

На правах рукописи



Мауэр Дмитрий Константинович

Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Ростов-на-Дону
2023**

Работа выполнена на кафедре электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», г. Ростов-на-Дону

Научный руководитель: **Гутерман Владимир Ефимович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Козадеров Олег Александрович**
доктор химических наук, доцент,
проректор по науке, инновациям и цифровизации,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Воронежский государственный университет»

Куриганова Александра Борисовна
кандидат технических наук,
доцент кафедры «Химические технологии»,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Южно-Российский
государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени
Н. Г. Чернышевского», г. Саратов

Защита диссертации состоится 20 апреля 2023 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» февраля 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В последние годы происходит интенсивное развитие комплекса технологий топливных элементов (ТЭ) с протонообменной мембраной. Одной из проблем ТЭ является их высокая стоимость. Наиболее дорогостоящими компонентами ТЭ, при их массовом производстве, являются Pt-содержащие катализаторы. Сокращение загрузки платины в ТЭ, при сохранении или повышении удельной мощности и ресурса работы, является важной задачей, стоящей перед исследователями. Проблема минимизации содержания платины актуальна для различных типов низкотемпературных топливных элементов (НТЭ).

Несмотря на наличие коммерчески производимых Pt/C катализаторов для НТЭ, совершенствование состава и микроструктуры таких материалов продолжается. К направлениям повышения активности и стабильности катализаторов, активно развивающимся в последнее время, относятся замена чистой платины на сплавы с некоторыми металлами, а также применение композиционных носителей вместо углеродных.

Актуальность темы диссертационной работы, выполненной в рамках госзадания Минобрнауки РФ (соглашения №13.3005.2017/ПЧ и ГЗ), также подтверждается поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-9014).

Степень разработанности темы исследования.

К катализаторам для НТЭ предъявляют ряд требований: высокая активность в реакциях восстановления кислорода (РВК), окисления водорода или спиртов, устойчивость к каталитическим ядам, высокий ресурс работы. Наравне с функциональными характеристиками катализаторов, важной задачей является возможность технологичного синтеза таких материалов в больших количествах.

В литературе наиболее широко описаны жидкофазные методы синтеза. Такие методы позволяют закреплять на поверхности углеродного носителя как платиновые, так и би- и триметаллические наночастицы. Однако жидкофазные методы имеют ряд недостатков, в числе которых дороговизна прекурсоров, потребность в проточных реакторах, проблематичность масштабирования, низкая воспроизводимость.

Методы электроосаждения металлов, сплавов или оксидов металлов на углеродный носитель представляют большой интерес, поскольку позволяют легко регулировать скорость осаждения металлов и влиять на микроструктуру материалов, могут быть масштабированы.

В работах Burk J.J., Buratto S.K., Yohannes W. и ряда других авторов была изучена возможность непосредственного электроосаждения наночастиц платины на углерод. К сожалению, при этом никому не удалось обеспечить равномерное распределение платины по толщине пористого каталитического слоя.

Весьма интересна методика электрохимического разрушения (диспергирования) металлов, которая активно разрабатывается научным коллективом под руководством Н.В. Смирновой. Использование данной методики позволяет получить Me-MeO_x/C материалы, где Me – Pt, Pd, Ni, Sn. Однако, площадь

электрохимически активной поверхности платины в Pt/C катализаторах, полученных этим методом, оказалась мала.

И.Н. Новомлинским с соавторами была разработана методика электроосаждения платины и олова на углерод, находящийся в суспензии. Эта методика позволила формировать малоразмерные наночастицы оксида олова, довольно равномерно распределенные по поверхности дисперсных частиц углеродного носителя. Первые попытки использования полученных SnO_2/C материалов в качестве носителей для химически осаждаемых наночастиц платины показали перспективность такого подхода. Однако микроструктурные характеристики этих катализаторов не были оптимизированы, возможность получения этим методом носителей, содержащих оксиды других металлов (не олова), не была изучена.

Целью данной работы являются разработка и усовершенствование масштабируемых методов электроосаждения металлов (олова, никеля, кобальта) на углерод для получения композитных Me-MeOx/C носителей и Pt-содержащих катализаторов на их основе для топливных элементов с протонообменной мембраной.

В рамках поставленной цели необходимо было решить задачи:

- Изучить характер влияния добавки ϵ -капролактама на процесс электроосаждения олова на углерод, находящийся в суспензии, и на морфологические характеристики получаемых в результате SnO_2/C материалов.

- Получить путем электроосаждения из электролита, используемого для получения сплавов олово-никель на стационарном электроде, дисперсные композитные SnNi/C материалы.

- Разработать новую методику электроосаждения кобальта на дисперсные частицы углерода в пасте, использующую сульфатные электролиты кобальтирования.

- Получить на основе синтезированных композиционных металлсодержащих носителей Pt-содержащие катализаторы. Изучить состав и микроструктуру как самих носителей, так и платиносодержащих катализаторов на их основе.

- Измерить площадь электрохимически активной поверхности полученных платиносодержащих катализаторов, изучить их электрохимическое поведение в реакциях электровосстановления кислорода РВК, окисления метанола (РОМ) и этанола (РОЭ).

Научная новизна работы:

Впервые показано, что платиносодержащие катализаторы на основе композитного носителя SnO_2/C , полученного в присутствии капролактама, проявляют более высокую активность в РВК, чем материалы на основе носителя, полученного без добавки капролактама. Адсорбция капролактама на поверхности углерода и растущих на ней частиц олова, обуславливает меньший размер и более равномерное пространственное распределение образующихся из них наночастиц SnO_2 . Наночастицы платины, сформированные затем на поверхности частиц такого SnO_2/C -носителя, также обладают малым размером и равномерным

пространственным распределением, что обуславливает повышенную активность полученного таким образом Pt/(SnO₂/C) катализатора.

Впервые продемонстрирована возможность электроосаждения никеля и кобальта на дисперсные частицы углерода, находящиеся в суспензии. Показано, что образующиеся в результате композитные наноструктурные материалы (SnO₂/C и SnNi/C с содержанием металлов до 37 %; CoO/C с содержанием металла до 10 %) являются эффективными носителями для платиносодержащие катализаторов реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов. Установлены причины, обуславливающие высокие функциональные характеристики таких электрокатализаторов.

Исследованы закономерности процесса электроосаждения кобальта на частицы углерода в пасте, позволившие разработать оригинальную методику получения композитных материалов с высокой (до 38.2 %) массовой долей оксида кобальта и высокоактивных PtCo/C катализаторов на их основе.

Практическая значимость результатов работы. Разработаны и запатентованы оригинальные методики электроосаждения металлов на дисперсный углерод а) находящийся в суспензии и б) нанесенный на катод в виде пасты. Методики легко масштабируются и апробированы при получении граммовых количеств композиционных носителей различного состава. Разработанные методики – важный шаг на пути к промышленному производству многокомпонентных платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, вращающийся дисковый электрод и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

Добавка капролактама в электролит улучшает морфологию электролитически формируемого дисперсного SnO₂/C материала, что позволяет повысить каталитическую активность в РВК платиносодержащих катализаторов на его основе.

Композиционные SnO₂/C и SnNi/C носители на основе дисперсного углерода могут быть получены модифицированным методом электроосаждения. На их основе могут быть синтезированы платиносодержащие катализаторы, активность которых в РОМ и РОЭ превышает активность PtRu/C катализаторов, а в РВК - близка к активности коммерческих Pt/C.

Co_xO_y/C материалы, содержащие до 10 % масс оксида кобальта, могут быть получены методом электроосаждения кобальта на углерод, находящийся в суспензии. Последующий синтез Pt₃Co/C катализаторов на основе полученных носителей позволяет получить катализаторы, активность которых в РВК в 1.5 раза выше по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом.

Оригинальная методика электроосаждения кобальта на частицы углерода в углеродной пасте позволяет получать Co_xO_y/C материалы с массовой долей оксида

кобальта от 4.5 до 38.2 %. PtCo/C катализаторы, полученные на основе таких $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ носителей, существенно превышают по своей стабильности и активности в РВК коммерческие Pt/C аналоги.

Личный вклад соискателя в работу заключается в выполнении экспериментальной части работы и интерпретации полученных данных; в постановке задач и выборе необходимых методов исследования (совместно с научным руководителем); в обработке и представлении результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций (совместно с соавторами). Измерения РФА проводились на химическом факультете ЮФУ (Никулиным А.Ю.), ПЭМ в центре «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва), РФЭС в НИИ физики ЮФУ (Козаковым А.Т.), РФЛА в НИИ Физики ЮФУ (Топорковым Н.В.).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается проведением измерений на современном оборудовании и использовании компьютерных технологий при проведении экспериментальных измерений и последующей обработке данных. Достоверность результатов подтверждается согласованием экспериментальных данных, полученных при комплексном использовании современных физических и физико-химических методов исследования, а также применением современных теоретических представлений и подходов при их интерпретации. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. Полученные экспериментальные результаты не противоречат, а в частных случаях - согласуются с данными, известными из литературы.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены на международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2021); VIII и IX Всероссийских конференциях с международным участием Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН - 2018, 2021); Химия: достижения и перспективы, Ростов-на-Дону, 2018; XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе: 4 статьи в журналах, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science и входящих в Перечень ВАК, 2 патента РФ и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, выводов, списка используемых источников. Она изложена на 151 страницах, содержит 40 рисунков, 19 таблиц. Список используемых источников содержит 203 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы основные цели и задачи работы, представлена научная новизна, обоснована теоретическая и практическая значимость работы, а также приведены сведения о личном вкладе автора, о достоверности полученных результатов и сформулированы положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре рассматриваются основные принципы работы и компоненты НТЭ. Проведён подробный анализ методов синтеза катализаторов для НТЭ и путей повышения их функциональных характеристик. Особое внимание уделено получению би- и триметаллических катализаторов, а также Pt-содержащих катализаторов, нанесенных на оксидные и композитные носители. В литературном обзоре описаны ключевые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов, такие как ЭХАП, стабильность, активность в РВК, РОМ и РОЭ.

Во второй главе приводится описание объектов и методов исследования. Описаны методики электроосаждения металлов на дисперсный углерод, находящийся в суспензии, а также жидкофазные методы синтеза Pt-содержащих катализаторов. Представлены следующие методы исследования: гравиметрия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, метод расчета среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия. Подробно рассмотрены методики приготовления каталитических «чернил» и нанесения слоя катализатора на поверхность электрода, а также методики проведения электрохимических исследований: определение ЭХАП, активности в РВК, активности в РОМ и РОЭ, стабильности. В качестве образцов для сравнения функциональных характеристик были исследованы коммерческие Pt/C катализаторы (Johnson Matthey) с 20 % и 40 % масс. содержанием Pt; PtRu/C материал с общим содержанием металлов 60 % масс. В качестве электролита использовали 0.1M раствор хлорной кислоты.

В третьей главе описано содержание исследований, связанных с разработкой и оптимизацией условий электроосаждения при синтезе SnO₂/C (обозначены как SC) и SnNi/C (обозначены как NSC) носителей, изучено электрохимическое поведение катализаторов на их основе. Наноструктурные SnO₂/C материалы были получены путём электроосаждения олова на диспергированный углеродный носитель из сульфатных электролитов. Режимы электроосаждения (величина тока и время процесса) выбраны таким образом, чтобы количество электричества, проходящее через систему, было одинаковым и составляло 33,6 Кл. Также было изучено влияние добавки ε-капролактама на процесс электроосаждения олова на углерод, находящийся в суспензии. Пониженная термодинамическая стабильность наноразмерных частиц олова приводила к превращению Sn/C в SnO₂/C вследствие взаимодействия с растворенным кислородом в процессе синтеза и кислородом воздуха в процессе фильтрования, и сушки материалов. По результатам оптимизации методики электроосаждения олова были получены материалы с массовой долей диоксида олова: при токе 1.6 А – 25.5% (SC4), 6 А – 35% (SC5) и 9 А - 16% (SC3) (табл. 1).

На основе результатов, полученных для SnO₂/C систем, была предпринята попытка одновременного осаждения олова и никеля. Для получения биметаллических носителей использовали смешанный электролит, применяемый для осаждения сплава SnNi на стационарный электрод. Состав используемого электролита: SnCl₂, NiCl₂ – по 0.25 моль/л, NH₄F – 0.14 моль/л. Варьирование токового режима при осаждении SnNi позволило получать материалы с различной массовой долей металлов. Так при токе 1.6А (объем электролита 50 мл, площадь рабочего электрода 1.5 см², масса углерода 0.5 г) был получен материал с массовой долей 32%, а при токе 9А – 14% (табл. 1).

Таблица 1 – Некоторые характеристики состава и микроструктуры материалов, полученных электроосаждением Sn (SC) и одновременным электроосаждением Ni и Sn (NSC) на углеродный носитель Vulcan XC-72

Образец	Сила тока при электроосаждении, А	Фазовый состав образцов по данным РФА	Массовая доля металлов, % масс.	Состав металлической компоненты (РФЛА)	Средний размер кристаллитов Ni(SnOH) ₆ , нм	Средний размер кристаллитов SnO ₂ , нм
SC-3	9.0	SnO ₂ , Sn	16±1.5	Sn	-	2.7±0.2
SC-4	1.6	SnO ₂ , Sn	25.5±2.5	Sn	-	3.0±0.3
SC-5	6.0	SnO ₂ , Sn	35±3.5	Sn	-	1.8±0.2
NSC-1	9.0	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	14±1.5	Ni _{3.7} Sn	60±5	-
NSC-2	1.6	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	32±3.5	Ni _{4.7} Sn	150±5	-
КлSC-2	6.0	SnO ₂ , Sn	26.5±2.5	Sn	-	1.7±0.2

Рентгеновская дифрактограмма для образца SC-5 (рис. 1, кр. 1) является типичной для материалов серии SC. На рентгенограмме присутствуют отражения, соответствующие фазам Sn и SnO₂ (рис. 1, кр. 1), что типично для материалов, полученных электроосаждением олова на углеродный носитель в виде суспензии. По данным РФА было установлено, что соотношение Sn к SnO₂ по массе, составило от 10 до 14. На рентгеновской дифрактограмме композиционного материала NSC присутствуют ярко выраженные пики, которые могут быть отнесены к фазам NiSn(OH)₆, NiO и Ni (рис. 1, кр. 2). Дополнительные отражения на рентгенограмме, отмеченные (*), могут быть связаны с фазой NiSnO₃*xH₂O переменного состава. При этом на рентгенограмме материала NSC-2 отражений, соответствующих фазам Sn или SnO₂, не обнаружено (рис. 1).

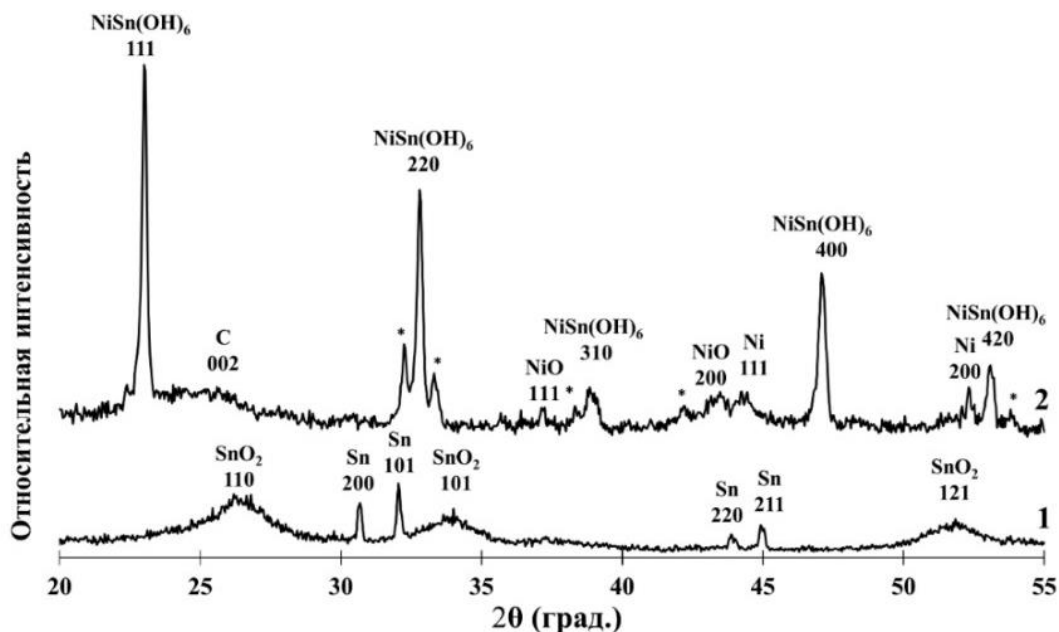


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 - SC-5 и 2 - NSC-2

Установлено, что добавка 0.25 моль/л КЛ при синтезе SnO_2/C обуславливает увеличение ЭХАП Pt/ (SnO_2/C) катализатора, полученного на этом носителе, по сравнению с аналогом на основе носителя, полученного без добавки (рис. 2 а), от 34 до 56 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$, при этом массовая доля Pt для обоих образцов составила около 18 %. Такой катализатор демонстрирует более высокую активность в РВК по сравнению с аналогом (рис. 2 б), несмотря на одинаковую загрузку и близкий размер НЧ платины. Большая величина ЭХАП и активности в РВК катализатора на основе носителя, полученного с добавкой КЛ, может быть обусловлена оптимизацией структуры электролитического осадка олова. Это, по-видимому, положительно сказывается на последующих стадиях: формировании оксида олова и более равномерном распределении наночастиц платины по поверхности двухкомпонентного носителя по данным просвечивающей электронной микроскопии.

Для катализаторов, полученных осаждением платины на композитные носители SC и NSC были получены линейки материалов PSC и PNSC, в которых величины ЭХАП оказались на 13 – 36% ниже, чем ЭХАП коммерческих Pt/C катализаторов сравнения. Это сможет быть следствием как большего размера металлических НЧ в полученных материалах, так и большей степени их агломерации. Определение ЭХАП методом окисления монослоя хемосорбированного CO (рис. 3 б) подтвердило близость величин ЭХАП (45 – 48 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$) для материалов PSC-3, PSC-5, PNSC-1 и более высокое значение – 63 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ для PNSC-2.

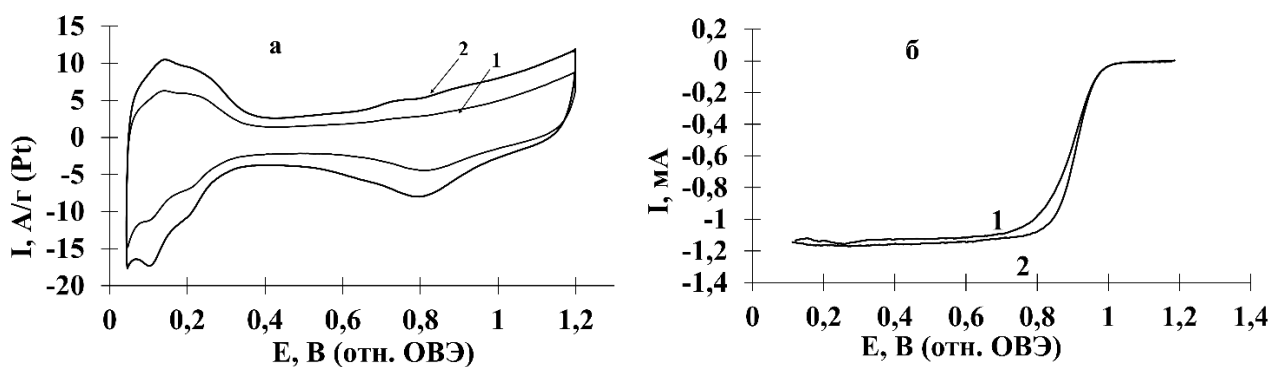


Рисунок 2 – (а) ЦВА (2-й цикл) 1 – PSC-4, 2 – РКЛSC-2. (б) Вольтамперограммы электровосстановления кислорода в 0.1 М HClO₄. 1 – PSC-4, 2 – РКЛSC-2. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с

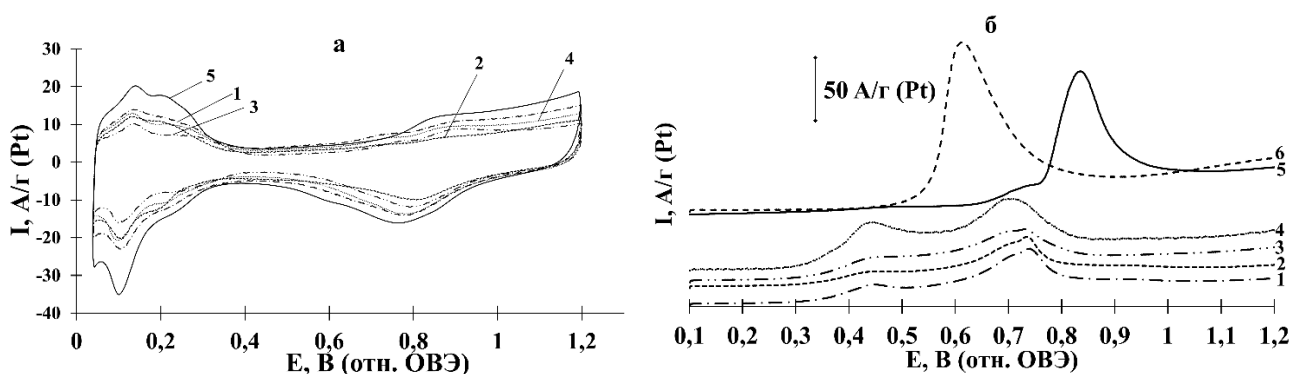


Рисунок 3 – ЦВА (2-й цикл) (а) и фрагменты ЦВА, включающие пики электрохимической десорбции СО (б). 1 – PSC-3; 2 – PSC-5; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C. Атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала - 40 мВ/с

Наиболее высокую удельную активность в РВК продемонстрировали материалы серии PNSC: 2.7–2.8 А/м²(Pt) при E = 0.9 В. Это может быть обусловлено позитивным влиянием легирования платины никелем на активность катализатора. К сожалению, меньшая по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором величина ЭХАП серии материалов PNSC нивелирует данный эффект при сравнении их масс-активности. Так при потенциале 0.90 В, масс-активности образцов PNSC-1, PNSC-2 и JM20 (рис. 4) оказались близки и составили 162–179 А/г(Pt). Образцы, полученные на основе SC композитного носителя, продемонстрировали более низкую масс-активность в РВК – 64–69 А/г(Pt).

Для сравнения активности Pt-содержащих катализаторов в реакциях окисления спиртов по результатам ЦВА используют несколько параметров: потенциал начала окисления (E_н), максимальный удельный ток окисления (I_{max}) на прямом ходе развертки потенциала и количество электричества, затраченное на окисление (Q), которое рассчитывают по пику окисления ЦВА при прямом ходе развертки потенциала. Судя по количеству электричества (Q_{CH3OH}), затраченного на окисление метанола, и максимальному току (I_{max}) окисления метанола, исследованные

катализаторы можно расположить в ряд по увеличению активности: PtRu/C < PSC-3 < PSC-5 < PNSC-2 ≤ PNSC-1 (табл. 2).

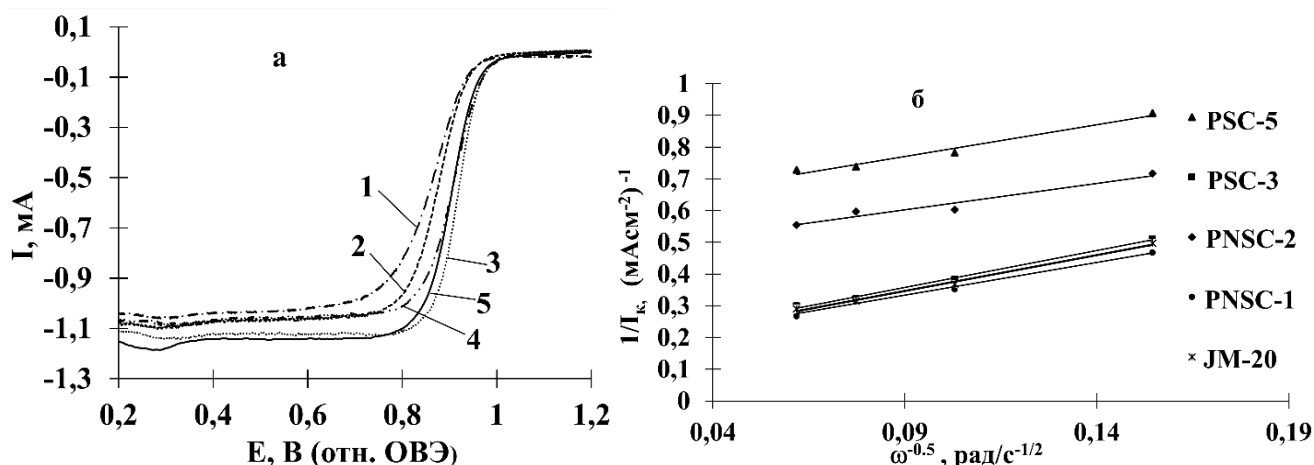


Рисунок 4 – Зависимость скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Катализаторы: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20). Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 об/мин. Атмосфера O₂ (а). Зависимость обратного кинетического тока при $E = 0.9$ В от $\omega^{-0.5}$ (б)

Таблица 2 – Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов Pt(SnO₂/C) (PSC) и PtNiSn/C (PNSC) в реакции электроокисления метанола

Образец	E_n , В	I_{max} , А/г(Pt)	Q_{CH_3OH} *10 ² , Кл/г(Pt)	I_{CH_3OH} , А/г(Pt)	
				$I_{нач}$	$I_{конеч}$
PSC-3	0.58	554±28	46±2	40±2	13±0.6
PSC-5	0.55	739±37	73±4	30±1	10±0.5
PNSC-1	0.54	958±48	105±5	107±5	47±2.3
PNSC-2	0.56	864±43	94±5	91±5	51±2.6
PtRu/C	0.47	376±12	41±2	89±4	48±1.6

При сравнении электрохимического поведения исследуемых материалов в РОЭ методом ЦВА наиболее значительные различия наблюдаются в величинах потенциалов начала электроокисления этанола (E_n) (табл. 3). Для триметаллических PtSnNi/C катализаторов серии PNSC величины E_n примерно на 0.30 В меньше по сравнению с PSC и PtRu/C катализаторами. При сравнении величин количества электричества, затраченного на окисление этанола при прямом ходе развертки потенциала ($Q_{C_2H_5OH}$), и максимального тока окисления этанола (I_{max}) (табл. 3), катализаторы серии PNSC также демонстрируют наибольшую масс-активность в РОЭ. Таким образом, по увеличению каталитической активности в РОЭ исследованные материалы располагаются в ряд: PSC-5 ≤ PSC-3 ≤ PtRu/C < PNSC-1 ≤ PNSC-2, несколько отличающийся от ряда активности катализаторов в POM.

Таблица 3 – Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов Pt(SnO₂/C) (PSC) и PtNiSn/C (PNSC) в реакции окисления этанола

Образец	E _н , В	I _{max} , А/г(Рt)	Q _{C₂H₅OH} *10 ² , Кл/г(Рt)	I _{C₂H₅OH} , А/г(Рt)	
				I _{нач}	I _{конеч}
PSC-3	0.58	575±29	139±7	168±8	47±2
PSC-5	0.58	515±26	137±7	166±8	44±2
PNSC-1	0.29	848±42	199 ±10	281±14	55±3
PNSC-2	0.31	923±46	259±13	244±12	66±3
PtRu/C	0.58	508±17	204±7	136±5	44±2

По результатам хроноамперометрии триметаллические PtSnNi/C материалы продемонстрировали большую активность по величинам как начальных токов, так и после 30 минут выдержки при потенциале 0.6 В (табл. 3). Отметим, что коммерческий PtRu/C катализатор по результатам хроноамперометрии проявил наименьшую активность в РОЭ.

Таким образом было установлено, что введение ε-капролактама на этапе электрохимического синтеза SnO₂/C позволяет уменьшить размер частиц SnO₂, нанесённых на углеродный носитель. Дальнейшее нанесение платины на такие носители позволяет получить катализаторы с более высокой величиной ЭХАП и активностью в РВК по сравнению с PtSnO₂/C катализаторами, полученными без добавки капролактама. Показано, что PtSnNi/C катализаторы, синтезированные на основе носителей, полученных одновременным электроосаждением Ni и Sn на углеродную сажу Vulcan XC-72, характеризуются наиболее низкими потенциалами начала окисления этанола. Эти же катализаторы проявили наиболее высокую активность в РВК.

В четвертой главе описан поиск оптимальных условий электроосаждения кобальта на дисперсный углерод. Для получения композитных носителей на основе кобальта, содержащих не менее 5% масс. металла, изменяли состав электролита, плотность тока и продолжительность электролиза. Наилучшие результаты с точки зрения достижения в полученном материале высокого содержания кобальта (от 4.4 до 7.7 %) получены для электролита следующего состава (г/л): CoSO₄ – 80; NiSO₄ – 40; H₃BO₃ – 40; CuSO₄ – 1. Для данного состава электролита был определен оптимальный токовый режим от 0.8 до 1.2 А (площадь рабочего электрода 1.5 см², объем электролита 50мл, масса углерода – 0.5 г). При I > 1.2 А, так же, как и при подкислении электролита, наблюдалось бурное выделение водорода, что приводило к снижению массовой доли осаждаемого металла.

Для дальнейших исследований были выбраны носители 2х составов с содержанием кобальта 5.9 (Co/C_7) и 7.7 (Co/C_8) % масс. Согласно результатам

рентгенофазового анализа (рис. 5) в образцах CoO/C-материалов с различным содержанием кобальта, присутствует фаза CoO и C.

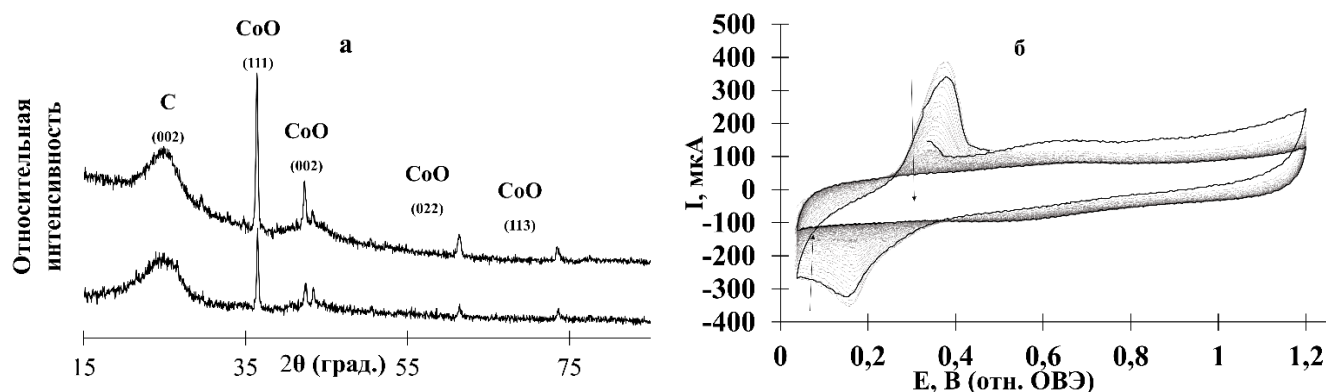


Рисунок 5 – (а) Рентгеновские дифрактограммы CoO/C-материалов: 1– образец Co/C_7; 2 – образец Co/C_8. (б) Циклические вольтамперограммы (100 циклов), полученные для образца CoO/C (Co/C_8) в 0.1 М хлорной кислоте

Катодные пики на ЦВА связаны с восстановлением оксида кобальта до Co. Растворение Co и постепенное вымывание ионов кобальта из слоя, нанесенного на поверхность стеклографитового электрода, приводит к уменьшению анодных пиков ЦВА от цикла к циклу (рис. 5 б). После 100 ЦВА наблюдается полное растворение металлической фазы в исследуемом материале.

Для нанесения частиц платины на CoO/C материалы был выбран метод синтеза с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората натрия. Совместный анализ данных вольтамперометрии и рентгенофазового анализа (табл. 4) позволяют предположить, что в процессе синтеза катализаторов в растворе платинохлороводородной кислоты первоначально происходит растворение соединений кобальта, но при последующем добавлении такого сильного восстановителя, как NaBH_4 , имеет место совместное восстановление кобальта и платины с образованием НЧ твердого раствора, содержащего оба металла.

Величина ЭХАП у JM20 ($74 \text{ м}^2/\text{г}$) оказалась выше, чем у образцов PtCo/C_8, PtCo/C_7 ($40 - 50 \text{ м}^2/\text{г}$), содержащие 14 и 17 % Pt соответственно, что может быть обусловлено более сильной агломерацией НЧ PtCo в этих материалах (таблица 4).

Активность полученных PtCo/C катализаторов была исследована методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. Расчет количества электронов (n), участвующих в токогенерирующей реакции, показал, что для всех исследованных катализаторов величина n находится в интервале 3.8 – 4.3, что свидетельствует о преимущественном 4-х электронном механизме разряда молекул кислорода. Несмотря на меньшее значение ЭХАП образца PtCo/C_7 по сравнению с коммерческим Pt/C материалом, масс-активность этого катализатора в РВК, примерно в 1.5 раза выше, чем масс-активность образца JM20: 372 против 224

А/г(Pt) (табл. 4). Причина повышенной активности PtCo/C материалов в РВК может быть связана с промотирующим действием кобальта, образующего с платиной твердый раствор. Также необходимо отметить, что твердый раствор состава Pt₃Co широко описан в литературе и, мнению многих исследователей, является оптимальным. К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют объяснить большую активность материала PtCo/C_7, по сравнению с PtCo/C_8. Можно предположить, что повышенная активность связана с оптимальным составом поверхности наночастиц этого катализатора. Масс-активность образца PtCo/C_8 в РВК оказалась несколько выше активности коммерческого материала JM20. Несмотря на большее значение ЭХАП, этот образец значительно уступает образцу PtCo/C_7 (табл. 4, рис. 6).

Таблица 4 – Некоторые параметры, характеризующие состав, микроструктуру и электрохимическое поведение PtCo/C электрокатализаторов

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	ЭХАП м ² /г(Pt)	Масс-активность, А/г(Pt) (при E = 0.9В)	Уд. кинет. ток, А/м ² (Pt) (при E = 0.9В)	E _{1/2} , В (1600 об/мин)	Состав (расчет по закону Вегарда)	Средний размер кристаллитов Pt (PtCo), нм	n
PtCo/C_7	17	40±5	372±18	9.3±0.93	0.93	~Pt ₃ Co	2.1±0.2	4.3
PtCo/C_8	14	50±4	284±14	5.7±0.57	0.90	~Pt ₃ Co	2.3±0.2	3.8
JM20	20	74±7	224±11	3.3±0.33	0.91	Pt	2.2±0.2	4.2

Эксперименты по оценке стабильности образцов PtCo/C катализаторов, проведенные в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В, показали снижение величины ЭХАП после 2000 циклов: с 40 до 28 м²/г для образца PtCo/C_7 (~ 30% от начальной величины) и с 50 до 37 для PtCo/C_8 (~ 33% от начальной величины) (рис. 6). Коммерческий Pt/C-электрокатализатор при этом деградировал значительно сильнее: его ЭХАП изменилась от 73 до 28 м²/г(Pt). Результаты стресс-тестирования катализаторов показали, что лучший из полученных каталитических материалов PtCo/C_7 почти в 4 раз стабильнее по изменению величины ЭХАП и в 2.6 раза по изменению активности в РВК, по сравнению с коммерческим образцом JM20.

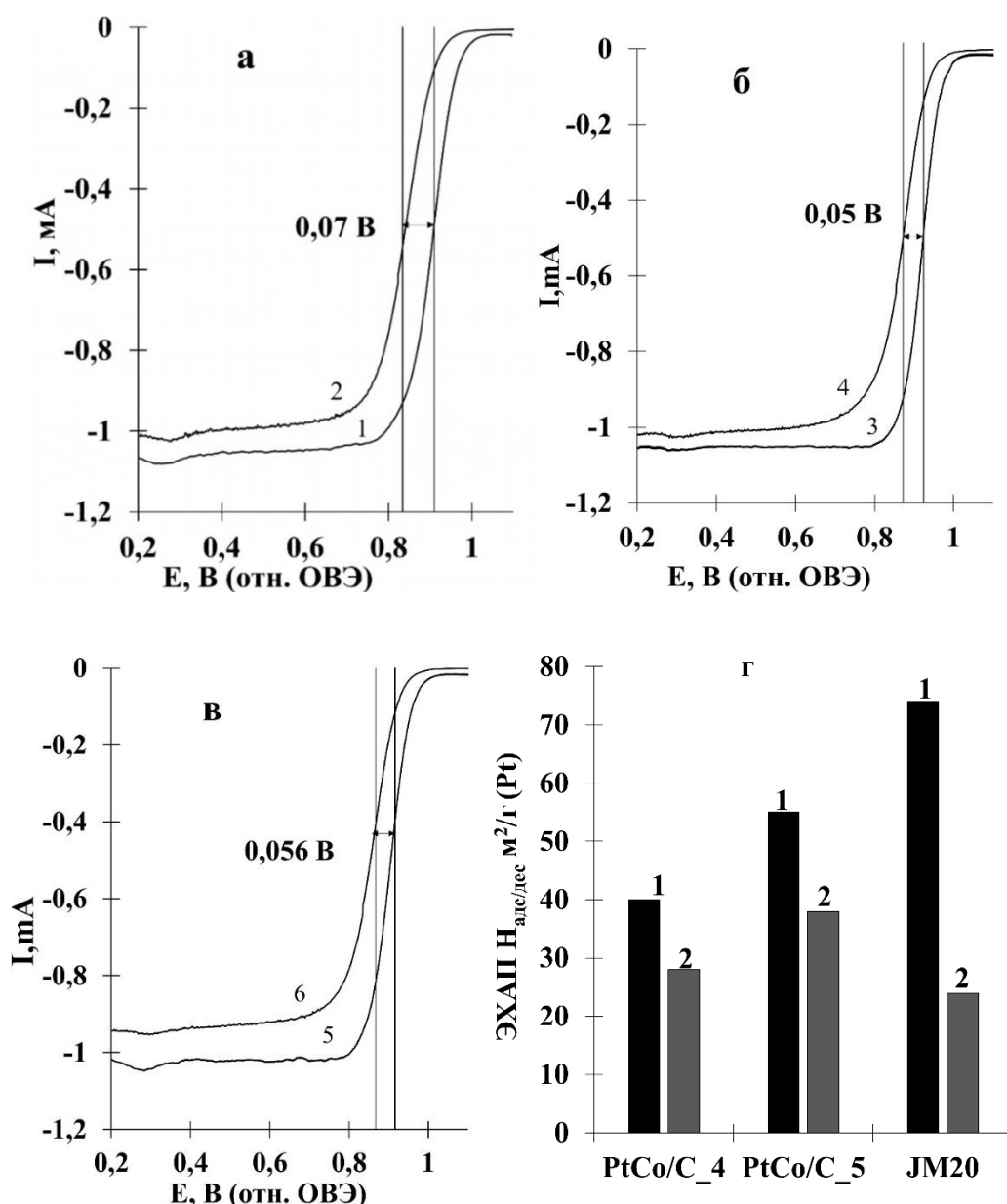


Рисунок 6 – Зависимость скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода на образцах: 1 – Pt/Co/C_7; 2 – Pt/Co/C_8; 3 – JM20. Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 оборотов в минуту. Атмосфера O₂. (г) – величины ЭХАП катализаторов до (1, 3, 5) и – после стресс-теста (2, 4, 6)

В пятой главе описана оригинальная методика электроосаждения кобальта на дисперсные частицы, находящиеся в углеродной пасте. Для этого была сконструирована специальная ячейка, в которой донная никелевая пластина являлась катодом (рис. 7). Синтез структур Co_xO_y/C производился путем электрохимического осаждения металлических частиц на углеродную пасту, нанесенную ровным слоем на никелевый катод. Пасту получали путем диспергирования 1 г углерода марки Vulcan XC72 в органическом растворителе в течении 1 мин. По результатам оптимизации в качестве растворителя для формирования углеродного слоя был выбран глицерин (рис. 7 а). Ячейку заполняли электролитом следующего состава: CoSO₄·7H₂O – 500г/л, NaCl – 15, H₃BO₃ – 45.

Аккуратно, для предотвращения преждевременного размытия суспензии, в электролит погружали графитовый анод и производили процесс электроосаждения. Как видно из схемы процесса (рис. 7), при пропускании тока через ячейку происходило формирование частиц металла на поверхности частиц углерода в суспензии. В результате диффузии и размывания суспензии вследствие закипания и выделения газообразного водорода, «поверхность» углерода постоянно обновлялась. В процессе пребывания Co/C в электролите, его фильтрования и высушивания, происходило окисление наночастиц металлического кобальта, вследствие чего материал, полученный после завершения электролиза, представлял собой $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$.

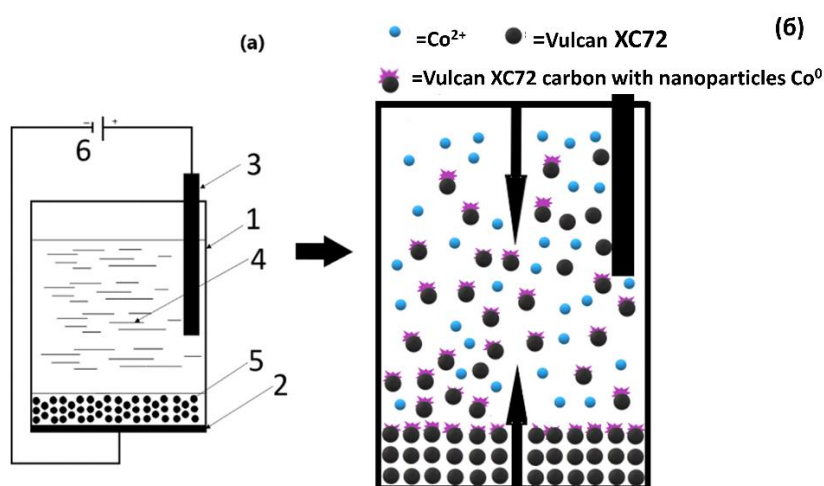


Рисунок 7 – Схема установки для синтеза $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалов путем электроосаждения (а): 1 – тefлоновый корпус, 2 – никелевый катод, 3 – графитовый анод, 4 – электролит, 5 – углеродная суспензия, 6 – источник постоянного тока; и схема процесса (б)

При изменении силы тока от 0.5 до 3 А (площадь рабочего электрода 7 см^2 , объем электролита 50 мл, масса углерода – 1г) были получены $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалы с содержанием аморфного оксида кобальта от 0 до 38% масс. Для дальнейшего синтеза платинокобальтовых катализаторов были выбраны 2 образца с содержанием оксида кобальта 8 и 25% масс. полученные при токах 0.7 и 1.4 А, соответственно.

Первоначально, на образец $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ с массовой долей оксида кобальта 8% методом жидкофазного боргидридного синтеза была нанесена платина. Для определения влияния рН на характеристики полученных материалов, синтез проводили в щелочной (рН=13), нейтральной (рН=7) и кислой (рН=2) средах. Количество прекурсора платины (H_2PtCl_6) рассчитывали таким образом, чтобы при полном восстановлении металлов, атомное соотношение Pt:Co в полученных материалах составляло 1:1. Массовая доля Pt в материалах, полученных в различных средах (табл. 5), фактически находилась в интервале от 13 до 16%. По данным рентгенофазового анализа наименьшим размером кристаллитов платины характеризуется образец PCC2, полученный в нейтральной среде, а наибольшим размером - образец PCC3, полученный при синтезе в кислой среде (табл. 5).

На основе сравнения состава или структуры катализаторов, полученных при разных рН, в качестве оптимальной была выбрана нейтральная среда, после чего с использованием носителя $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ с массовой долей оксида кобальта 25% методом боргидридного синтеза был получен катализатор с массовой долей платины 30% (табл. 5).

Таблица 5 – Характеристики PtCo/C материалов, полученных на основе $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ носителей с массовой долей оксида кобальта 8% (PCC1, PCC2, PCC3) и 25% (PCC4)

Образец	рН среды при синтезе	Массовая доля Pt, % масс.	Состав металлической компоненты по РФА	Соотношение компонентов по данным РФЛА	Средний размер кристаллитов Pt, нм	Параметр решетки, Å
PCC1	13	16±1.6	Pt _{6.4} Co	Pt _{1.9} Co	2.8±0.2	3.872
PCC2	7	14±1.4	Pt _{6.9} Co	Pt _{1.6} Co	2.6±0.2	3.875
PCC3	2	13±1.3	Pt _{7.3} Co	Pt _{1.7} Co	3.8±0.3	3.877
PCC4	7	30±3.0	Pt _{7.1} Co	Pt _{1.1} Co	3.3±0.3	3.876
JM20	-	20	-	-	2.3±0.2	3.923
JM40	-	40	-	-	3.0±0.3	3.923

По результатам ПЭМ в материале PCC2 присутствует большое количество наночастиц, диаметром от 1.5 до 3.5 нм. (рис. 8), а также отдельные крупные агломераты наночастиц. Средний размер PtCo наночастиц для материала PCC4 (3.0 нм), что несколько выше среднего размера кристаллитов, определенного по данным РФА. Результаты элементного картирования фрагментов поверхности материалов PCC2 и PCC4 указывают на преимущественную локализацию атомов платины и кобальта в одних и тех же местах (наночастицах) (рис. 8), что также подтверждает преимущественное формирование биметаллических наночастиц в результате синтеза. Определение состава исследуемых образцов методом локального микроанализа дало атомное соотношение PtCo_{1.0} и PtCo_{1.3} для PCC2 и PCC4, соответственно. Эти составы несколько отличаются от таковых, определенных другими методами анализа (табл. 5), но в целом подтверждают высокое содержание кобальта в полученных материалах.

По результатам циклической вольтамперометрии (рис. 9) установлено, что для PtCo/C-образцов, полученных в различных средах, величины удельных токов адсорбции/десорбции водорода значительно ниже по сравнению коммерческим материалом JM20. Действительно, расчет величины ЭХАП по адсорбции/десорбции водорода показал, что для коммерческого Pt/C материала

величина ЭХАП в 1.3 – 1.85 раз больше по сравнению с PtCo/C образцами. Наименьшей величиной ЭХАП характеризуется материал PСС3, полученный в кислой среде. Необходимо отметить что с увеличением массовой доли Pt в PtCo/C-образцах не происходит уменьшения ЭХАП, что является позитивным отличием от коммерческих Pt/C материалов, для которых характерно сильное уменьшение величины ЭХАП с 74 до 48 м²/г при увеличении массовой доли Pt от 20 до 40%.

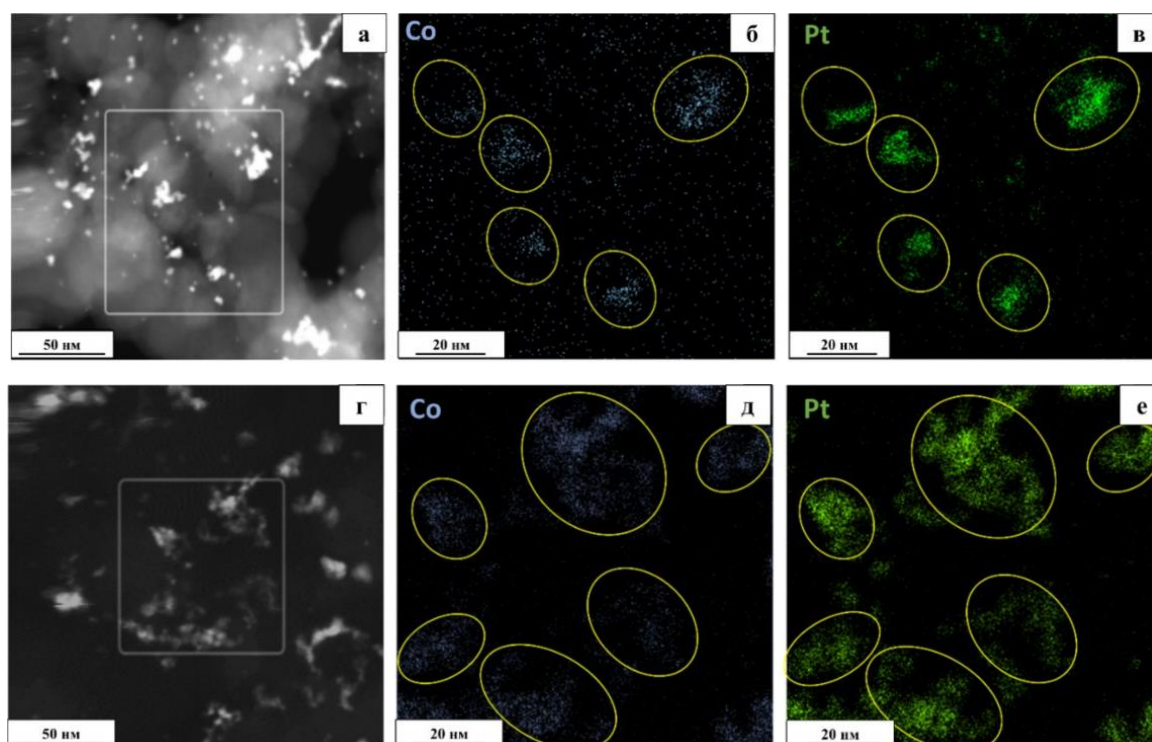


Рисунок 8 – Элементное картирование фрагментов поверхности PtCo/C образцов PСС2 (а, б, в) и PСС4 (г, д, е)

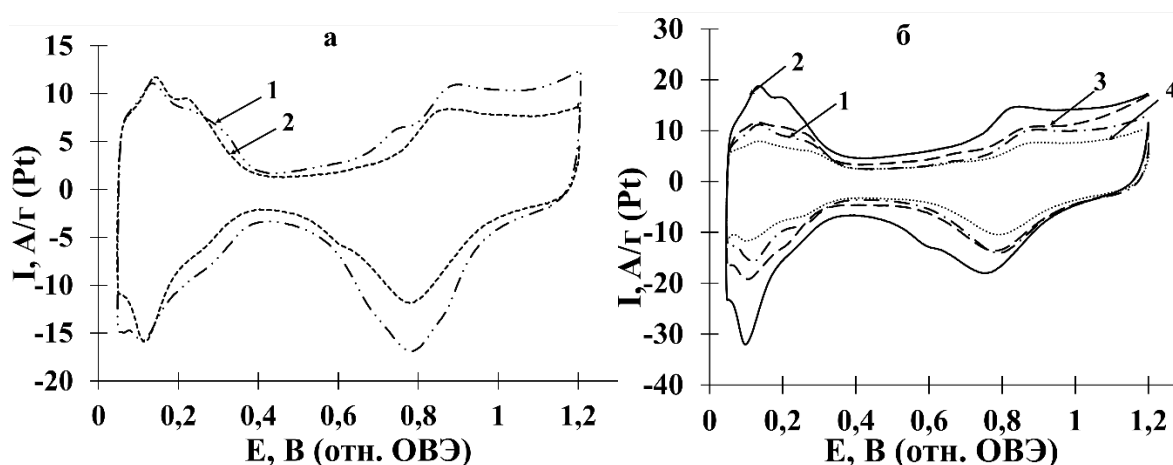


Рисунок 9 – Циклические вольтамперограммы, измеренные на стандартизированных катализаторах (2-й цикл). Электролит 1 М НСlO₄, атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. (а) 1 – коммерческий образец Pt/C (JM40); 2 – PСС-4 и (б) 1 – PСС-2; 2 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 3 – PСС-1; 4 – PСС-3

Сравнение потенциодинамических кривых электровосстановления кислорода показывает, что для биметаллических PtCo/C образцов с низкой массовой долей Pt величины масс-активности сопоставимы, а в ряде случаев образцы проявляют активность до 53% выше по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором JM20.

Таким образом, активность лучших из полученных PtCo/C катализаторов как в расчете на массу платины, так и в расчете на величину удельной поверхности значительно превышает активность коммерческих Pt/C аналогов. Установлено, что среди PtCo/C материалов, полученных при разных рН, наибольшей удельной активностью характеризуется материал, синтезированный в нейтральной среде. Увеличение загрузки металлической компоненты для PtCo/C катализаторов, полученных в нейтральной среде, не приводит к снижению масс-активности в РВК. При этом, несмотря на меньшую величину ЭХАП, коммерческий Pt/C катализатор JM40 характеризуется большей масс-активностью в РВК, по сравнению с катализатором JM20.

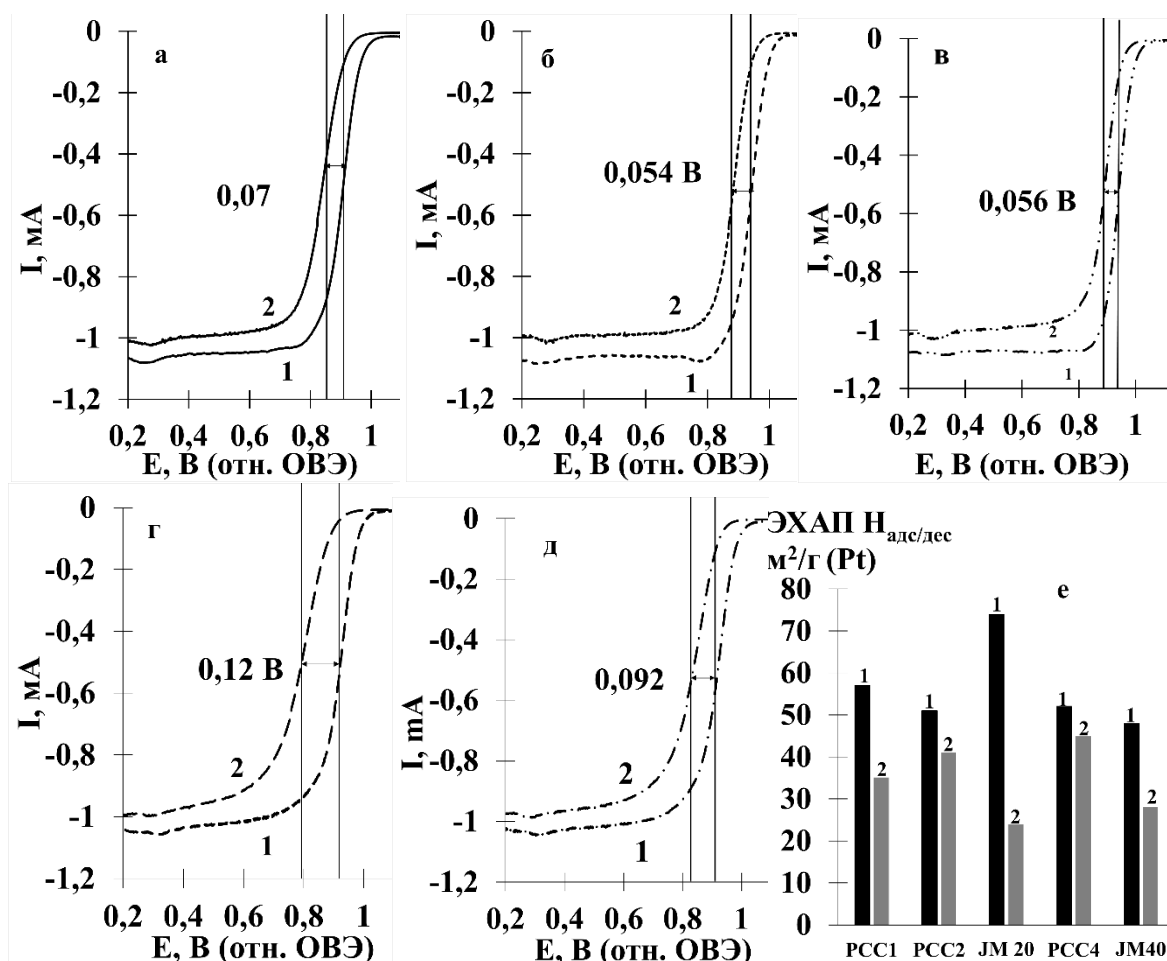


Рисунок 10 – Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на свежеприготовленных электродах (1) и после стресс-теста на стабильность (2000 циклов) (2): (а) - коммерческий образец Pt/C (JM20); (б) - коммерческий образец Pt/C (JM40); (в) - образец PCC-4; (г) - образец PCC-1; (д) - образец PCC-2.

Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 оборотов в минуту. Атмосфера O₂. (е) – значения ЭХАП электродов до (1) и после (2) стресс-тестирования

Оценка активности катализаторов в РВК после стресс-теста, проведенного в тех же условиях, что и в главе 4, показывает снижение характеристик для всех исследованных материалов: уменьшение величины ЭХАП, сдвиг потенциала полувольты в область менее положительных потенциалов (рис.10 а-е) и значительное снижение масс-активности. Сравнение активности материалов после стресс-теста указывает на то, что увеличение содержания платины катализаторах значительно повышает их стабильность. Поэтому при сравнительной оценке стабильности изученных PtCo/C и Pt/C катализаторов, они были разделены на две группы по массовой доле Pt: первая группа до 20% и вторая группа - около 40% Pt в образцах.

По результатам сравнительной оценки катализаторов первой группы, наибольшую стабильность продемонстрировали биметаллические PtCo/C образцы. Так величина ЭХАП после стресс-теста для образцов PCC-1 и PCC-2 составила ~ 61% и ~ 80% от начальной величины, в то время как для коммерческого Pt/C катализатора JM20% - только 32%. Масс-активность катализаторов после завершения стресс-теста была измерена при потенциале – 0.85 В. Для катализатора PCC-2 масс-активность в образце после стресс-тестирования оказалась на 64 % выше, чем у катализатора JM-20. При этом для PCC-1 активность после стресс-тестирования оказалась близка к таковой у катализатора JM-20: 142 А/г(Pt) и 145 А/г(Pt), соответственно.

При повышении массовой доли платины в катализаторах наблюдается значительное повышение стабильности. Так для образца PCC-4 значение ЭХАП после 2000 циклов составило ~ 86% от начальной величины, что значительно превышает результаты для коммерческого Pt/C катализатора JM40, для которого остаточная ЭХАП составила ~ 58% от начальной величины. Определённая при потенциале 0.85 В масс-активность для материала PCC-4 после стресс-теста осталась на достаточно высоком уровне 466 А/г (Pt), по сравнению с Pt/C катализатором, активность которого составила 246 А/г(Pt). Таким образом разработанная методика позволяет получать Co_xO_y/C носители, которые являются перспективными материалами для дальнейшего синтеза на их основе платиносодержащих катализаторов. Катализаторы, полученные на основе композитных Co_xO_y/C носителей, демонстрируют высокую активность в РВК и повышенную стабильность относительно коммерческих катализаторов JM20 и JM40.

Заключение

Проведенное исследование показало, что использование метода электроосаждения Sn, SnNi и Co на частицы дисперсного углеродного носителя позволяет получать композиционные MO_x/C носители, перспективные для дальнейшего использования в синтезе платиносодержащих электрокатализаторов. Показано, что MO_x/C материалы, полученные методом электроосаждения на частицы дисперсного углеродного носителя, характеризуются размерами частиц

оксида от 2 до 200 нм. Методика электроосаждения металла на углерод, находящийся в суспензии, применима для получения $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалов с массовой долей оксида до 10%. Разработана новая методика осаждения кобальта на частицы углерода в углеродной пасте, позволяющая получать $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалы с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 %. Представленные в работе методы электроосаждения имеют значительный потенциал для дальнейшего усовершенствования, что в свою очередь позволит расширить границы их применения и может способствовать внедрению в промышленное производство.

Разработка методов электролитического синтеза MO_x/C композитных носителей, получение и изучение электрохимического поведения платиносодержащих катализаторов на их основе позволили сделать следующие выводы:

1. При введении в электролит оловянирования добавки ϵ -капролактама, SnO_2/C носитель, полученный методом электроосаждения олова на углерод, имеет более развитую структуру и меньший размер кристаллитов оксида олова (IV) по сравнению с материалом, полученным в отсутствие капролактама. Платиносодержащие катализаторы на основе такого носителя проявляют более высокую активность в РВК по сравнению с аналогами, полученными без добавления капролактама.

2. Электроосаждение на углерод, находящийся в суспензии, металлов из электролита, содержащего соединения олова и никеля, позволяет получить композиционные носители, содержащие фазы $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni и NiO . По совокупности значений параметров (E_n , I_{\max} , $Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$) PtSnNi/C катализаторы, полученные на основе таких композитных носителей, продемонстрировали более высокую активность в РОМ и РОЭ по сравнению с коммерческими Pt/C и PtRu/C катализаторами. Потенциалы начала окисления в РОЭ для PtSnNi/C ниже на величину 0.27-0.29 В, а I_{\max} в 1.7-1.8 раза выше, чем у PtRu/C катализатора.

3. Установлено, что методика электроосаждения металла на углерод, находящийся в суспензии, может быть применена для получения CoO/C материалов с массовой долей оксида до 10%. Разработана новая методика осаждения кобальта на частицы углеродной пасты, позволяющая получать $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материал с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 % с рентгеноаморфной структурой. PtCo/C катализаторы, синтезированные на основе $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ носителей, характеризуются размерами кристаллитов от 2.6 нм до 3.8 нм и соотношением $\text{Pt}:\text{Co}$ от 1.1 до 1.9 (по данным РФЛА). Такие катализаторы демонстрируют значительное более высокую стабильность и активность в РВК по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами JM20 и JM40.

Проведенная работа показала перспективность применения методов электроосаждения в углеродной суспензии для синтеза композитных MO_x/C ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ni}, \text{Co}$) носителей, на основе которых, в свою очередь, получены высокоактивные платиносодержащие наноструктурные электрокатализаторы.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах

1. Mauer, D.K. Gram-Scale Synthesis of CoO/C as Base for PtCo/C High-Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction / D.K. Mauer, S.V. Belenov, V.E. Guterman, A.V. Nikolsky, A. Kozakov, A.Y. Nikulin, D.V. Alexeenko, O.I. Safronenko // *Catalysts*. – 2021. – V. 11, № 12. – P. 1539.
2. Мауэр, Д.К. Композиционные Pt/(SnO₂/C) и PtSnNi/C катализаторы в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов / Д.К. Мауэр, С.В. Беленов, Л.М. Скибина, В.Е. Гутерман // *Электрохимия*. – 2021. – Т. 57. – № 8. – С. 492–506.
3. Мауэр, Д.К. Дисперсные кобальтсодержащие углеродные носители и платиновые электрокатализаторы на их основе. / Д.К. Мауэр, Л.М. Скибина, В.А. Волочаев, В.Е. Гутерман // *Электрохимия*. – Т. 55. – № 4. – 2019. – С. 424–435.
4. Скибина, Л.М. Влияние органических кислот в присутствии циклических лактамов на кинетику электроосаждения и морфологию никелевых покрытий, модифицированных полимером / Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр, А.И. Соколенко, О.А. Дуран Дельгадо // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – Т.55 – №3. – 2019. – С. 1–10

Патенты:

1. Мауэр, Д.К., Новомлинский И.Н., Скибина Л.М. Способ получения наноструктурного оксида кобальта на углеродном носителе, Патент на изобретение RU 2723558 C1 от 07 июня 2018.
2. Гутерман В.Е., Новомлинский И.Н., Скибина Л.М., Мауэр Д.К. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе, Патент РФ на изобретение RU 2656914 C1 от 19 сентября 2017.

Тезисы и статьи в материалах конференций:

1. Мауэр, Д.К. Влияние строения и концентрации пав на кинетику электроосаждения меди из сульфатных электролитов / Д.К. Мауэр, Л.М. Скибина // *Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей*. – Ростов-на-Дону. 2016. С.78
2. Скибина Л.М., Влияние аминокислот на кинетику электроосаждения и качество никелевых покрытий / Л.М. Скибина, Э.А. Кудряшова, Д.К. Мауэр, А.Ю. Соколенко // *Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей*. Ростов-на-Дону. 2017. С 293.
3. Максименко, Ю.М. Поиск оптимальных условий электроосаждения кадмия и олова на углеродный носитель, находящийся в суспензии / Ю.М. Максименко, Д.К. Мауэр, Л.М. Скибина, И.Н. Новомлинский // *Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей*. Ростов-на-Дону. 2017. С. 249.
4. Скибина, Л.М. Электрохимическое осаждение никеля, олова и кадмия с ε-капролактамом в присутствии некоторых органических кислот / Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр, О.А. Дуран Дельгадо // Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов» памяти чл.-корр. Ю. М. Полукарова: Сборник докладов. Москва. 2017. С.74.
5. Мауэр, Д.К. Оптимизация условий электросажения металлов на углеродный носитель, находящийся в суспензии / Д.К. Мауэр, В.Д. Иванченко, Л.М. Скибина, В.А. Волочаев // *Химия: достижения и перспективы: сборник научных статей*. Ростов-на-Дону. 2018. С. 268

6. Скибина, Л.М. Электроосаждение никельорганических покрытий в присутствии циклических лактамов и некоторых органических кислот. / Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр, А.И. Соколенко // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (Фагран-2018) Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. 2018. С. 173–175.

7. Мауэр, Д.К., Влияние состава электролита и режима электролиза на формирование оксидноуглеродных носителей для топливных элементов / Д.К. Мауэр, Л.М. Скибина, В.А. Волочаев // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН -2018) Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. 2018. С. 136–138.

8. Мауэр, Д.К. Синтез и основные характеристики платиносодержащих катализаторов на основе полученного электроосаждением С/СоО носителя / Мауэр, Д.К., Беленов, С.В. // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021). Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая. Воронеж. 2021. С. 102–104.

9. Mauer, D.K. Highly efficient Pt/(SnO₂/C) and PtSnMe/C catalysts for the reaction of oxygen electroreduction and electrooxidation of alcohols / D.K. Mauer, S.V. Belenov, A.Yu. Nikulin // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2021. Conference Proceedings. Sochi. 2021. С. 193–195.