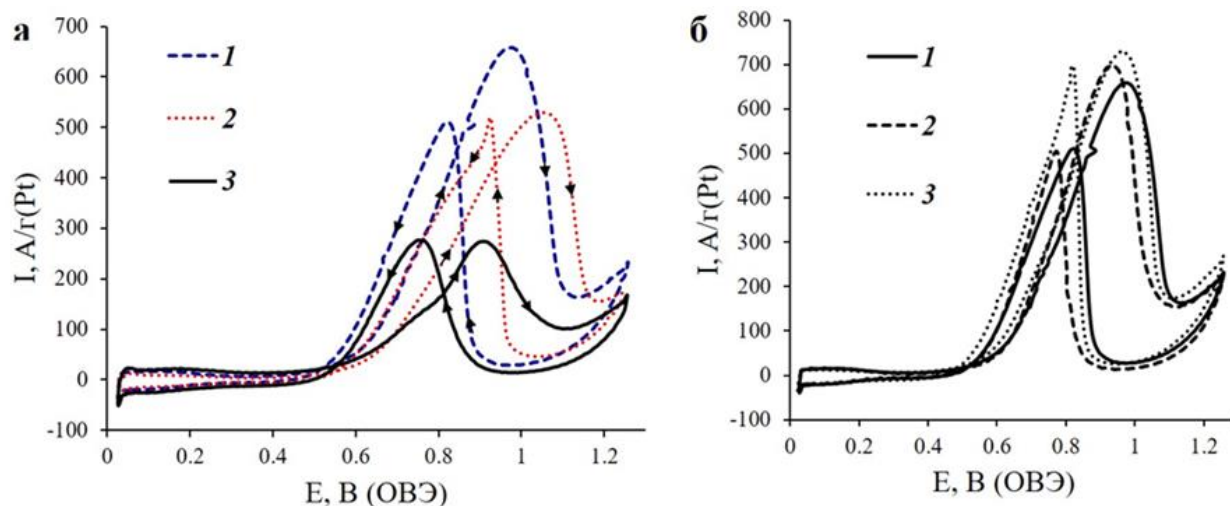


Рисунок 4.7 – Циклические вольтамперограммы, характеризующие реакцию электроокисления метанола. Катализаторы: 1 – А, 2 – В, 3 – NiSPEC 3000 (а). Катализаторы: 1 – А, 2 – А<sub>250</sub>, 3 – А<sub>350</sub> (б). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – раствор 0.1М HClO<sub>4</sub> + 0.5М CH<sub>3</sub>OH, насыщенный Ar при атмосферном давлении

Большая активность PtCu/C катализаторов в РОМ может быть обусловлена как электронными эффектами влияния медного ядра на свойства платиновой оболочки наночастиц, так и присутствием небольшого количества атомов меди в приповерхностных слоях наночастиц [73, 83, 133]. Определенную роль могут играть также различия в размере и форме наночастиц в разных образцах катализаторов.

Таблица 4.4 – Значения параметров, характеризующих поведение PtCu<sub>1,2</sub>/C и Pt/C материалов в реакции электроокисления метанола

Образец	$i_n^1$		$Q_M$ , Кл/г(Pt) <sup>2</sup>
	$I_{\text{масс}}$ , А/г(Pt)	$I_{\text{уд}}$ , мА/см <sup>2</sup>	
А	657	0.66	7064
A <sub>250</sub>	700	0.79	6950
A <sub>350</sub>	730	0.91	7665
В	529	0.84	5627
B <sub>250</sub>	254	0.45	2697
B <sub>350</sub>	243	0.78	2714
HiSPEC 3000	275	0.34	2025

<sup>1</sup> $i_n$  – значение максимального тока при прямом ходе развертки потенциала;

<sup>2</sup> $Q_M$  – количество электричества, соответствующее максимуму тока на прямом ходе ЦВА.

Согласно литературным данным, термическая обработка биметаллических катализаторов может приводить к увеличению их каталитической активности в РОМ [83, 133]. В ряду исследованных нами материалов позитивное влияние термообработки на активность в РОМ проявляется для катализаторов группы А, в то время, как для материалов группы В такая обработка приводит к существенному снижению масс-активности (значений максимального тока (А/г(Pt))) (рисунок 4.7б, таблица 4.4). Последнее, в большей или меньшей степени, обусловлено существенным уменьшением электрохимически активной площади поверхности

катализаторов группы В в результате термообработки (таблица 4.2), поскольку удельная активность ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) В и В<sub>350</sub> отличается незначительно (таблица 4.3).

*Таким образом, сочетанием гальванического замещения меди на платину и химического восстановления Pt (IV) с последующей термической постобработкой были получены PtCu<sub>1.2</sub>/C электрокатализаторы, содержащие наночастицы с обогащенным платиной поверхностным слоем. Полученные катализаторы характеризуются высокой активностью в реакции электровосстановления кислорода и электроокисления метанола, высокой коррозионно-морфологической стабильностью в ходе длительного стресс-теста. Высокие функциональные характеристики полученных материалов могут быть связаны с особой архитектурой биметаллических наночастиц.*

*В ходе исследования показано, что при условии подбора оптимальной температуры и продолжительности, термообработка PtCu<sub>1.2</sub>/C катализаторов может приводить к одновременному увеличению их каталитической активности в РВК и стабильности в ходе стресс-теста.*

## 5 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ PtCu КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ

### 5.1 Получение «градиентных» PtCu/C катализаторов

В основу данной части исследования положена гипотеза о том, что Pt-М наночастицы, в которых концентрация платины постепенно растет в направлении от ядра к поверхности, могут представлять собой более стабильные структуры (по сравнению со структурой «оболочка-ядро») с оптимальным сочетанием активности и стабильности. Такая архитектура наночастиц, определяемая методикой их формирования посредством последовательного наращивания слоев с повышающейся концентрацией платины, на наш взгляд, должна способствовать устранению внутренних дефектов, обусловленных, в числе прочего, различием структурных характеристик кристаллических решеток d-металла и Pt. Выбор меди в качестве легирующего компонента для получения таких «градиентных» наночастиц обусловлен возможностью получения модельных биметаллических систем, пригодных для поиска и оптимизации методов синтеза, а также для исследования тонкой структуры НЧ [73, 83, 84].

### 5.2 Структурные характеристики PtCu/C материалов

В ходе исследования был получен ряд PtCu/C материалов: конечные продукты синтеза – материалы AG4 («градиент») и AA5 («твердый раствор») содержат, соответственно, около 29 и 28% масс. металлов. Промежуточные продукты – AG1 – AG3, соответственно, от 11 до 15 % масс. металлической компоненты и около 5 (AG2) и 9 (AG3) % масс. платины (таблица 5.1).

Соотношение количеств металлов в образцах AG2 – AG4 зависит от стадии синтеза, на которой был получен соответствующий материал: вследствие увеличения доли прекурсора платины в маточном растворе на каждой последующей стадии, относительное содержание меди уменьшается при переходе от образца AG2 (Pt<sub>0.2</sub>Cu) к образцу AG4 (Pt<sub>0.8</sub>Cu). Материал AA5, полученный

совместным восстановлением прекурсоров платины и меди, характеризуется составом металлической компоненты  $Pt_{1.0}Cu$  (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Некоторые характеристики  $Pt_xCu/C$  материалов

Образец	$\omega$ (Pt+Cu), % масс.	$\omega$ (Pt), % масс.	Состав металлической компоненты	$D_{(111)}$ , нм (РФА)
AG1	10.9	-	Cu	-
AG2	12.2	4.6	$Pt_{0.2}Cu$	1.2
AG3	15.3	8.9	$Pt_{0.5}Cu$	2.2
AG4	28.8	20.1	$Pt_{0.8}Cu$	2.3
AA5	27.7	21.0	$Pt_{1.0}Cu$	3.1

На рентгенограмме Cu/C образца A1 наблюдается пик в области углов 2 тета  $43.2^\circ$ , который соответствует отражению (111) меди (рисунок 5.1). С учетом литературных данных [136] нельзя исключить, что материал AG1 содержит рентгеноаморфный (не проявляющийся на рентгенограмме) оксид(ы) меди. Согласно результатам исследования В. Прядченко с сотр. [136], в Cu@Pt/C катализаторах, полученных последовательным осаждением меди и платины, методом EXAFS была идентифицирована значительная доля связей Cu-O, несмотря на отсутствие пиков соответствующих фазам оксидов меди, что может свидетельствовать о присутствии в материалах рентгеноаморфных оксидов меди. Применение формулы Шеррера для расчета среднего размера кристаллитов в полученных материалах было бы не вполне корректно, поскольку невозможно разделить эффекты влияния размера НЧ и неравномерности распределения атомов меди и платины на величину уширения пиков, в первую очередь, в наночастицах AG2 – AG4.

По мере увеличения содержания платины в образцах AG2 – AG4 наблюдается закономерное смещение пика (111) в область меньших значений 2



тета (рисунок 5.1), обусловленное формированием биметаллических систем с повышающейся (от AG2 к AG4) концентрацией платины (таблица 5.1).

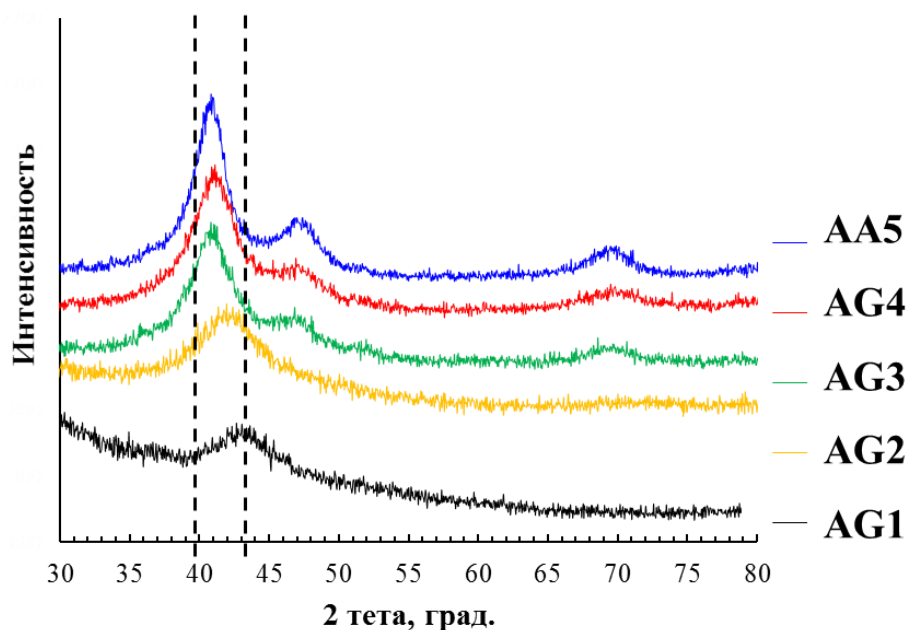


Рисунок 5.1 Рентгенограммы PtCu/C материалов

На фотографиях образцов AG3, AG4, AG5 полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 5.2), наблюдается некоторое количество НЧ небольших (3-4 нм) размеров, а также ограниченное число крупных (15-20 нм) агрегатов. Определение наличия платиновой оболочки по областям разного контраста на микрофотографиях наночастиц не всегда возможно, особенно для частиц малого размера [131, 132]. Тем более сложно ожидать идентификацию подобной архитектуры в случае формирования наночастиц с градиентной структурой, в которых концентрация платины от ядра к поверхности частиц должна нарастать более равномерно, чем в НЧ со структурой «оболочка-ядро». Однако, некоторое количество НЧ со структурой «оболочка-ядро», различимых по контрасту внешней и внутренней частей соответствующих изображений, зафиксировано только для материала AG4, характеризующегося наибольшей концентрацией платины, – конечного продукта в цепочке получения градиентных НЧ (рисунок 5.2 г-е).

Средний размер НЧ по результатам ПЭМ хорошо коррелирует с рентгенографическими данными (таблица 5.1). При этом средний размер НЧ в образце AG4 несколько больше, чем в AG3, что и следовало ожидать в случае роста ранее сформированных наночастиц (AG3) в результате доосаждения платины на стадии получения AG4.

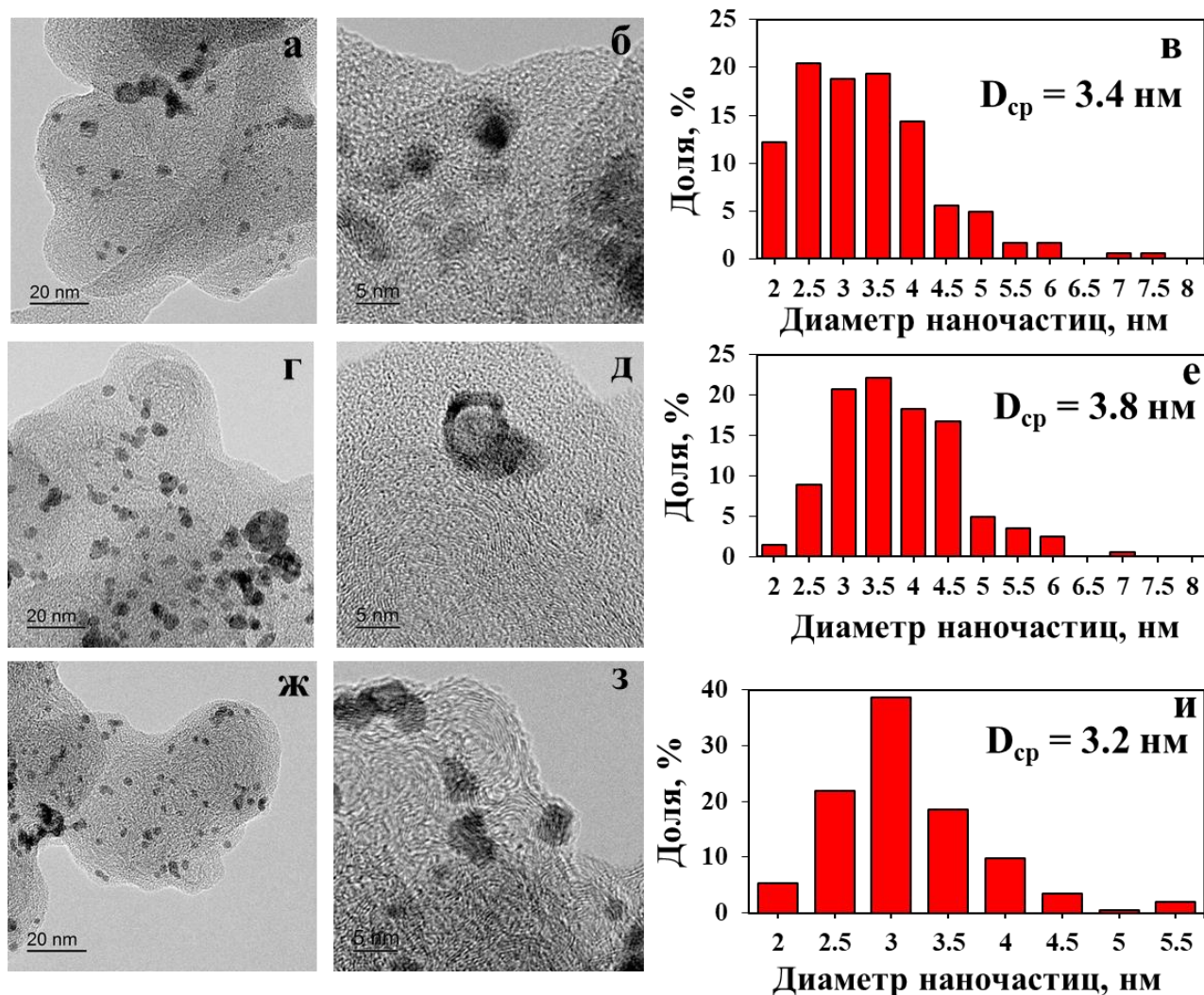


Рисунок 5.2 – Фотографии поверхности PtCu/C материалов полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и гистограммы распределения частиц по размеру: AG3 (а-в), AG4 (г-е), AA5 (ж-и)

Учитывая многостадийную методику получения «градиентного» катализатора AG4, а также наличие в этом материале наночастиц, существенно различающихся по размеру (рисунок 5 г-е), можно предположить, что часть

платины на каждой последующей стадии синтеза расходуется не только на дальнейший рост ранее образовавшихся НЧ, но и на формирование наночастиц собственной фазы. В этом случае только часть платины осаждается на поверхность уже имеющихся в исходном материале наночастиц, обогащенных медью. В условиях преобладания такого механизма фазообразования, на каждой из последовательных стадий синтеза должно происходить формирование металлических наночастиц, состав которых соответствовал бы составу смеси прекурсоров.

Результаты элементного картирования фрагментов поверхности материалов AG3 (рисунок 5.3 а-г) и AG4 (рисунок 5.3 д-з) подтверждают преимущественную локализацию атомов платины в местах расположения медьсодержащих НЧ. По-видимому, энергия активации дальнейшего роста ранее образовавшихся металлических НЧ значительно меньше, чем энергия активации формирования новых зародышей на активных центрах углеродного носителя. Поэтому рост «старых» НЧ преобладает над формированием новых. В то же время небольшая часть прекурсоров, по-видимому, все-таки расходуется на формирование новых НЧ, состав которых обогащен платиной. Поэтому в материале AG3 присутствуют обогащенные платиной малоразмерные (~3 нм) НЧ (рисунок 5.3 з, участок отмечен желтым овалом) формирование которых не связано с наличием богатых медью наночастиц-предшественников (рисунок 5.3 е).

Отметим, что в катализаторе AA5, полученном при совместном восстановлении прекурсоров, карты распределения платины и меди по поверхности носителя также хорошо соответствуют друг другу (рисунок 5.4 б, г). Это означает, что атомы обоих металлов входят в состав одних и тех же наночастиц (рисунок 5.4, а).

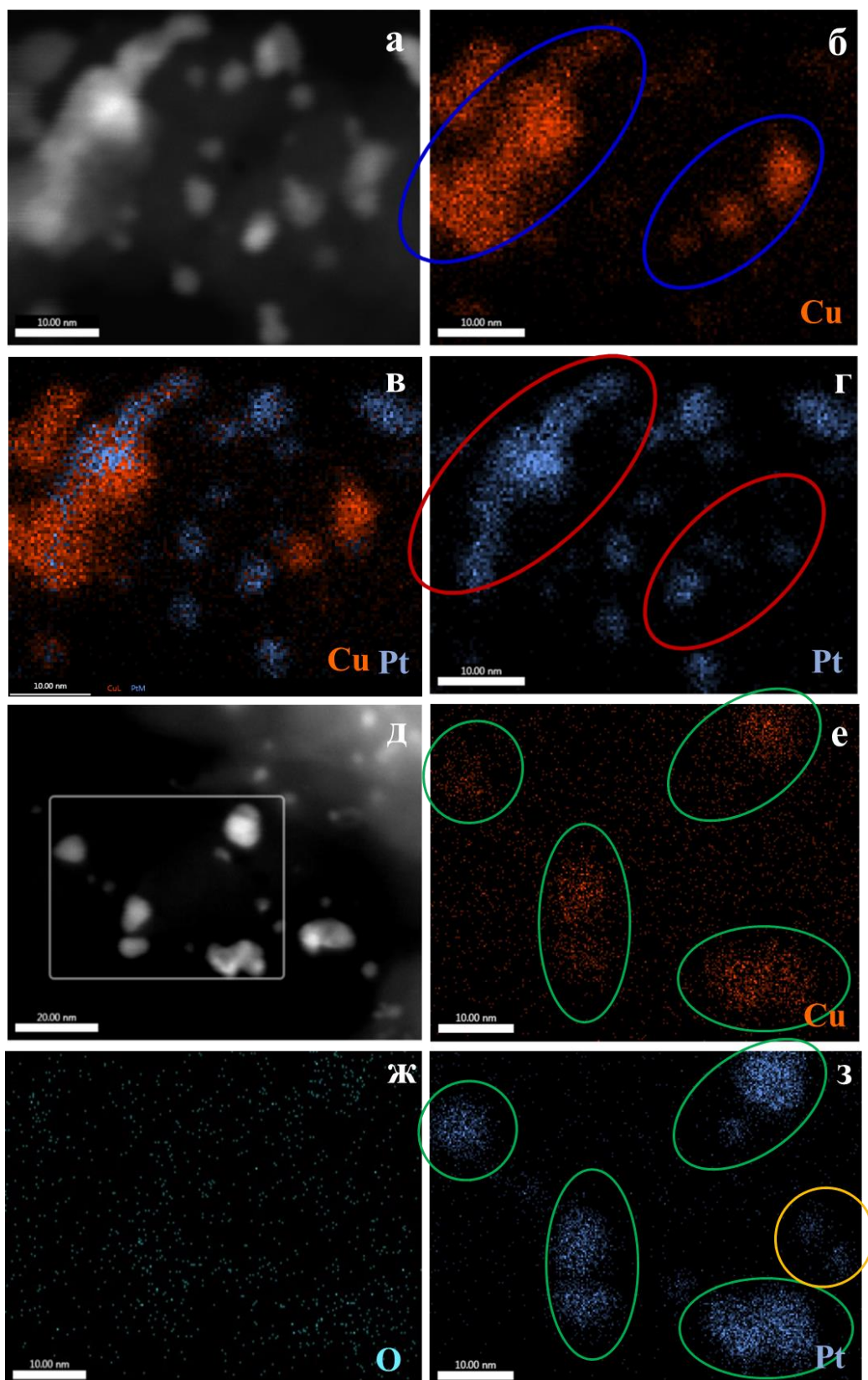


Рисунок 5.3 – Элементное картирование фрагментов поверхности PtCu/C образцов: AG3 (пред-градиент - Pt<sub>0.5</sub>Cu) (а-г), AG4 (градиент - Pt<sub>0.8</sub>Cu) (д-з)



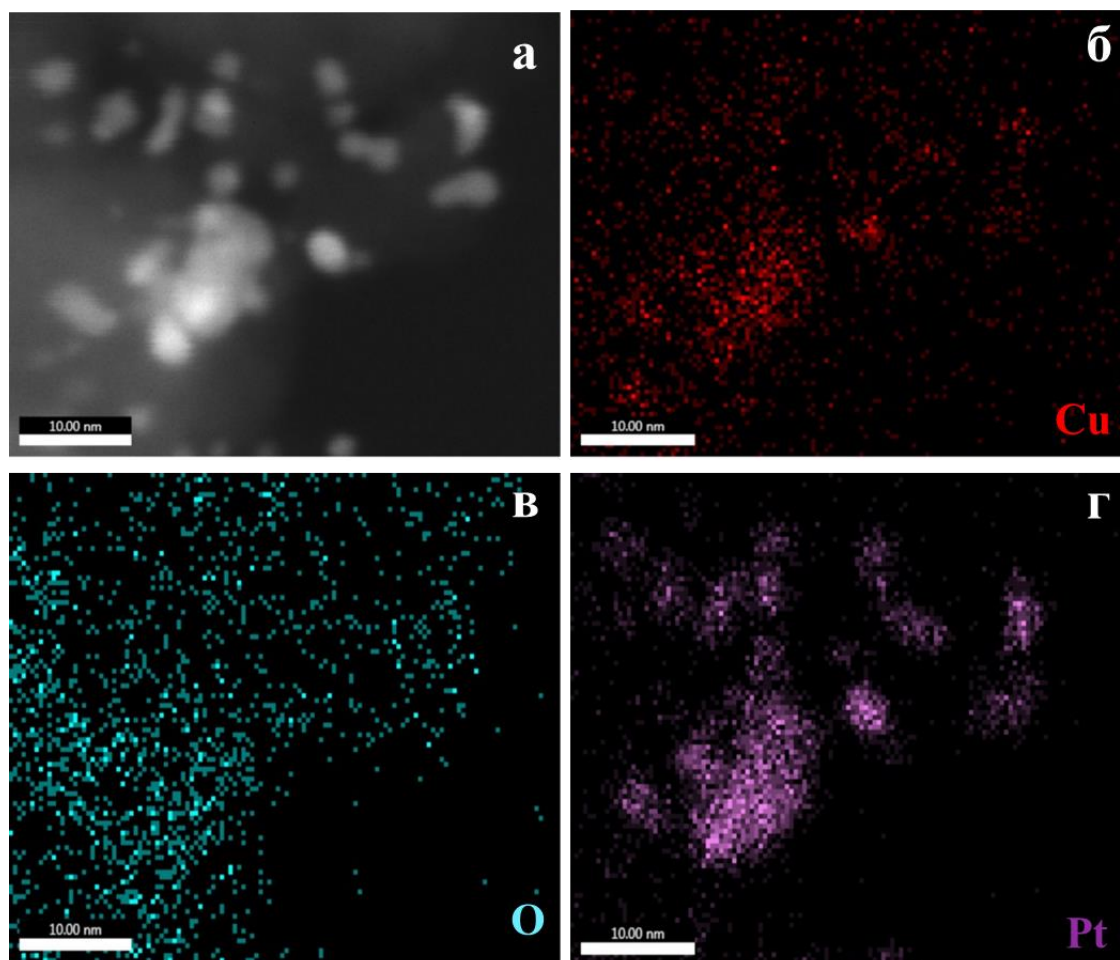


Рисунок 5.4 – Элементное картирование фрагментов поверхности PtCu/C образца AA5 (сплав - Pt<sub>1,0</sub>Cu) (а-г)

Важно, что во всех исследованных материалах атомы кислорода не локализованы преимущественно на наночастицах или вокруг них, а распределены по поверхности носителя достаточно равномерно (рисунок 5.3 ж, рисунок 5.4 в). Мы полагаем, что это связано с наличием различных кислородсодержащих групп на поверхности углерода.

Таким образом, как при последовательном восстановлении порций прекурсоров (образцы AG3 и AG4), так и в условиях совместного восстановления меди и платины (образец AA5) на поверхности углеродного носителя преимущественно формируются биметаллические PtCu наночастицы. В материалах AG3 и AG4 также присутствует небольшая доля наночастиц малого

размера, обогащенных платиной. К сожалению, метод EDX является полуколичественным и не позволяет достоверно определить соотношение металлов в наночастицах, также, как и на нанометровых участках поверхности катализаторов.

### 5.3 Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов

Циклические вольтамперограммы образцов AG4 и AA5, зарегистрированные в ходе стандартизации электродов (рисунок 5.5), на поздних циклах имеют вид, характерный для наночастиц платины или ее сплавов, нанесенных на поверхность углеродного носителя – Vulcan XC-72 [15, 68]. На стадии стандартизации пики анодного растворения меди характерны для образца Cu/C (AG1) (рисунок 5.5 а).

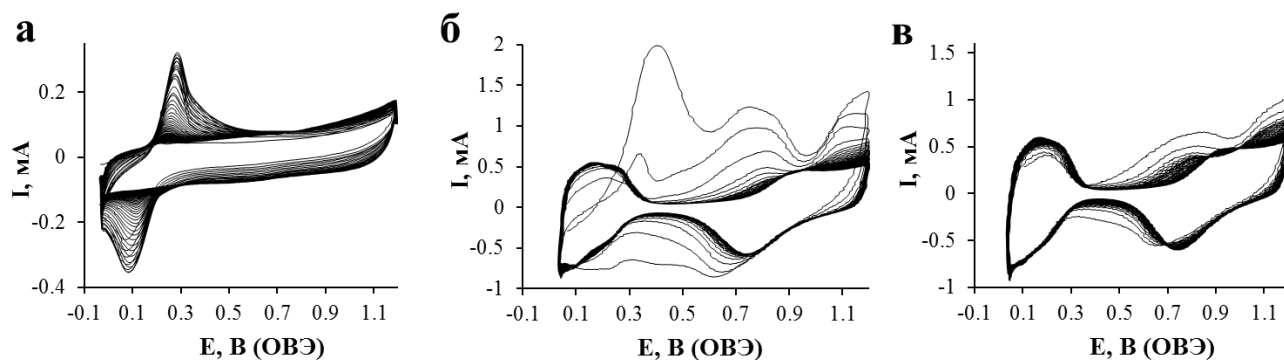


Рисунок 5.5 – Циклические вольтамперограммы металлуглеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования: AG1 (Cu ядра) (а); AG4 (б); AA5 (в). Скорость развертки потенциала - 200 мВ/с, 0.1М раствор  $\text{HClO}_4$ , насыщенный Ar, 100 циклов

Селективное растворение меди из твердого раствора на основе платины, обуславливающее наличие сглаженных максимумов анодного тока при потенциалах около 0.80 В [133], зафиксировано для всех исследованных PtCu/C материалов в течение первых 10-15 циклов (рисунок 5.5, б, в). В процессе предобработки на образцах AG4 и AA5 происходят процессы селективного растворения меди, приводящие к формированию стабильной поверхности наночастиц, обогащенной атомами платины. После стабилизации состава и

состояния поверхности вид ЦВА практически перестает изменяться (рисунок 5.5, б, в).

Анализ состава металлической компоненты материалов AG4 и AA5 после завершения предобработки электродов подтвердил снижение содержания в них меди (таблица 5.2). В то же время, количество меди, растворившееся из катализатора AG4 оказалось значительно меньше, чем из образца AA5, вследствие чего состав этого материала после стандартизации соответствует формуле  $Pt_{1.5}Cu$  (таблица 5.2). Таким образом, последовательное формирование обогащенных платиной слоев в процессе синтеза градиентных платиномедных наночастиц существенно повышает их (наночастиц) устойчивость к процессам селективного анодного растворения меди. Учитывая сходство характеристик ЦВА, регистрируемых в процессе стандартизации катализаторов AG4 и AA5 (рисунок 5.5 б,в), и существенное различие составов этих материалов после стандартизации (таблица 5.2), можно предположить, что в состоянии «как получено» катализатор AA5 содержит заметную долю меди в виде аморфизированных оксидов [136]. В процессе стандартизации поверхности электрода такие оксиды могут растворяться вследствие химического взаимодействия с кислотой, содержащейся в электролите. Это должно приводить к существенному снижению содержания меди в катализаторе, не оказывая непосредственного влияния на параметры ЦВА, что и наблюдается в эксперименте.

Исследуемые PtCu/C материалы на основе градиентных наночастиц демонстрируют высокую электрохимически активную площадь поверхности, значительно превышающую (AG3) или близкую (AG4) к ЭХАП коммерческих Pt/C катализаторов (таблица 5.2). Аномально высокие значения ЭХАП и удельных токов (мА/г(Pt)) в водородной и кислородной областях ЦВА, характерные для образца А3 (рисунок 5.6 а), обусловлены низким содержанием платины (таблица 5.2), атомы которой преимущественно локализованы в поверхностных слоях биметаллических наночастиц.

Таблица 5.2 – Изменение состава металлической компоненты и электрохимические характеристики исследуемых PtCu/C катализаторов

Образец	Состав металлической компоненты			ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)		Стабильность, %
	Исходный	После ЭХАП и РВК циклов	После стресс-теста 5000 циклов	H <sub>ads/des</sub>	CO <sub>des</sub>	
AG4	Pt <sub>0.8</sub> Cu	Pt <sub>1.5</sub> Cu	Pt <sub>1.7</sub> Cu	104	86	82
AA5	Pt <sub>1.0</sub> Cu	Pt <sub>2.1</sub> Cu	Pt <sub>2.5</sub> Cu	75	68	64
Е-ТЕК	Pt	Pt	Pt	87	97	73

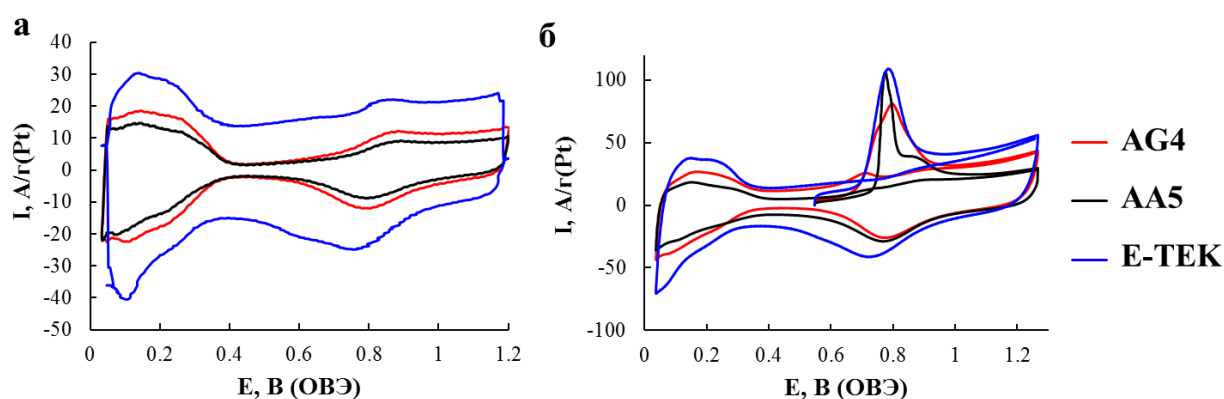


Рисунок 5.6 – Циклические вольтамперограммы стандартизированных PtCu/C и Pt/C электрокатализаторов. Электролит 0.1М HClO<sub>4</sub>, атмосфера Ar. Скорость развертки 20мВ/с (а). Циклические вольтамперограммы десорбции СО (б)

Отметим, что для материалов, содержащих биметаллические наночастицы, определение площади активной поверхности по электрохимической адсорбции/десорбции атомарного водорода может быть неточным из-за так называемого спилловер-эффекта – «стекания» атомов водорода на поверхность носителя, а также из-за влияния на адсорбцию атомов d-металла, выходящих на поверхность НЧ [30, 31]. Для проверки корректности значений ЭХАП, рассчитанных по электрохимической десорбции водорода, аналогичное



определение было проведено также и по электрохимической десорбции СО [137, 138] (рисунок 5.5 б).

Расчет значений ЭХАП, проведенный двумя методами (по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию водорода (рисунок 5.6 а), и на окисление монослоя хемосорбированного СО (рисунок 5.6 б), дали близкие (в пределах  $\pm 10\%$ ) значения для всех исследуемых катализаторов.

Отметим, что для образца АА5 характерно наличие двух пиков окисления СО – узкого/высокого (0.78 В) и широкого/пологого (0.86 В) (рисунок 5.6 б). С учетом данных [138, 139] наличие двух пиков окисления может быть связано как с неоднородным размерным распределением наночастиц, так и с различием состава поверхности разных наночастиц.

Сравнение относительной стабильности катализаторов в ходе длительного циклирования позволяет считать наиболее устойчивым образец АГ4, демонстрирующий высокие значения ЭХАП как до начала ( $92 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ), так и после завершения ( $76 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) стресс-теста (таблица 5.2, рисунок 5.7). На рисунке 5.7 представлены циклические вольтамперограммы снятые в ходе стресс-теста образца АГ4 через каждые 500 циклов. Изменение параметров ЦВА в данном случае происходит за счет незначительного снижения абсолютных значений токов в водородной и кислородной областях.

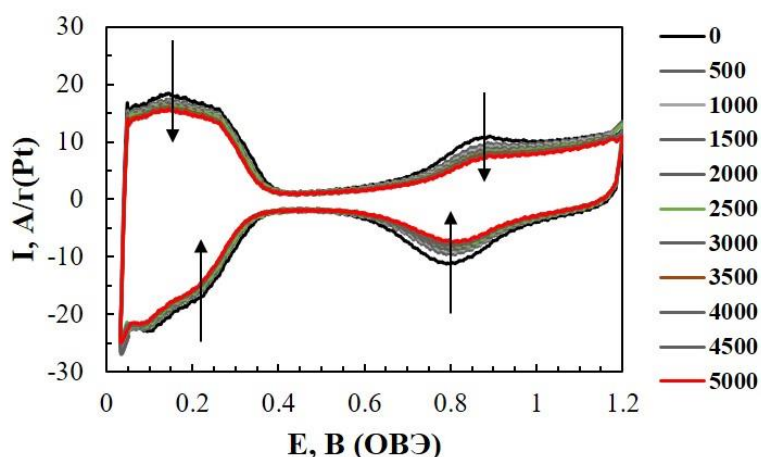


Рисунок 5.7 – Циклические вольтамперограммы зарегистрированные в процессе многократного циклирования образца АГ4 в 0.1М НСlO<sub>4</sub>, атмосфера Аг

Значительно ниже стабильность образца AA5 (ЭХАП уменьшилась от 73 до 47  $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) и коммерческого Pt/C катализатора E-ТЕК (ЭХАП уменьшилась от 86 до 65  $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) (рисунок 5.8 а). При рассмотрении зависимости относительной стабильности от номера цикла (рисунок 5.8 б) можно отметить, что PtCu/C материалы AG4 и AA5 за первые 500 циклов деградируют в большей степени, чем коммерческий образец, однако в ходе всего стресс-теста E-ТЕК демонстрирует наименьшую стабильность среди всех образцов.

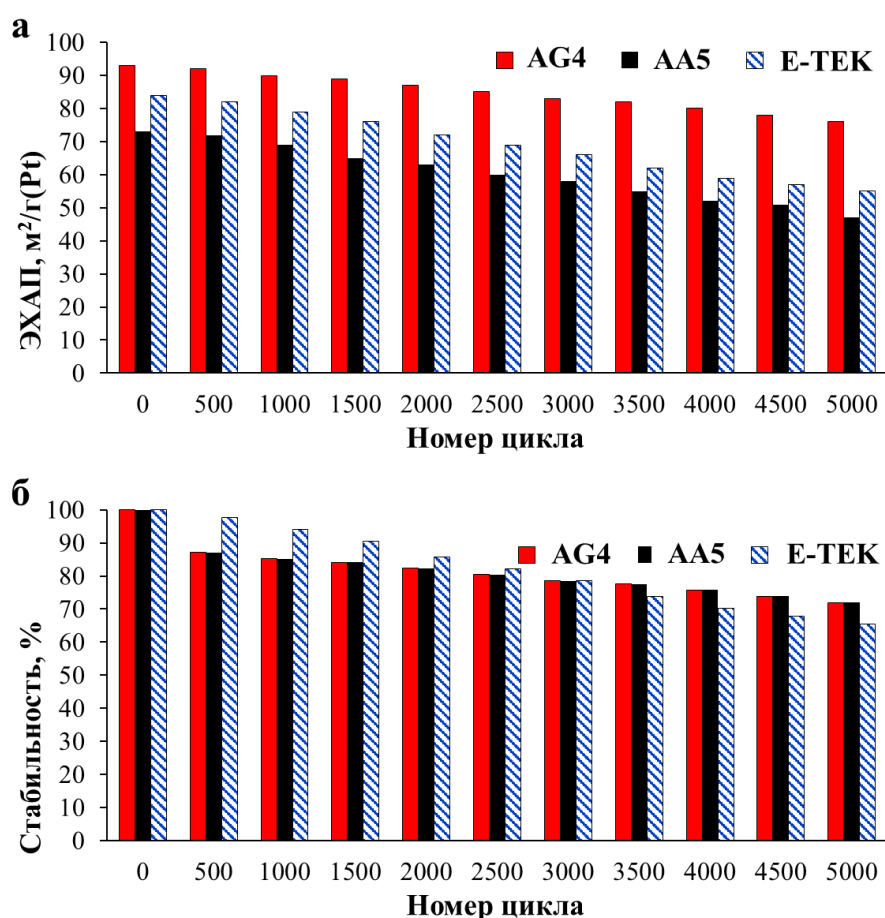


Рисунок 5.8 – Изменение ЭХАП в ходе длительного циклирования (а).

Зависимость относительной стабильности от номера цикла в ходе длительного циклирования (5000 циклов) (б)

Необходимо отметить, что после длительного циклирования (5000 циклов) в образце AG4 сохраняется значительное количество меди (состав  $\text{Pt}_{1.7}\text{Cu}$ ), заметно превышающее таковое для катализатора AA5, содержащего наночастицы твердого

раствора ( $Pt_{2.5}Cu$ ) и близкого по исходному составу (таблица 5.2). Это еще раз подтверждает тот факт, что платиновая оболочка, формирующаяся на градиентных наночастицах, более эффективно защищает неблагородный металл от растворения, по сравнению с вторичной оболочкой платины, формирующейся на НЧ PtCu сплава (образец AA5) в процессе селективного растворения меди.

Активность катализаторов в РВК изучали, регистрируя вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала на ВДЭ. На рисунке 5.9а представлены нормализованные (см. раздел 2.6.4) вольтамперограммы. Зависимость силы тока при потенциале 0.90 В от скорости вращения анализировали в координатах Коутецкого-Левича (рисунок 5.9б). Все исследованные PtCu/C материалы характеризуются более высокими значениями потенциалов полуволны по сравнению с Pt/C катализаторами (таблица 5.3). Кинетический ток ( $A/\Gamma(Pt)$ ) реакции электровосстановления кислорода растет в ряду E-ТЕК < AA5 < AG4. При сравнении кинетических токов, отнесенных к ЭХАП катализаторов ( $A/m^2(Pt)$ ), PtCu/C образцы также продемонстрировали более высокую удельную активность по сравнению с коммерческими Pt/C материалами (таблица 5.3).

Ранее уже было отмечено, что легирование платины d-металлами так же, как и формирование биметаллических наночастиц с архитектурой «Pt-оболочка - М-ядро», может позитивно влиять на активность катализаторов в РВК [8, 72, 80]. По-видимому, высокая активность образца AG4 связана с преимущественной локализацией платины в поверхностных слоях биметаллических наночастиц (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Параметры, характеризующие активность материалов в РВК при  $E = 0.90$  В (ОВЭ)

Образец	$E_{1/2}$ , В	$I_k$ , мА	$I_{\text{масс}}$ , А/Г (Pt)	$I_{\text{уд}}$ , А/м <sup>2</sup> (Pt)	число e
AG4	0.93	1.72	218	2.10	3.7
AA5	0.91	1.43	167	2.23	4.1
E-ТЕК	0.90	0.77	118	1.32	3.9

Для всех исследуемых образцов РВК протекает по характерному для платины четырехэлектронному механизму (число электронов  $n \approx 4$ ) (таблица 5.3).

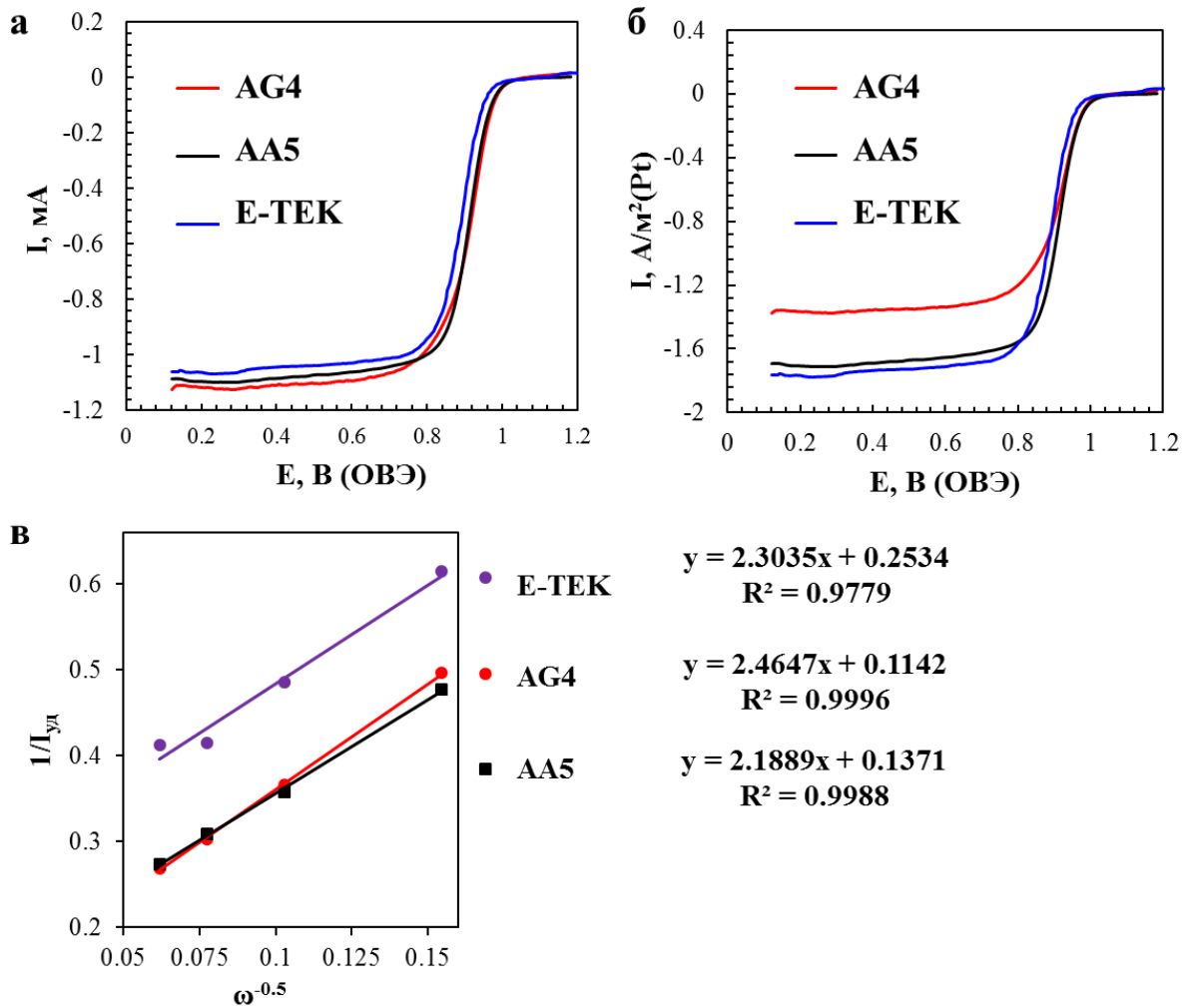


Рисунок 5.9 – Линейные вольтамперограммы РВК. Скорость вращения диска - 1600 об/мин (а, б). Зависимости  $1/I_{уд}$  от  $1/\omega^{0.5}$  при потенциале 0.9 В (в). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор  $HClO_4$  насыщенный  $O_2$  при атмосферном давлении.

Поведение полученных PtCu/C материалов было изучено также и в реакции окисления метанола (РОМ) (рисунок 5.10). В ходе развертки потенциала в прямом и обратном направлениях на обеих ветвях ЦВА в области потенциалов  $E = 0.5 - 1.1$  В регистрируются максимумы тока, обусловленные реакцией электроокисления метанола (рисунок 5.10). Наблюдаемое различие положения, формы и интенсивности максимумов прямого и обратного хода обусловлено разным

состоянием поверхности платиносодержащих частиц (разной предысторией электрода): при прямом ходе развертки окисление метанола начинается на неокисленной поверхности платины, в то время как при обратном ходе развертки окислению метанола предшествует электровосстановление кислородсодержащих частиц на запассивированной поверхности платины, обладающей низкой активностью в РОМ.

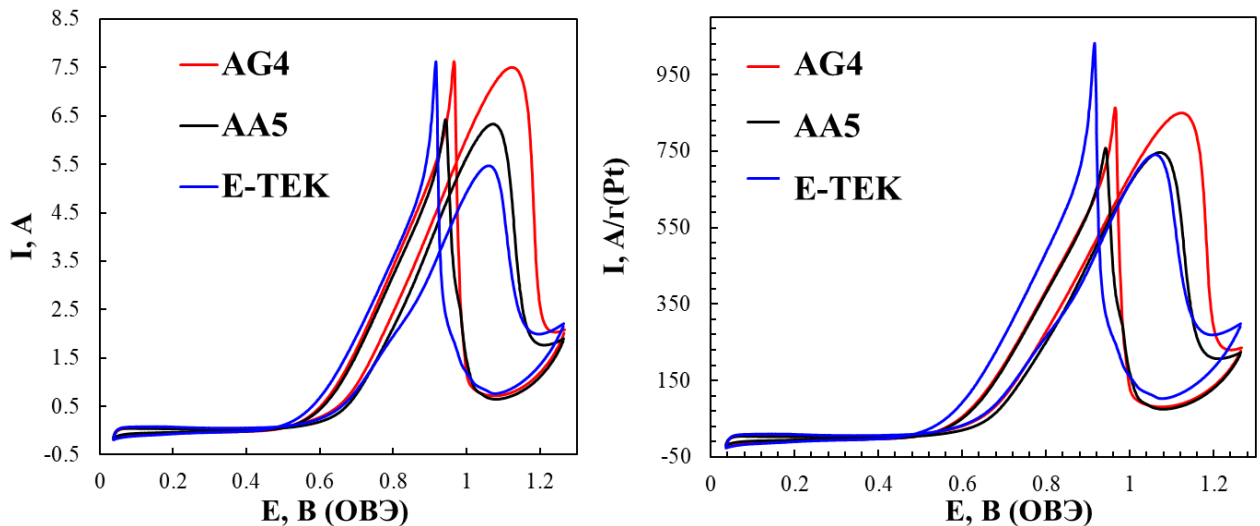


Рисунок 5.10 –Циклические вольтамперограммы реакции электроокисления метанола в координатах ток – потенциал (а). Циклические вольтамперограммы реакции электроокисления метанола в координатах удельный ток – потенциал (б). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - раствор 0.1М  $\text{HClO}_4$  и 0.5М  $\text{CH}_3\text{OH}$ , насыщенный Ag при атмосферном давлении

По абсолютным значениям силы тока и количества электричества, затраченного на РОМ при прямом ходе развертки потенциала, активность изученных электрокатализаторов растет в ряду:  $\text{E-TEK} \approx \text{AA5} < \text{AG4}$  (рисунок 5.10 а). По величине масс-активности более высокие значения демонстрирует образец AG4 в прямом ходе развертки потенциала, а AA5 и E-TEK близкие характеристики:  $\text{AA5} \approx \text{E-TEK} < \text{AG4}$  (рисунок 5.10 б).

*Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы PtCu/C электрокатализаторы, содержащие биметаллические наночастицы, характеризующиеся неоднородным распределением компонентов, а именно –*

увеличением концентрации платины в направлении от ядра к поверхности наночастиц. Для получения наночастиц с такой архитектурой восстановление прекурсоров меди и платины в ходе синтеза PtCu/C проводили в четыре последовательных стадии, увеличивая на каждом шаге концентрацию Pt (IV) в маточном растворе прекурсоров. В результате содержание платины в наночастицах закономерно росло на каждой стадии синтеза при переходе от AG1 к AG4:  $\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.2}\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.5}\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.8}\text{Cu}$  при одновременном увеличении массовой доли металлической компоненты в катализаторах от 11 до 29% масс. и увеличении среднего размера кристаллитов примерно от 1.2 до 2.3 нм.

Структурные характеристики и электрохимическое поведение конечного продукта синтеза - электрокатализатора AG4, содержащего градиентные наночастицы, и катализатора AG3, полученного на предшествующей (3й) стадии синтеза, сравнивали с поведением PtCu/C катализатора (образец AA5) близкого к AG4 состава, содержащего платиномедные НЧ твердого раствора, а также с поведением коммерческого Pt/C катализатора. ЭХАП градиентного катализатора AG4 оказалась примерно такой же, как у коммерческих Pt/C образцов сравнения, и выше, чем у образца AA5, содержащего наночастицы твердого раствора. Градиентный катализатор AG3 продемонстрировал еще более высокое значение ЭХАП.

Установлено, что уже в процессе стандартизирующего циклирования все PtCu/C катализаторы теряют значительное количество меди. При этом селективное растворение меди из градиентного катализатора AG4 происходит в меньшей степени, чем из близкого по составу «твердорастворного» катализатора AA5. Еще более существенное различие в стабильности состава биметаллических НЧ обнаружено по результатам стресс-теста (5000 тысяч циклов развертки потенциала), после проведения которого состав катализатора AG4 изменился от  $\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}$  до  $\text{Pt}_{1.7}\text{Cu}$ , в то время как состав AA5 – от  $\text{Pt}_{1.0}\text{Cu}$  до  $\text{Pt}_{2.5}\text{Cu}$ . Очевидно, что причиной установленных различий является высокая концентрация платины в поверхностных слоях НЧ градиентного катализатора

*AG4 в состоянии «как получено», обуславливающая быстрое формирование защитной платиновой оболочки в процессе селективного растворения меди. Обогащенный платиной поверхностный слой наночастиц, формирующийся в процессе селективного растворения меди из наночастиц сплава (катализатор AA5), не обладает столь эффективными защитными свойствами по отношению к атомам меди, диффундирующим из глубины наночастиц к их поверхности. Отметим, что особенности архитектуры градиентных биметаллических наночастиц обуславливают более высокую стабильность электрокатализатора AG4 в стресс-тесте по сравнению не только с биметаллическим катализатором на основе НЧ сплава (AA5), но и с коммерческим платиноуглеродным катализатором E-TEK 20.*

*Электрокатализатор AG4 с градиентной архитектурой платиномедных НЧ продемонстрировал также и более высокую удельную и/или масс активность в РВК и РОМ по сравнению «твердорастворным» аналогом AA5 и коммерческим Pt/C катализатором E-TEK 20.*

*Следует отметить, что, говоря о градиентной структуре платиномедных наночастиц, мы не можем привести прямые доказательства такой структуры, получение которых для малоразмерных наночастиц (2-5 нм) весьма затруднено в рамках современных методов исследования. Речь идет о совокупности факторов, подтверждающих позитивные особенности электрохимического поведения соответствующих материалов (AG3 и AG4), а также о методике многостадийного формирования наночастиц, обуславливающей высокую вероятность роста концентрации платины в направлении от центра к поверхности наночастиц.*

*На наш взгляд, методика синтеза, апробированная при получении PtCu/C материалов на основе градиентных наночастиц, может быть распространена на другие платинометаллические катализаторы. Учитывая возможности управления составом наночастиц, формируемых на каждой стадии многостадийного синтеза, а также высокие функциональные характеристики*

*«градиентного» электрокатализатора, исследование подобных материалов представляет существенный интерес для получения систем, перспективных для использования в водородо-воздушных и метанольных ТЭ.*

#### **5.4 О связи активности и стабильности нанесенных платиносодержащих катализаторов с их составом и структурой**

При обсуждении экспериментальных данных неоднократно отмечалось, что 1) стабильность и активность катализаторов РВК зачастую противоположным образом зависят от их структурных характеристик (в частности, от размера НЧ); 2) существует проблема выбора катализаторов, которые сочетали бы активность и долговечность (стабильность) на оптимальном для потребителя уровне.

В ходе выполнения диссертационной работы был получен ряд катализаторов, характеризующихся высокой активностью в РВК и/или стабильностью. В настоящем разделе описаны результаты исследований, связанных с поиском корреляций между значениями активности и стабильности наборов Pt/C и PtCu/C материалов, ранее описанных в работе.

Основной задачей данной части исследования является определение критериев выбора катализаторов с оптимальным сочетанием активности и стабильности, а также оценка возможности получения материалов, которые значительно превышают доступные аналоги по соотношению этих важных функциональных характеристик.

Для изучения связи активности и стабильности были использованы значения каталитической активности ( $I_{\text{масс}}$ , А/г(Pt)) и относительный показатель стабильности в ходе стресс-теста ( $\text{ЭХАП}_{5000}/\text{ЭХАП}_0$ , %) ряда Pt/C (Ф, Ф<sub>CO</sub>, Ф<sub>Ar</sub>, E-TEK, HiSPEC 3000) и PtCu/C материалов (А, В, AG4, AA5), изученных ранее.

В ходе исследования оказалось, что маркеры всех платиноуглеродных материалов (как полученных нами, так и коммерческих аналогов) лежат в одной области диаграммы «относительная стабильность – масс-активность» (рисунок 5.11). Для материалов с более высокой активностью характерна меньшая



относительная стабильность (рисунок 5.11). Из всех Pt/C катализаторов можно выделить образец Ф, характеризующийся высокой стабильностью, и образец Ф<sub>СО</sub>, демонстрирующий повышенную активность. Снижение стабильности в образце, полученном в атмосфере СО обсуждалась ранее, и видимо связано, с малым размером наночастиц. Образец Ф<sub>Ar</sub> демонстрирует сочетание средних значений относительной стабильности и активности. В эту же область диаграммы (левая нижняя часть) (рисунок 5.11) попал и маркер PtCu/C катализатора AA5, содержащего биметаллические наночастицы со структурой сплава.

Таблица 17 – Электрохимические характеристики Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов

Образец	ЭХАП <sub>5000</sub> , м <sup>2</sup> /г(Pt)	ЭХАП <sub>0</sub> , м <sup>2</sup> /г(Pt)	ЭХАП <sub>5000</sub> / ЭХАП <sub>0</sub> , %	I <sub>масс</sub> , А/г(Pt)
Ф	83	97	86	113
Ф <sub>СО</sub>	68	139	49	147
Ф <sub>Ar</sub>	70	94	74	135
HiSPEC 3000	61	100	61	116
Е-ТЕК	65	84	77	103
А	66	100	66	243
В	56	63	89	162
AG4	85	104	82	218
AA5	48	75	64	167

В наиболее «интересную» область диаграммы (рисунок 5.11) – в правый верхний угол, попали маркеры трех PtCu/C образцов, характеризующихся близким составом металлической компоненты (Pt<sub>0.8</sub>Cu/C, ω(Pt) = 15-20%).

Наибольшую стабильность при относительно невысоком значении показателя масс-активности демонстрирует образец В, характеризующийся наличием наночастиц со структурой «оболочка-ядро» и полученный двухстадийным способом синтеза. Этот катализатор был отмечен ранее, как высокостабильный образец. Данный материал характеризуется наличием

относительно крупных биметаллических частиц и агломератов, следствием чего является невысокая электрохимически активная площадь поверхности.

Два других платиномедных катализатора (рисунок 5.11, маркеры 2, 3) - это материалы, содержащие биметаллические наночастицы сложной архитектуры (с обогащенной платиной оболочкой). При этом, образец А (маркер 1) характеризуется повышенной стабильностью, тогда как образец AG4 (маркер 2) - повышенной масс-активностью.

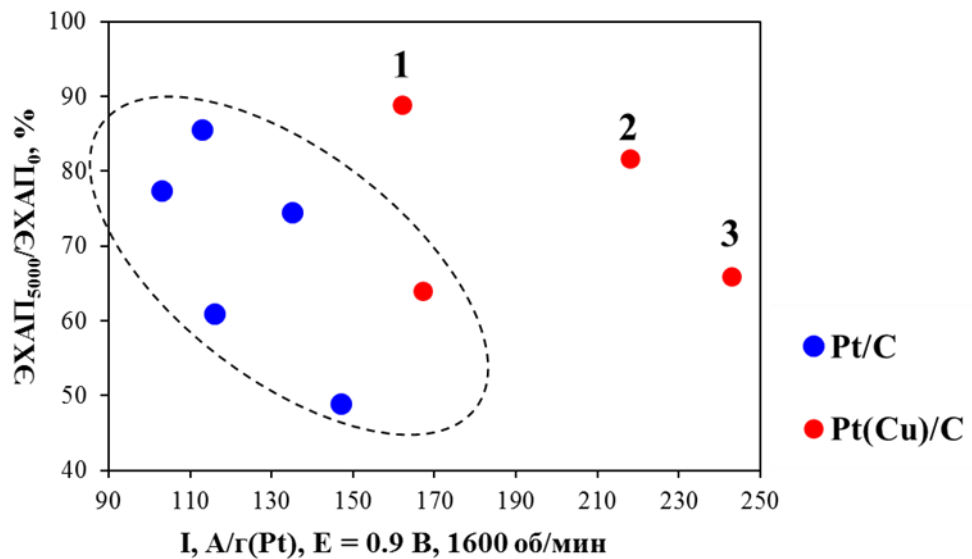


Рисунок 5.11 – Графическое отображение взаимосвязи между масс-активностью электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода при  $E=0.90$  и их стабильностью в процессе вольтамперометрического циклирования (5000 циклов, диапазон потенциалов  $0.6 - 1.0$  В (ОВЭ)). 1. Образец В ( $Pt_{0.8}Cu/C$ ); 2. Образец AG4 ( $Pt_{0.8}Cu/C$ ); 3. Образец А ( $Pt_{0.8}Cu/C$ )

Таким образом, сравнительно толстая платиновая оболочка обеспечивает высокую стабильность электрокатализатора В, а позитивное влияние медного ядра на поверхностный слой Pt в тонкой оболочке платиномедных наночастиц электрокатализаторов AG4 и А, по-видимому, обуславливает его аномально высокую масс-активность в РВК.

Проведенный поиск корреляций между стабильностью платиносодержащих электрокатализаторов и их активностью в РВК оказался важной частью более

обширного исследования. Проведенный нами анализ связи активности и стабильности с составом/структурой наночастиц показал, что:

- электрокатализаторы на основе биметаллических платиномедных наночастиц с неоднородным распределением компонентов демонстрируют сочетание более высоких стабильности и масс-активности по сравнению с Pt/C материалами;

- сравнительно толстая платиновая оболочка обеспечивает высокую стабильность платино-медного электрокатализатора В;

- оптимальным сочетанием значений активности в РВК и стабильности характеризуются материалы, содержащие наночастицы со структурой «Cu-ядро - Pt-оболочка» и «градиент»;

- позитивное влияние медного ядра на поверхностный слой платины в тонкой оболочке PtCu наночастиц электрокатализатора А, по-видимому, обуславливает его аномально высокую масс-активность в РВК;

- наиболее перспективными катализаторами для дальнейших исследований в МЭБе ТЭ могут быть постобработанные PtCu/C материалы, полученные комбинированным способом и способом последовательного (многостадийного) формирования наночастиц с обогащенной платиной поверхностью.

Противоположный характер зависимости стабильности и масс-активности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов от их микроструктуры (морфологии), может обуславливать наличие сильной линейной отрицательной корреляции между этими параметрами для Pt/C и некоторых Pt-M/C электрокатализаторов. При этом системы на основе биметаллических, в данном случае - платиномедных наночастиц с архитектурой медное ядро – платиновая оболочка, могут демонстрировать сочетание более высоких значений масс-активности и стабильности по сравнению с Pt/C электрокатализаторами с аналогичной загрузкой платины.

Подход, связанный с определением для каждого электрокатализатора области расположения маркера на корреляционной диаграмме «масс-активность –

стабильность», на наш взгляд, может быть использован для первичного отбора образцов, сочетающих высокие значения активности и стабильности. В то же время, при выборе перспективных катализаторов необходимо учитывать не только относительное изменение площади электрохимически активной поверхности платины в процессе ускоренного стресс-теста, но и её абсолютные значения.

В заключение отметим, что изложенные в настоящем разделе результаты были получены при использовании конкретной экспресс-методики оценки стабильности электрокатализаторов, а сами электрокатализаторы представляли собой платиновые или платиномедные наночастицы, нанесенные на поверхность частиц одного и того же углеродного носителя – Vulcan XC-72, имеющие близкое содержание благородного металла и соотношение Pt:Cu. Это оставляет открытым вопрос о возможном выявлении подобной корреляции при оценке функциональных характеристик широкого круга электрокатализаторов, полученных на других носителях или с использованием других режимов циклирования потенциала.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило разработать новые способы жидкофазного синтеза и получить Pt/C и PtCu/C электрокатализаторы, демонстрирующие высокие стабильность и/или электрокаталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления метанола, превышающие таковые у коммерческих образцов Pt/C (для некоторых из полученных материалов). В основе разработанных способов синтеза лежит управление структурными характеристиками металлуглеродных нанокомпозитов на разных уровнях их иерархической организации.

Применение оксида углерода II в качестве ПАВ при синтезе Pt/C катализаторов позволило уменьшить размер формирующихся НЧ платины и, как следствие, увеличить площадь электрохимически активной поверхности платины. Установлен механизм влияния молекул CO на процессы нуклеации/роста наночастиц платины.

Проведено подробное и доказательное изучение структуры синтезированных Pt/C материалов, исследовано их электрохимическое поведение, включающее определение стабильности и активности в РВК. Подтвержден 4х-электронный механизм электровосстановления кислорода.

Показано, что введение молекул CO в реакционную среду в разные моменты времени может быть использовано для управления размером формирующихся наночастиц платины. При проведении синтеза в муравьиной кислоте установлено, что нуклеация платины происходит в течение 4-5 мин, а стадия последующего роста наночастиц практически заканчивается через 11-12 мин после начала синтеза. Апробированный нами подход может быть использован для изучения кинетических закономерностей нуклеации/роста зародышей платины в различных вариантах синтеза жидкой фазе.

В результате предложен простой, универсальный и доступный способ управления структурой Pt/C катализаторов в процессе их жидкофазного синтеза, во многом определяющей их функциональные характеристики.

Получены прямые и косвенные доказательства неравномерной архитектуры биметаллических PtCu наночастиц в синтезированных нами некоторых PtCu/C материалах, свидетельствующие о преимущественной локализации атомов платины на их поверхности. Проведено сравнительное исследование особенностей селективного растворения меди из разных типов платиномедных катализаторов, показавшее более высокую стабильность наночастиц с градиентной архитектурой. Изучены особенности электрохимического поведения платиномедных катализаторов в РВК и РОМ, позволившие выделить перспективные биметаллические системы и определить ключевые аспекты взаимосвязи в ряду «методика получения – структура – свойства».

Оптимизация способа формирования платиновой оболочки в PtCu/C катализаторах позволила повысить их стабильность в РВК и активность в РОМ. Показано, что термообработка PtCu/C катализаторов может приводить к одновременному увеличению их каталитической активности в РВК и стабильности. PtCu/C катализаторы на основе наночастиц с градиентной структурой показали себя более активными в РВК и более стабильными в стресс-тесте, нежели близкий по составу катализатор на основе НЧ твердого раствора Pt-Cu и коммерческий Pt/C катализатор E-ТЕК.

Изучена взаимосвязь между активностью в РВК и стабильностью набора Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов. Предложен подход, позволяющий выделять наиболее перспективные электрокатализаторы, на основе которого выбраны материалы, сочетающие высокие значения активности и стабильности.

Дальнейшее развитие работы может быть связано с совершенствованием методик синтеза PtM/C катализаторов с пониженным содержанием платины и различной архитектурой НЧ. Для оценки перспектив коммерциализации результатов исследования начато проведение испытаний образцов Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов в мембранно-электродных блоках водородно-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы синтеза нанесенных на дисперсный углеродный носитель наноструктурных платиносодержащих материалов, на базе которых получены новые Pt/C и PtCu/C электрокатализаторы, превосходящие коммерческие аналоги по своим функциональным характеристикам. Исследованы иерархическая структура и электрохимическое поведение синтезированных катализаторов. Выявлены особенности взаимосвязи состава и структуры электрокатализаторов и содержащихся в них наночастиц с их электрохимическим поведением.

2. По результатам исследования выявлено влияние состава газовой атмосферы (воздух, аргон, оксид углерода II) на состав и микроструктуру Pt/C электрокатализаторов, образующихся при проведении жидкофазного синтеза. Установлено, что хемосорбция молекул CO на поверхности зародышей Pt затрудняет их рост, следствием чего является снижение размера НЧ и сужение дисперсии их размерного распределения в получаемых Pt/C материалах. Лучшие из полученных Pt/C электрокатализаторов превосходят коммерческие аналоги (HiSPEC 3000 и E-ТЕК 20) по масс-активности в РВК и коррозионно-морфологической стабильности в стресс-тесте. Установлено, что «эффект CO» (влияние на размер наночастиц и ЭХАП) практически не чувствителен к природе используемого восстановителя (формальдегид, этиленгликоль, муравьиная кислота) и температурным условиям синтеза (в пределах исследованных температурных диапазонов). Определена продолжительность последовательных стадий образования и роста НЧ Pt в условиях жидкофазного синтеза с использованием муравьиной кислоты.

3. Комбинированный способ синтеза, совмещающий последовательное гальваническое замещение Cu на Pt и химическое восстановление платины, позволяет получить PtCu/C катализаторы с низкой загрузкой, но высокой поверхностной концентрацией Pt, что позитивно влияет на их электрохимическое поведение в РВК, РОМ и стресс-тесте. Показано, что оптимальный режим постобработки (сочетание температуры и продолжительности термообработки) платиномедного катализатора со структурой НЧ «оболочка-ядро» может

приводить к одновременному увеличению каталитической активности в РВК и стабильности в ходе стресс-теста. Так, выдержка катализатора с составом PtCu<sub>1,2</sub>/C при температуре 250°C привела к увеличению его активности в РВК 2 раза и 15% повышению относительной стабильности.

4. Показано, что в ходе последовательного многостадийного синтеза PtCu/C материалов, базирующегося на пошаговом увеличении концентрации Pt (IV) в маточном растворе, образуются биметаллические НЧ, характеризующиеся неоднородным распределением компонентов, а именно – увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ (Cu → Pt<sub>0,2</sub>Cu → Pt<sub>0,5</sub>Cu → Pt<sub>0,8</sub>Cu). Формирование НЧ с градиентной структурой позволило уменьшить селективное растворение меди в ходе электрохимической стандартизации и стресс-тестирования катализатора. Предложенная в работе методика 4х-стадийного синтеза позволила получить «градиентный» PtCu/C катализатор с более высокой активностью в РВК и РОМ, а также с большей коррозионно-морфологической стабильностью в сравнении с коммерческим Pt/C и PtCu/C катализатором близкого состава. Показано, что материалы, содержащие платинородные «градиентные» НЧ и НЧ со структурой «оболочка-ядро» обладают высокой активностью в РОМ, значительно превосходящей активность Pt/C катализаторов с той же загрузкой платины.

5. Предложен подход, связанный с определением области расположения маркера электрокатализатора на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность», который может быть использован для первичного отбора образцов, с оптимальным сочетанием активности и стабильности. К таким образцам, в частности, относятся некоторые из полученных нами катализаторов, содержащих платинородные наночастицы с «градиентной» архитектурой и архитектурой «оболочка-ядро».



## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Hayre, R. Fuel cell fundamentals 2nd edition / R. O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz. // Hoboken: Wiley. 2009. – P. 576
2. Коровин, Н.В. Топливные элементы и электрохимические установки: состояние развития и проблемы / Н.В. Коровин // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2004. – Т. 10. – С. 8–14.
3. Багоцкий, В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скудин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – С. 1027–1045.
4. Crawley, G. Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells / G. Crawley // Fuel Cell Today. – 2006. – P. 1–12.
5. Thompsett, D. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell / D. Thompsett // Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications. – 2003. – V. 3. – P. 6–23.
6. Ярославцев, А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 191–220.
7. Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // J. Power Sources. – 2004. – V. 130. – P. 61–76.
8. Gasteiger, H.A. Fuel cell related catalysis in Handbook of heterogeneous catalysis / H.A. Gasteiger, J. Garche, N.-Y.: Wiley. – 2008. – С. 3081–3121.
9. Hoogers, G. Fuel cell technology handbook / G. Hoogers, CRC Press LLC. 2003. – 335 p.
10. Lv, H. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction / H. Lv, D. Li, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic // Nano Energy. – 2016. – V. 29. – P. 149–165.
11. Holton, O.T. The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells / O.T. Holton, J.W. Stevenson // Platinum Metals Rev. – 2013 – V. 57. – P. 259–271.

12. Yu, E.H. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells / E.H. Yu, U. Krewer, K. Scott // *Energies*. – 2010. – V. 3. – P. 1499–1528.
13. Chen, J. Direct methanol fuel cells recent developments in the search for improved performance / J. Chen, D.S. Jiang, G.A. Cameron, B. Hards, R.J. Potter // *Platinum Metals Rev.* – 1987. – V. 31. – P. 173–181.
14. Sun, X. Electrochemical oxidation of methanol on pt-snox/c catalysts characterized by electrochemistry methods / X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A.A. Volinsky // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162. – P. F1540–F1548.
15. Singh, R.N. Review: An overview of recent development of platinum based cathode materials for direct methanol fuel cells / R.N. Singh, R. Awasthi, C.S. Sharma // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – V. 9. – P. 5607–5639.
16. Tritsarlis, G.A. Trends in low-temperature fuel cell catalysis / G.A. Tritsarlis. Department of Physics Technical University of Denmark. – 2011. – 60 p.
17. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Appl. Catal., B*. – 2009. – V. 88. – P. 1–24.
18. Dicks, A.L. The role of carbon in fuel cells / A.L. Dicks // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 156. P. 128–141.
19. Kim, M. The preparation of Pt/C catalysts using various carbon materials for the cathode of PEMFC / M. Kim, J.-N. Park, H. Kim, S. Song, W.-H. Lee // *J. Power Sources*. – 2006. V. 163. – P. 93–97.
20. Gharibi, H. The synergy between multi-wall carbon nanotubes and Vulcan XC-72R in microporous layers / H. Gharibi, M. Javaheri, R.A. Mirzaie // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 9241–9251.
21. Coutanceau, C. Platinum fuel cell nanoparticle syntheses: effect on morphology, structure and electrocatalytic behavior / C. Coutanceau, S. Baranton T.W. Napporn // *The Delivery of Nanoparticles*. – 2012. – P. 403–431.
22. Meier, J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H.J. Bongard, A.A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K.J.J. Mayrhofer // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 5. – P. 44–67.

23. Alekseenko, A.A. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V.A. Volochaev, S.V. Belenov // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51. – P. 1258–1263.
24. Kang, Y. Heterogeneous catalysts need not be so “Heterogeneous”: Monodisperse Pt nanocrystals by combining shape-controlled synthesis and purification by colloidal recrystallization / Y. Kang, M. Li, Y. Cai, M. Cargnello, R.E. Diaz, T.R. Gordon, N.L. Wieder, R.R. Adzic, R.J. Gorte // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 2741–2747.
25. Gu, J. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches / J. Gu, Y-W. Zhang, F. Tao // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 8050–8065.
26. Koichi, M. Effect of particle size of platinum and platinum-cobalt catalysts on stability against load cycling / M. Koichi, H. Katsuichiro, T. Tomoyuki // *Platinum Metals Rev.* – 2010. – V. 54. – P. 223–232.
27. Guterman, V.E. Synthesis of nanostructured Pt/C electrocatalysts and effects of ambient atmosphere composition and an intermediate support on their microstructure / V.E. Guterman, A.A. Alekseenko, V.A. Volochaev, N.Yu. Tabachkova // *Inorg. Mater.* – 2016. – V. 52. – P. 23–28.
28. Yano, H. Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells / H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida // *Nano Energy.* – 2016. – V. 29. – P. 323–333.
29. Shao, M. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction / M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz // *Chem. Rev.* – 2016. – V. 116. – P. 3594–3657.
30. Zhang, L.M. Investigation on electrocatalytic activity and stability of Pt/C catalyst prepared by facile solvothermal synthesis for direct methanol fuel cell / L.M. Zhang, Z.B. Wang, J.J. Zhang, X.L. Sui, L. Zhao, J.C. Han // *Fuel Cells.* – 2015. – V. 15. – P. 619–627.

31. Min, M. Novel preparation method of composite catalyst composed of Pt wires and particles for low-temperature fuel cell applications / M. Min, Y. Park, Ch. Kwak, A.A. Serov // *Electrochim. Acta.* – 2010. – V. 55. – P. 737–742.
32. Liu, Ch. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method / Ch. Liu, X. Xue, T. Lu, W. Xing // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 161. – P. 68–73.
33. Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance
34. Kuppan, B. Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods / B. Kuppan, P. Selvam // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* – 2012. – V. 22. – P. 616–623.
35. Lemus, J. Improved synthesis and hydrothermal stability of Pt/C catalysts based on size-controlled nanoparticles / J. Lemus, J. Bedia, L. Calvo, I.L. Simakova, D.Yu. Murzin, B.J.M. Etzold, J.J. Rodriguez, M.A. Gilarranz // *Catal. Sci. Technol.* - 2016. – V. 6. – P. 5196–5206.
36. Leontyev, I.N. Catalytic activity of carbon supported Pt/C nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial / I.N. Leontyev, S.V. Belenov, V.E. Guterman, P. Haghi-Ashtiani, A.P. Shaganov, B. Dkhil // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. P. 5429–5434.
37. Rao, C.R.K. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications / C.R.K. Rao, D.C. Trivedi // *Coord. Chem. Rev.* – 2004. – V. 249. P. 613–631.
38. Beyrdbey, B. Synthesis of platinum particles from  $H_2PtCl_6$  with hydrazine as reducing agent / B. Beyrdbey, B. Çorbacioğlu, Z. Altın // *J. Sci.* – 2009. – V. 22. – P. 351-357.
39. Benaissi, K. Synthesis of platinum nanoparticles using cellulosic reducing agents / K. Benaissi, L. Johnson, D.A. Walsh, W. Thielemans // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. – P. 220–222.

40. Domínguez-Domíngueza, S. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers / S. Domínguez-Domíngueza, J. Arias-Pardillab, Á. Berenguer-Murciaa, E. Morallónb, D. Cazorla-Amorós // *J. Appl. Electrochem.* – 2008. – V. 38. P. 259–268.
41. Santiago, D. Platinum electrodeposition at high surface area carbon Vulcan-XC-72R material using a rotating disk-slurry electrode technique / D. Santiago, G.G. Rodríguez-Calero, H. Rivera, D.A. Tryk, M.A. Scibioh, C.R. Cabrera // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – V. 157. – P. F189-F195.
42. Wei, Z.D. Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction / Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, C.X. Sun // *Electrochim. Acta.* – 2005. – V. 50. – P. 2279–2287.
43. Li, C.C. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method / C.C. Liu, X. Xue, T. Lu, W. Xing // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 161. – P. 68–73.
44. Job, N. Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts! / N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, S. Hermans, F. Maillard // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 240. – P. 294–305.
45. Смирнова, Н.В. Структурные и электрокаталитические свойства катализаторов Pt/C и Pt–Ni/C, полученных методом электрохимического диспергирования / Н.В. Смирнова, А.Б. Куриганова, Д.В. Леонтьева, И.Н. Леонтьев, А.С. Михейкин // *Кинетика и катализ.* – 2013. – Т. 54. – №2. – С. 262–275.
46. Kim, P. NaBH<sub>4</sub>-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation / P. Kim, J.B. Joo, W. Kim, J. Kim, I.K. Song, J. Yi // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 160. – P. 987–990.
47. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин/ – М.: Наука, 1985. – 206 с.
48. Ma, H.-Ch. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst / H.-Ch. Ma, X.-Zh. Xue, J.-H. Liao, Ch. Liu, W. Xing // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 8593–8597.

49. Veizaga, N. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts / N. Veizaga, J. Fernandez, M. Bruno, O. Scelza, S. Miguel // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 17910–17920.

50. Yao, X. A novel catalyst layer with carbon matrix for Pt nanowire growth in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / X. Yao, K. Su, Sh. Sui, L. Mao, A. He, J. Zhang, S. Du // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – P. 12374–12378.

51. Chave, T. Mechanism of Pt IV sonochemical reduction in formic acid media and pure water / T. Chave, N.M. Navarro, S. Nitsche, S.I. Nikitenko // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 3879–3885.

52. Zhang, J. Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: effect of different reduction methods / J. Zhang, X. Wang, C. Wu // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 2004. – V. 83. – P. 229–236.

53. Zhou, C.Z. Preparation of highly active 40 wt.% Pt/C cathode electrocatalysts for DMFC via different routes / C.Z. Zhou, W. Zhou, S. Wang, G. Wang, L. Jiang, H. Li, G. Sun, Q. Xin // *Catal. Today*. – 2003. – V. 93–95. – P. 523–528.

54. Kim, H. Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell / H. Kim, J. Park, W. Lee // *Catal. Today*. – 2003. – V. 87. – P. 237–245.

55. Alekseenko, A.A. Optimization of Microstructure of Pt/C Catalysts for PEMFC / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V.A. Volochaev // An 37-49 in *Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Springer Proceedings in Physics*. – 2016. – V. 175. pp. 37–49.

56. Lee, W.-D. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells / W.-D. Lee, D.-H. Lim, H.-J. Chun, H.-I. Lee // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 12629–12638.

57. Favilla, P.C. Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells / P.C. Favilla, J.J. Acosta, C.E. Schvezov // *Chem. Engineering Science*. – 2013. – V. 101. – P. 27–34.

58. Qi, J. Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence / J. Qi, L.H. Jiang, M.Y. Jing // *Int. J. of hydrogen energy*. – 2011. – V. 36. – P. 10490–10501.
59. Chen, J. Studies on how to obtain the best catalytic activity of Pt/C catalyst by three reduction routes for methanol electro-oxidation / J. Chen, C. Jiang, X. Yang // *Electrochem. Comm.* – 2011. – V. 13. – P. 314–316.
60. Prabhuram, J. Synthesis and physical electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells / J. Prabhuram, T.S. Zhao, C.W. Wong // *J. of Power Sources*. – 2004. – V. 134. – P. 1–6.
61. Nores-Pondala, F.J. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods / F.J. Nores-Pondala, I.M. Vilellab, H. Troianic // *Int. J. of hydrogen energy*. – 2009. – V. 34. – P. 8193–8203.
62. Xu, F. Enhanced Pt/C catalyst stability using pbenzenesulfonic acid functionalized carbon blacks as catalyst supports / F. Xu, M. Wang, L. Sun, Q. Liu, H. Sun, E.A. Stach, J. Xie // *Electrochim. Acta*. – 2013. – V. 94. – P. 172–181.
63. Chan, K.-Y. Supported mixed metal nanoparticles as electrocatalysts in low temperature fuel cells / K.-Y. Chan, J. Ding, J. Ren, Sh. Cheng, K.Y. Tsang // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 505–516.
64. Islam, M.A. A review on chemical synthesis process of platinum nanoparticles / M.A. Islam, M.A.K. Bhuiya, M.S. Islam // *Asia Pacific Journal of Energy and Environment*. – 2014. – V. 1. – P. 107–120.
65. Bönemann, H. formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis / H. Bönemann, W. Brinkmann, R. Dinjus, E. Jousen, T. Korall, // *Angew. Chem. Int. Engl.* – 1991. – V. 30. – P. 1312–1314.
66. Гутерман, В.Е. Боргидридный синтез Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C электрокатализаторов: влияние состава водно - органического растворителя на состав и структуру материалов / В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.В. Дымникова, Т.А.

Ластовина, Я.Б. Константинова, Н.В Пруцакова // Неорганические материалы. - 2009. – Т. 45. – С.552–559.

67. Salgado, J.R.C. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support / J.R.C. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2008. – V. 10. – P. 6796–6806.

68. Guterman, V.E. 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 // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – V. 18. – P. 1307–1317.

69. Stamenkovic, V.R. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz, K.J.J. Mayrhofer, C.A. Lucas, G. Wang, P.N. Ross, N.M. Markovic // *Nature Materials.* – 2007. – V. 6. – P. 241–247.

70. Min, M. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications / M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim // *Electrochem. Acta.* – 2000. – V. 45. – P. 4211–4217.

71. Ammam, M. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation / M. Ammam, E.B. Easton // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 222. – P. 79–87.

72. Oezaslan, M. Pt-based core-shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes / M. Oezaslan, F. Hasche, P. Strasser // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – V. 4. – P. 3273–3291.

73. Ge, X. Core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity / X. Ge, L. Chen, J. Kang, T. Fujita, A. Hirata, W. Zhang, J. Jiang, M. Chen // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 4156–4162.

74. Luo, M. Gram-level synthesis of core-shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells / M. Luo, L. Wei, F. Wang, K. Han, H. Zhu // *J. Power Sources.* – 2014. – V. 270. – P. 34–41.



75. Sarkar, A. Synthesis of PtCu core-shell nanoparticles by galvanic displacement / A. Sarkar, A. Manthiram // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – P. 4725–4732.

76. Zhang, J. Platinum monolayer on nonnoble metal–noble metal core–shell nanoparticle electrocatalysts for O<sub>2</sub> reduction / J. Zhang, F.H.B. Lima, M.H. Shao, K. Sasaki, J.X. Wang, J. Hanson, R.R. Adzic // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 22701–22704.

77. Chen, H.M. Hollow platinum spheres with nano-channels: synthesis and enhanced catalysis for oxygen reduction / H.M. Chen, R.S. Liu, M.Y. Lo, S.C. Chang, L.D. Tsai, Y.M. Peng, J.F. Lee // *Phys. Chem. C Lett.* – 2008. – V. 112. – P. 7522–7526.

78. Chunhua, C. Octahedral PtNi nanoparticle catalysts: exceptional oxygen reduction activity by tuning the alloy particle surface composition / C. Chunhua, G. Lin, H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser // *Nano Lett.* – 2012. – V. 12. – P. 5885–5889.

79. Cantane, D.A. Synthesis of Pt-based hollow nanoparticles using carbon-supported Co@Pt and Ni@Pt core–shell structures as templates: Electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction / D.A. Cantane, F.E.R. Oliveira, S.F. Santos, F.H.B. Lima // *Appl. Catal., B.* – 2013. – V. 136. – P. 351–360.

80. Wang, D. Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts / D. Wang, H.L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.A. Muller, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña // *Nat. Mater.* – 2013. – V. 12. – P. 81–87.

81. Киракосян, С.А. Влияние атмосферы СО на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt-Ag/C электрокатализаторов / С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова // *Российские Нанотехнологии.* – 2016. №5-6. – С. 287–296.

82. Алексеенко, А.А., Cu@Pt/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода / А.А. Алексеенко, С.В.

Беленов, В.А. Волочаев, И.Н. Новомлинский, В.Е. Гутерман // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. – Т. 18. С. 460–471.

83. Zhang, J. Dendritic Pt–Cu bimetallic nanocrystals with a high electrocatalytic activity toward methanol oxidation / J. Zhang, J. Ma, Y. Wan, J. Jiang, X.S. Zhao // Mater. Chem. Phys. – 2012. – V. 132. – P. 244–247.

84. Chandran, R. Facile synthesis and characterization of PtCu Core–Shell and alloy nanoparticles / R. Chandran, S. Dharmalingam // Nanosci. Nanotechnol. – 2014. – V. 14. – P. 1–8.

85. 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. – V. 208. – P. 288–295.

86. Yang, H. Platinum-based electrocatalysts with core–shell nanostructures / H. Yang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 2674–2676.

87. Zhu, H. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell / H. Zhu, X. Li, F. Wang // Int. J. Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – P. 9151–9154.

88. Mani, P. Dealloyed binary PtM<sub>3</sub> (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi<sub>3</sub>M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells / P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser // J. Power Sources. – 2011. – V. 196. – P. 666–673.

89. Jung, N. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications / N. Jung, D.Y. Chung, J. Ryu, S.J. Yoo, Y.-E. Sung // Nano Today. – 2014. – V. 9. – P. 433–456.

90. Podlovchenko, B. Effect of copper deposit morphology on the characteristics of a Pt(Cu)/C-catalyst obtained by galvanic displacement / B. Podlovchenko, T. Gladysheva, V. Krivchenko, Y. Maksimov, A. Filatov, L. Yashina // Mendeleev Commun. – 2012. – V. 22. – P. 203–205.

91. Georgieva, J. Carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for methanol oxidation prepared by Cu electroless deposition and its galvanic replacement by Pt / J.

Georgieva, E. Valova, I. Mintsouli, S. Sotiropoulos, S. Armyanov, A. Kakaroglou, A. Hubin, O. MiSteenhaut, J. Dille // *J. Appl. Electrochem.* – 2014. – V. 44. – P. 215–224.

92. Ammam, M. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation / M. Ammam, E.B. Easton // *J. Power Sources.* – 2013. – V. 222. – P. 79–87.

93. Sutter, E. In situ liquid-cell electron microscopy of silver–palladium galvanic replacement reactions on silver nanoparticles / E. Sutter, K. Jungjohann, S. Bliznakov, A. Courty, E. Maisonhaute, S. Tenney, P. Sutter // *Nature Commun.* – 2014. – V. 5. – P. 4946–4954.

94. Xia, X. 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties / X. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy, Y. Xia // *Advanced Materials.* – 2013. – V. 25. – P. 6313–6333.

95. Xu, C. Galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties / C. Xu, Y. Liu, J. Wang, H. Geng, H. Qiu // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2011. – V. 3. – P. 4626–4632.

96. Travitsky, N. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells / N. Travitsky, T. Ripenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, E. Peled // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 161. – P. 782–789.

97. Antolini, E. The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells A literature review and tests on a Pt–Co catalyst / E. Antolini, J.R.C. Salgado, E.R. Gonzalez // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 160. – P. 957–968.

98. Bezerra, C.W.B. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction / C.W.B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A.L.B. Marques', E.P. Marques, H. Wang, J. Zhang // *J. Power Sources.* – 2007. – V. 173. – P. 891–908.

99. Valisi, A.N. Effects of Heat Treatment on the Catalytic Activity and Methanol Tolerance of Carbon-Supported Platinum Alloys / A.N. Valisi, T. Maiyalagan, L. Khotseng, V. Linkov, S. Pasupathi // *Electrocatalysis*. – 2012. – V. 3. – P. 108–118.

100. Guterman, V.E. Reasons for the differences in the kinetics of thermal oxidation of the support in Pt/C electrocatalysts / V.E. Guterman, S.V. Belenov, V.V. Krikov, L.L. Vysochina, W. Yohannes, N.Yu. Tabachkova, E.N. Balakshina // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118. – P. 23835–23844.

101. Gasteiger, H.A. 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. – V. 56. – P. 9–35.

102. Sui, S. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells / S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Suc, S. Riffat, C. Liub // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – V. 5. – P. 1808–1825.

103. Li, Z. A strategy for easy synthesis of carbon supported Co@Pt Core-shell configuration as highly active catalyst for oxygen reduction reaction / Z. Li, C. He, M. Cai, Sh. Kang, P.K. Shen // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – P. 14152–14160.

104. Tarasevich, M.R. PtCoCr/C electrocatalysts for proton-conducting polymer electrolyte fuel cells / M.R. Tarasevich, V.A. Bogdanovskaya, V.N. Andreev // *Catalysis in Industry*. – 2014. V. 6. – P. 159–169.

105. Heggen, M. Formation and analysis of core-shell fine structures in Pt bimetallic nanoparticle fuel cell electrocatalysts / M. Heggen, M. Oezaslan, L. Houben, P. Strasser // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116. – P. 19073–19083.

106. Павлов, В.И. Деградация Pt/C-электродкатализаторов с различной морфологией в низкотемпературных топливных элементах с полимерной мембраной / В.И. Павлов, Е.В. Герасимова, Е.В. Золотухина, Г.М. Дон, Ю.А. Добровольский, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*. – 2016. – №11-12. – С. 60–66.

107. Zhang, Yu. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test / Yu. Zhang, S. Chen, Y. Wang, W. Ding, R. Wu, L. Li, X. Qi, Z. Wei // *J Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 62–69.
108. Shao-Horn, Y. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells / Y. Shao-Horn, W.C. Sheng, S. Chen, P.J. Ferreira, E.F. Holby, D. Morgan // *Top. Catal.* – 2007. – V. 46. – P. 285–305.
109. 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. – V. 49. – P. 2015–2022.
110. 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. – V. 172. – P. 145–154.
111. Hodnik, N. Stability of commercial Pt/C low temperature fuel cell catalyst: electrochemical IL-SEM study / N. Hodnik, B. Jozinovi, M. Zorko, M. Gaberek // *Acta Chim. Slov.* – 2014. V. 61. – P. 280–283.
112. Sharma, S. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review / S. Sharma, B.G. Pollet // *J Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 96–119.
113. Wang, J. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst / J. Wang, G. Yin, Y. Shao, Sh. Zhang, Z. Wang, Y. Gao // *J. Power Sources*. – 2007. – V. 171. – P. 331–339.
114. Langford, J.I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J.I. Langford, A.J.C. Wilson // *J. Appl. Crystallogr.* – 1978. – V. 11. – P. 102–113.
115. Chandravathanam, S. Effect of citrate on the Pt State of Pt/Carbon black catalyst for methanol electro-oxidation studies / S. Chandravathanam, B. Viswanathan // *T. K. Sci. Adv. Mat.* – 2011. – V. 3. – P. 1031–1037.

116. Corradini, P. Structural and electrochemical characterization of carbon supported Pt–Pr catalysts for direct ethanol fuel cells prepared using a modified formic acid method in a CO atmosphere / P. Corradini, E. Antolini, J. Perez // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – P. 117–130.

117. Spendelow, J.S. Electrooxidation of adsorbed CO on Pt(111) and Pt(111)/Ru in alkaline media and comparison with results from acidic media / J.S. Spendelow, G.Q. Lu, P.J.A. Kenis, A. Wieckowski // *J. Electroanal. Chem.* – 2004. – V. 568. – P. 215–224.

118. Torigoe, K. Preparation and characterization of colloidal silver–platinum alloys / K. Torigoe, Y. Nakajima, K. Esumi // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 8304–8309.

119. Chiang, Y.-Ch. Characterization of platinum nanoparticles deposited on functionalized graphene sheets / Y.-Ch. Chiang, Ch.-Ch. Liang, Ch.-P. Chung // *Materials.* – 2015. – V. 8. – P. 6484–6497.

120. Perez, J. Particle size effect for ethanol electro-oxidation on Pt/C catalysts in half-cell and in a single direct ethanol fuel cell / J. Perez, V.A. Paganin, E. Antolini // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V. 654. – P. 108–115.

121. Oh, H. Investigation of carbon-supported Pt nanocatalyst preparation by the polyol process for fuel cell applications / H. Oh, J. Oh, Y. Hong, H. Kim // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. – P. 7278–7285.

122. Ohma, A. Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ membrane, catalyst, MEA WG / A. Ohma, K. Shinohara, Akihiro Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru // *ECS Trans.* – 2011. – V. 41. – P. 775–784.

123. Zhang, Sh. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells / Sh. Zhang, X. Yuan, J.N.Ch. Hin, H. Wang, K.A. Friedrich, M. Schulze // *J. Power Sources.* – 2009. – V. 194. – P. 588–600.

124. Cherevko, S. Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum / S.Cherevko, N. Kulyk, K.J.J. Mayrhofer // *Nano Energy.* – 2016. – V. 29. – P. 275–298.

125. Neyerlin, K.C. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) / K.C. Neyerlin, R. Srivastava, Ch. Yu, P. Strasser // *J. Power Sources*. – 2009. – V. 186. – P. 261–267.
126. Holby, E.F. Pt nanoparticle stability in PEM fuel cells: influence of particle size distribution and crossover hydrogen / E F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-Horn, D. Morgan // *Energy Environ. Sci.* – 2009. – V. 2. – P. 865–871.
127. Rinaldo, S.G. Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells / S.G. Rinaldo, J.R. Stumper, M. Eikerling // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – V. 114. – P. 5773–5785.
128. Khudhayer, W.J. Oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of glancing angle deposited platinum nanorod arrays / W.J. Khudhayer, N.N. Kariuki, X. Wang, D.J. Myers, A.U. Shaikh, T. Karabacak // *J. Electrochem. Soc.* – 2011. – V. 158. – P. A850–A858.
129. Cao, M. Recent Advances in the Stabilization of Platinum Electrocatalysts for Fuel-Cell Reactions / M. Cao, D. Wu, R. Cao // *ChemCatChem*. – 2014. V. 6. – P. 26–45.
130. Mukerjee, S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis / S Mukerjee // *J. Appl. Electrochem.* – 1990. – V. 20. – P. 537–548.
131. Lin, R. Effect of heat treatment on the activity and stability of PtCo/C catalyst and application of in-situ X-ray absorption near edge structure for proton exchange membrane fuel cell / R. Lin, T. Zhao, M. Shang, J. Wang, W. Tang, V.E. Guterman, J. Ma // *J. Power Sources*. – 2015. – V. 293. – P. 274–282.
132. Guterman, V.E. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticle / V.E. Guterman, S.V. Belenov, A.Yu. Pakharev, M. Min, N.Yu. Tabachkova, E.B. Mikheykina, L.L. Vysochina, T.A. Lastovina // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 1609–1626.
133. Wang, Y. Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt-Cu nanocrystals catalysts / Y. Wang, H. Zhou, P. Sun, T. Chen // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 245. – P. 663–670.

134. Carbonio, E.A. Pt-Cu/C and Pd modified Pt-Cu/C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in direct methanol fuel cells / E.A. Carbonio, F. Colmati, E.G. Ciapina, M.E. Pereira, E.R. Gonzalez // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – V. 21. – P. 590–602.
135. Yu, F. Alloying and dealloying of CuPt bimetallic nanocrystals / F. Yu, W. Zhou // *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* – 2013. – V. 23. – P. 331–337.
136. Pryadchenko, V.V. Bimetallic PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: structural and electrochemical characterization / V.V. Pryadchenko, V.V. Srabionyan, S.V. Belenov, V.A. Volochaev, A.A. Kurzin, L.A. Avakyan, I. Zizak, V.E. Guterman, L.A. Bugaev // *Appl. Catal., A.* – 2016. – V. 525. – P. 226–236.
137. Łukaszewski, M. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes – an overview / M. Łukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2016. – V. 11. – P. 4442–4469.
138. Rudi, S. Comparative study of the electrocatalytically active surface areas (ECSAs) of Pt alloy nanoparticles evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry / S. Rudi, Ch. Cui, L. Gan, P. Strasser // *Electrocatalysis.* – 2014. – V. 5. – P. 408–418.
139. El-Deeb, H. Microwave-assisted polyol synthesis of PtCu/carbon nanotube catalysts for electrocatalytic oxygen reduction / H. El-Deeb, M. Bron // *J. Power Sources.* – 2015. – V. 275. – P. 893–900.



## Благодарности

Автор выражает благодарность ООО «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково), на оборудовании которого в рамках соглашения по гранту Иннопрактика было выполнено исследование микроструктуры поверхности некоторых материалов; доценту НИИ МИСиС Табачковой Н.Ю. за проведение и обработку результатов исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии; старшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Белену С.В. за предоставленные образцы (В, В<sub>250</sub>, В<sub>350</sub>) для проведения сравнительной характеристики полученных материалов в ходе исследования; старшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Волочаеву В.А. за регистрацию дифрактограмм и проведенную оценку формы нанокристаллов платины по данным РФА; аспиранту химического факультета Меньщикову В.С. за съемку циклических вольтамперограмм реакции окисления метанола; научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ Новиковскому Н.М. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в PtCu/C материалах.