

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



На правах рукописи

Невельская Алина Кирилловна

Термическая обработка как способ улучшения структурных и
электрохимических характеристик платиносодержащих
электрокатализаторов

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Ростов-на-Дону – 2023 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Платиносодержащие электрокатализаторы и типы их предобработки.....	13
1.2 Термическая обработка Pt/C электрокатализаторов.....	17
1.3 Термическая обработка PtM/C электрокатализаторов	18
1.4 Особенности термообработки PtCo/C электрокатализаторов	20
1.5 Особенности термообработки PtNi/C электрокатализаторов	25
1.6 Особенности термообработки PtCu/C электрокатализаторов	28
1.7 Особенности термообработки PtCr/C электрокатализаторов	31
1.8 Сравнение влияния термообработки катализаторов, легированных различными d-металлами.....	33
1.9 Допирование углеродного носителя.....	36
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	38
2.1 Методика получения катализаторов.....	38
2.2 Методика проведения термической обработки.....	39
2.3 Методы изучения химического состава и микроструктуры катализаторов	40
2.3.1 Определение массовой доли методом гравиметрии.....	40
2.3.2 Определение соотношения металлов методом рентгенофлуоресцентного анализа	40
2.3.3 Рентгенофазовый анализ	40
2.3.4 Электронно-микроскопические исследования.....	41
2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	42
2.4 Электрохимические методы исследования.....	42
2.4.1 Методика подготовки электродов для электрохимических измерений	42
2.4.2 Стандартизация поверхности электрода.....	43

2.4.3	Определение величины электрохимически активной площади поверхности катализатора методом циклической вольтамперометрии....	43
2.4.4	Оценка активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода.....	44
2.4.5	Оценка стабильности катализаторов.....	46
2.4.6	Оценка активности катализаторов в МЭБ.....	47
3	ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ.....	48
3.1	Влияние термической обработки на морфологию Pt/C катализаторов	48
3.2	Оценка влияния термообработки на активность и стабильность Pt/C катализаторов	53
4	ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PtM (M=Ni, Co, Cu)/C КАТАЛИЗАТОРОВ	57
4.1	Оценка влияния термообработки на структуру и каталитическую активность биметаллических PtCo/C и PtNi/C катализаторов	57
4.1.1	Оценка влияния термообработки на структуру биметаллических PtCo/C и PtNi/C катализаторов	57
4.1.2	Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCo/C катализатора	63
4.2	Оценка влияния термообработки на структуру и каталитическую активность биметаллических PtCu/C катализаторов	69
4.2.1	Оценка влияния термообработки на структуру биметаллических PtCu/C катализаторов различного состава	69
4.2.2	Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов	73
5	ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ НОСИТЕЛЯ	80

5.1	Оценка влияния термообработки на структуру и морфологию PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом носителя	80
5.2	Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом носителя.....	89
	Заключение	99
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	101

Список обозначений и сокращений

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно-электродный блок

РВК – реакция восстановления кислорода

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица (ы)

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ПРЭМ – просвечивающая растровая электронная микроскопия

FWHM – полная ширина пика на половине его высоты, рад

$D_{\text{ср (кр)}}$ – средний размер кристаллитов, нм

$D_{\text{ср (нч)}}$ – средний размер наночастиц, нм

a – параметр кристаллической решетки, Å

СС – степень сплавления, %

ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности платины, $\text{м}^2/\text{г}$ (Pt)

ЭХАП₃₀₀₀₀ – площадь электрохимически активной поверхности платины после стресс-тестирования, $\text{м}^2/\text{г}$ (Pt)

$i_{\text{к}}$ – кинетический ток, А

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны, В

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) находят все более широкое применение в сфере электротранспорта, беспилотных авиационных систем, источников энергии для портативных устройств и т. д. Важным компонентом топливного элемента является платиносодержащий катализатор, представляющий собой платиновые или биметаллические PtM (M = Co, Cu, Ni, Cr, Fe и др.) наночастицы, закрепленные на высокодисперсном носителе. Биметаллические катализаторы могут обладать более высокой активностью и стабильностью, а также способны снизить содержание драгоценного металла в каталитическом слое. В то же время использование PtM нередко сопровождается попаданием катионов неблагородных металлов в ионообменные материалы. Это негативное явление приводит к снижению мощности и продолжительности работы ТЭ. Для повышения устойчивости биметаллических катализаторов в условиях функционирования ТЭ применяют различные типы их обработки, в том числе термическую обработку и/или обработку в различных кислотах. Такая обработка влияет на химическую структуру и морфологию катализатора, то есть форму, размер и дисперсию размерного распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя. Определение оптимальных условий проведения термической обработки (температура, длительность, химический состав атмосферы) в зависимости от состава и морфологии катализатора позволяет повысить каталитическую активность и стабильность биметаллических катализаторов, что определяет актуальность проводимых исследований.

Степень разработанности темы исследования. Получению, исследованию свойств и изучению закономерностей функционирования биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов, предназначенных для использования в низкотемпературных ТЭ с протонообменной мембраной, посвящено достаточно большое количество

научных работ. Показано, что электрохимическое поведение электрокатализаторов обусловлено их химическим составом и структурой, а также морфологией наночастиц PtM и углеродного носителя, в том числе равномерностью распределения металлических наночастиц по его поверхности. В частности, Алексеенко А.А. и соавторами показано, что биметаллические PtCu/C электрокатализаторы с градиентной структурой наночастиц могут проявлять более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК), чем катализаторы на основе платинородного твердого раствора и коммерческие Pt/C аналоги. Термином «градиентная структура наночастиц» авторы обозначили постепенный рост концентрации платины и снижение концентрации М в направлении от ядра к поверхности наночастиц.

В работах Antolini E., Kinoshita K., Mayrhofer K. J. J. и Леонтьева И.Н. показано, что скорость электровосстановления кислорода на поверхности катализатора может зависеть от размера частиц катализатора и морфологии поверхности. Беленовым С.В., Rui L., Wang Z. и другими исследователями изучено влияние термической обработки на активность в РВК и стабильность различных биметаллических катализаторов.

Таким образом, повышение коррозионно-морфологической стабильности и/или активности катализатора в РВК может быть достигнуто за счет модификации структуры наночастиц и катализатора посредством термической обработки. Она может быть использована для управления составом поверхности наночастиц, их размером и формой, и, как следствие, электрохимическим поведением платиносодержащих катализаторов. При этом оптимальные условия термообработки определяются экспериментальным путем и зависят от состава и природы легирующего компонента, морфологии исходных катализаторов. Важно отметить, что не существует систематических исследований подбора оптимальных условий термической обработки в зависимости от состава, структуры и морфологии катализаторов.

Целью данной работы является разработка научных основ модификации структуры и улучшения электрохимических характеристик платиносодержащих Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C электрокатализаторов для катодов низкотемпературных топливных элементов путем их термической обработки.

В рамках поставленной цели необходимо было решить задачи:

- изучить влияние термической обработки в диапазоне температур от 250 до 400 °С на структуру, морфологию, активность в РВК и стабильность полученных и коммерческих Pt/C катализаторов с различным содержанием платины;

- исследовать закономерности электрохимического поведения катализаторов PtM (M = Cu, Co, Ni)/C различного состава, обусловленные эволюцией их структуры и морфологии вследствие термической обработки при различных температурах для выработки практических рекомендаций по выбору условий обработки в зависимости от состава катализатора;

- выявить степень воздействия термической обработки на структуру и электрохимическое поведение биметаллических PtCu/C катализаторов, в случае использования углеродного носителя, допированного атомами азота, для улучшения их электрохимических характеристик.

Научная новизна работы:

Впервые показано, что термическая обработка при 350 °С PtCu наночастиц, имеющих градиентную структуру, приводит к их трансформации в неупорядоченный твердый раствор, независимо от типа используемого углеродного носителя, и изменению состава их поверхности, что приводит к улучшению электрохимических характеристик катализаторов.

Показано, что для катализаторов с неравномерным распределением наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя после термической обработки при температурах выше 300 °С характерно формирование крупных агломератов наночастиц, что обуславливает появление на рентгенограммах

отражений фазы платины характерной формы с широким основанием и узким пиком.

Термическая обработка при 350 °С PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом углеродного носителя, независимо от структуры биметаллических наночастиц приводит к улучшению их структурных характеристик и повышению активности в РВК.

Практическая значимость результатов работы.

Определены оптимальные температурные режимы обработки платиносодержащих катализаторов различных составов и структур в инертной атмосфере, обеспечивающие их максимальную стабильность и активность в РВК. Для PtCu/C катализаторов рекомендуется использовать обработку при температуре около 350 °С, для PtCo/C – не менее 350 °С и не более 800 °С. Термическая обработка PtNi/C катализаторов не приводит к увеличению их активности в РВК.

Благодаря сочетанию термической обработки при 350 °С и использованию азотсодержащего углеродного носителя активность в РВК PtCu/C катализатора возросла до 1430 А/г (Pt), что в 6.4 раза превышает активность коммерческого Pt/C катализатора с тем же содержанием платины. Использование термической обработки PtCu/C катализатора позволило увеличить максимальную мощность мембранно-электродного блока на 15 % до 696 Вт/г(Pt), что превышает характеристики аналогичных МЭБ, использующих коммерческие аналоги. Полученные результаты могут быть использованы при разработке нового поколения электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, тестирование в мембранно-электродном блоке, порошковая дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия

высокого разрешения с элементным картированием поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.

Основные положения, выносимые на защиту:

Данные о влиянии термической обработки в инертной атмосфере при температурах до 400 °С Pt/C катализаторов с различным содержанием платины и типом используемого углеродного носителя на их структурные характеристики и электрохимическое поведение в кислых средах.

Результаты исследований влияния термической обработки при различных температурах для биметаллических PtM (M = Cu, Co, Ni)/C катализаторов различного состава на их структуру, морфологию, величину электрохимически активной площади поверхности, активности в РВК и стабильности.

Данные о влиянии термической обработки катализаторов, содержащих наночастицы PtCu, нанесенные на допированный азотом углеродный носитель, на структуру и состав поверхности биметаллических частиц и их электрохимическое поведение, включая оценку их активности в мембранно-электродных блоках.

Личный вклад соискателя в работу заключается в проведении анализа литературных данных по тематике исследования, выполнении экспериментальной части работы по термической обработке Pt/C и PtM (M = Cu, Co, Ni)/C катализаторов, исследованию ВАХ, активности в РВК и стабильности полученных катализаторов. Интерпретация полученных результатов, постановка задач, выбор необходимых методов исследования, представление результатов, формулирование выводов по выполненной работе выполнены совместно с научным руководителем. Публикации написаны в соавторстве.

Измерения РФА проводились на химическом факультете ЮФУ (Никулиным А.Ю.), ПЭМ - в центре «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва) и Панковым И.В. в центре коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия» (Южный федеральный

университет, Ростов-на-Дону), РФЛА в НИИ Физики ЮФУ (Топорковым Н.В.), РФЭС в НИИ физики ЮФУ (Никольским А.В.).

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов базируется на качественных измерениях на высокоточном поверенном научном оборудовании, в том числе в центре «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва) и центре коллективного пользования «Высоко разрешённая электронная микроскопия» (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону), последующей обработке результатов с использованием современных компьютерных технологий; использовании комплекса современных физико-химических методов исследования состава, структуры и каталитической активности полученных материалов в электрохимических процессах; согласованности полученных экспериментальных результатов с данными, известными из литературы в данной области исследования. Ключевые положения исследования прошли апробацию на ведущих российских и международных конференциях.

Апробация работы.

Материалы диссертации доложены на конференциях всероссийского и международного уровня: Ion Transport Organic or Inorganic Membranes (г. Сочи 2021 г.), 16-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка 2022 г.), XX Всероссийском совещании «Электрохимия органических соединений» (г. Новочеркасск 2022 г.), Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2018, 2019, 2020, 2021 г.).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: 4 статьи в журналах, реферируемых в базах данных Scopus и Web of Science, входящих в Перечень ВАК, и 11 тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, выводов, списка используемых литературных источников. Она изложена на 119 страницах, содержит 33 рисунка, 13 таблиц. Список используемых источников содержит 138 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Платиносодержащие электрокатализаторы и типы их преобработки

Развитие альтернативных источников энергии занимает важное место в современной науке. Топливные элементы (ТЭ) являются одним из перспективных альтернативных источников энергии [1,2] благодаря высокому КПД и низкому уровню выбросов. В настоящее время ТЭ используют в разных сферах деятельности человека – транспорт, стационарные установки, портативные устройства. Важной областью использования ТЭ является производство беспилотных летательных аппаратов.

В низкотемпературных топливных элементах для ускорения химических реакций на электродах, как правило, используются различные катализаторы, наиболее распространенными из которых являются нанесенные на углерод наночастиц (НЧ) платины (рисунок 1) [3–5]. Такие катализаторы давно нашли свое применение в коммерческих целях, так как имеют ряд преимуществ, таких как высокое значение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК). Для создания высокоэффективных низкотемпературных топливных элементов необходимо повысить удельные характеристики платиносодержащих катализаторов. Наличие благородного металла определяет высокую стоимость произведенной электроэнергии, и для ее понижения необходимо значительно уменьшить загрузку платины в каталитическом слое без снижения его удельных характеристик и стабильности. Возможным вариантом решения проблемы может служить повышение активности катализаторов за счет легирования платины различными d-металлами (Co, Ni, Fe, Cu и т.д.) [4–6]. Использование платиносодержащих НЧ с различным составом и структурой, нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель, в ряде случаев позволяет понизить содержание благородных металлов в материале при повышении активности и

стабильности катализатора [7–13]. Это позволяет не только экономить дорогостоящий металл, но и может повышать активность катализатора в РВК и его устойчивость к агломерации НЧ.

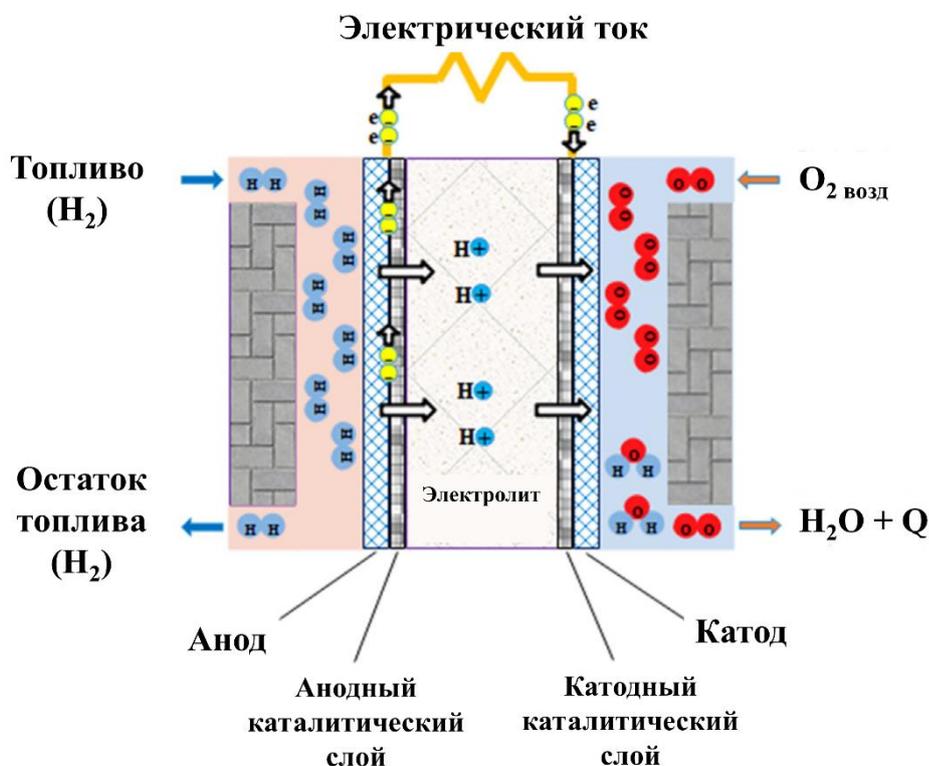


Рисунок 1 – Схематическое изображение низкотемпературного топливного элемента [14]

Можно выделить несколько факторов, определяющих увеличение электрокаталитической активности биметаллических катализаторов [15–17]:

- оптимизация энергии d-подуровня Pt (электронный эффект),
- увеличение площади поверхности в связи с выщелачиванием легирующего компонента;
- изменение расстояния между атомами платины, зависящее от природы легирующего компонента (структурный эффект).

В результате легирования платины d-металлами происходит уменьшение параметра кристаллической решетки, что благоприятно сказывается на диссоциативной хемосорбции кислорода.

Следует отметить, что особенности морфологии биметаллических катализаторов определяются формой, составом металлической компоненты, структурой и размером металлических НЧ, а также их пространственным распределением на поверхности носителя [18–21]. Кроме того, за счет легирования платины различными d-металлами может происходить упрочнение связи НЧ с носителем. Все эти факторы оказывают существенное влияние на активность катализаторов в РВК и их стабильность.

Отметим, что биметаллические системы имеют ряд недостатков, основной из которых склонность к растворению неблагородного компонента катализатора во время работы топливного элемента, что приводит к отравлению иономера в каталитическом слое и протонопроводящей мембраны [22,23]. Для решения данной проблемы получают материалы с особой структурой биметаллических НЧ: «оболочка-ядро» [24–27], градиентная структура [28,29], луковичная структура [30,31]. В НЧ с такой структурой предполагается, что слой платины на поверхности НЧ надежно защищает легирующий компонент от растворения в процессе эксплуатации катализатора.

Для решения этой проблемы возможно использовать различные виды предобработки катализаторов, которые можно разделить на обработку в кислотах [27,32–39] и термическую обработку [40–44].

Кислотная обработка – распространенный метод, предназначенный для удаления легирующего компонента, находящегося на поверхности НЧ [27,32–39]. Такая обработка позволяет избежать растворения неблагородного компонента в процессе функционирования топливного элемента [32–36]. Термическая обработка катализаторов часто используется как стадия синтеза биметаллических материалов на основе Pt/C катализаторов [45–47], оптимизация условий данной стадии синтеза является предметом отдельного исследования и не обсуждается в данной работе. В то же время термическая обработка как стадия предобработки катализаторов, полученных различными методами синтеза, может увеличивать активность и стабильность

платиносодержащих катализаторов за счет изменения состава и структуры поверхности биметаллических НЧ [48,49]. Термообработка способна оказывать положительное влияние на функциональные характеристики различных типов катализаторов, содержащих платиновые НЧ, а также би- и триметаллические НЧ на основе платины. Оптимизация условий процесса термообработки различных катализаторов широко исследуется в литературе [50–54]. В качестве основных факторов влияния на процесс термической обработки катализаторов рассматривают температуру [50–52], длительность обработки, скорость нагрева и охлаждения [53], состав газовой атмосферы в процессе обработки [52,54]. Как правило термообработку проводят в инертной (N_2 , Ar или He) или восстановительной (добавка 3-8 % H_2 в инертные газы) атмосфере в диапазоне температур 80–900 °С в течение 1–4 ч [44], в отдельных случаях до 7 и более часов [55,56]. Оптимальная температура термообработки и время ее проведения для увеличения активности в РВК и стабильности зависят от конкретного типа катализатора [57–61]. Более подробно влияние отдельных факторов в зависимости от типа катализатора будет рассмотрено в следующих главах.

Для направленного выбора условий обработки в зависимости от типа катализатора необходимо понимать механизмы влияния термической обработки на структуру и каталитическую активность материалов. В обзоре [44] были рассмотрены основные механизмы влияния термической обработки на такие свойства катализатора, как размер частиц, морфология, распределение металла на носителе, степень сплавления (СС), образование активных центров, активность и стабильность. В целом выделяют два эффекта, вызванных термообработкой: (1) изменение поверхностных функциональных групп носителя и (2) изменение распределения Pt, морфологии и размера НЧ, нанесенных на углеродный носитель. Также выделяют несколько моделей для объяснения механизмов спекания и роста НЧ в процессе термической обработки: а) миграция и коалесценция частиц и б) созревание по «Оствальду». В рамках первого механизма перемещение металлических

частиц на поверхности носителя происходит посредством миграции НЧ Pt или PtM. Второй же механизм включает обмен атомами, при этом более крупные частицы растут, а более мелкие частицы непрерывно уменьшаются в размерах. Такой процесс аналогичен Оствальдовскому созреванию дисперсных осадков в растворе. При этом степень укрупнения НЧ зависит от начального размера и состава НЧ, характера их распределения по размеру и по поверхности углеродного носителя, типа носителя. Известно, что термическая обработка может вызвать увеличение размера частиц, лучшую СС и изменение морфологии поверхности катализатора от аморфного до более упорядоченного состояния, что оказывает заметное влияние на активность и стабильность катализаторов.

Рассмотрим более подробно влияние условий термической обработки на структуру и электрохимические характеристики различных типов платиносодержащих катализаторов.

1.2 Термическая обработка Pt/C электрокатализаторов

Для Pt/C катализаторов изучение влияния термообработки на структуру и активность материалов является наиболее простым. Для Pt/C катализаторов термическая обработка приводит к увеличению размеров НЧ платины [40–42,59,62–66] в 3.7–4.1 раза и к более широкому распределению частиц Pt по размерам [40,41,63,65], что, в ряде случаев, вызывает заметное снижение величины ЭХАП [42,48,59,62] в 1.4-4.8 раза и снижение активности катализаторов в расчете на массу Pt [42,48,59,62,67] в 1.7-2 раза. С другой стороны, термообработка улучшает кристалличность Pt, что в свою очередь приводит к увеличению удельной активности, рассчитанной на величину ЭХАП. Авторы [62] считают, что при термообработке образуются частицы Pt в форме кубооктаэдра с четко определенными гранями. Эти противоположные тенденции определяют существование оптимальной температуры обработки с точки зрения каталитической активности. Поэтому так важно определить оптимальную температуру, атмосферу и длительность термообработки для

каждого типа катализатора. Так, авторы [40] считают, что термическая обработка при температуре около 550 °С H_2/N_2 в течение 9 часов способствует улучшению кристалличности поверхности частиц Pt, что повышает каталитическую активность. Авторы [63] указывают, что оптимальной температурой обработки в атмосфере N_2 , содержащей 5% H_2 с точки зрения увеличения каталитической активности является 600 °С.

Таким образом даже для простых Pt/C систем оптимальная температура обработки у разных авторов значительно отличается, что может быть связано как с различными условиями обработки, такими как атмосфера, длительность, так и с особенностями используемых Pt/C материалов, в частности размеру и распределению по размеру НЧ Pt, типом углеродного носителя, равномерностью распределения НЧ по поверхности углеродного носителя, формой НЧ платины, и т. д.

1.3 Термическая обработка PtM/C электрокатализаторов

Изучение влияния термообработки на структурные и функциональные характеристики би- и триметаллических катализаторов рассматривается в целом ряде работ [43,48,56,60,61,66–76]. Учитывая сложность подобных систем, выявлено много дополнительных факторов, оказывающих влияние на структуру, активность и стабильность таких катализаторов, по сравнению с Pt/C системами.

Среди факторов влияющих на активность биметаллических катализаторов после термической обработки в различных условиях многие авторы выделяют увеличение степени сплавления биметаллических НЧ, сопровождающееся уменьшением параметра кристаллической решетки на 3–5% [61,66,67]. Во многих работах описана линейная корреляция между удельной активностью в РВК Pt–M катализаторов и средним межатомным расстоянием Pt–Pt в биметаллических НЧ. Чем меньше среднее межатомное расстояние Pt–Pt, тем выше активность катализатора в РВК. С другой стороны, термическая обработка биметаллического катализатора при температурах

выше 700 °С имеет два противоположных эффекта: (1) образование более качественного сплава Pt–M, который уменьшает расстояние Pt–Pt, и, таким образом, улучшает удельную активность Pt и (2) увеличение размера биметаллических НЧ катализатора, что уменьшает величину ЭХАП, что приводит к снижению активности катализатора в расчете на массу платины [13].

В процессе термической обработки биметаллических катализаторов, за счет взаимодиффузии атомов в НЧ, структура биметаллических НЧ может трансформироваться из неупорядоченного твердого раствора (рисунок 2а) в упорядоченный твердый раствор (интерметаллид) (рисунок 2з). Многие авторы отмечают большую активность и стабильность интерметаллидов (упорядоченных структур) по сравнению с неупорядоченными твердыми растворами [51,56,77].

В процессе термической обработки возможны различные трансформации структуры биметаллических НЧ (рисунок 2) [78]. Например, НЧ с особой структурой, такие как «оболочка-ядро» (рисунок 2б), градиентные (рисунок 2г), пустотные (рисунок 2ж) или две отдельные НЧ различного состава (рисунок 2е) при нагревании за счет взаимодиффузии атомов при определенных условиях могут трансформироваться в НЧ со структурой неупорядоченного (рисунок 2и) или упорядоченного твердого раствора (рисунок 2з). Так, по данным нагрева *ex-situ* для PtCu НЧ трансформация структуры «оболочка-ядро» в неупорядоченный твердый раствор была показана при температуре около 280 °С [50,79,80]. С другой стороны, при нагревании в ряде случаев биметаллические НЧ со структурой твердого раствора (рисунок 2а) за счет сегрегации атомов одного из металлов на поверхности НЧ, могут трансформироваться в структуры типа «оболочка-ядро» (рисунок 2к). Кроме того, при нагреве материалов PtCu/C до температур выше 300–350 °С наблюдается формирование упорядоченной структуры НЧ PtCu [50,79].

Таким образом за счет трансформации структуры поверхности биметаллических НЧ в процессе термической обработки нелинейно меняется активность и стабильность катализаторов, что и определяет наличие оптимальной температуры обработки в зависимости от состава биметаллических НЧ.

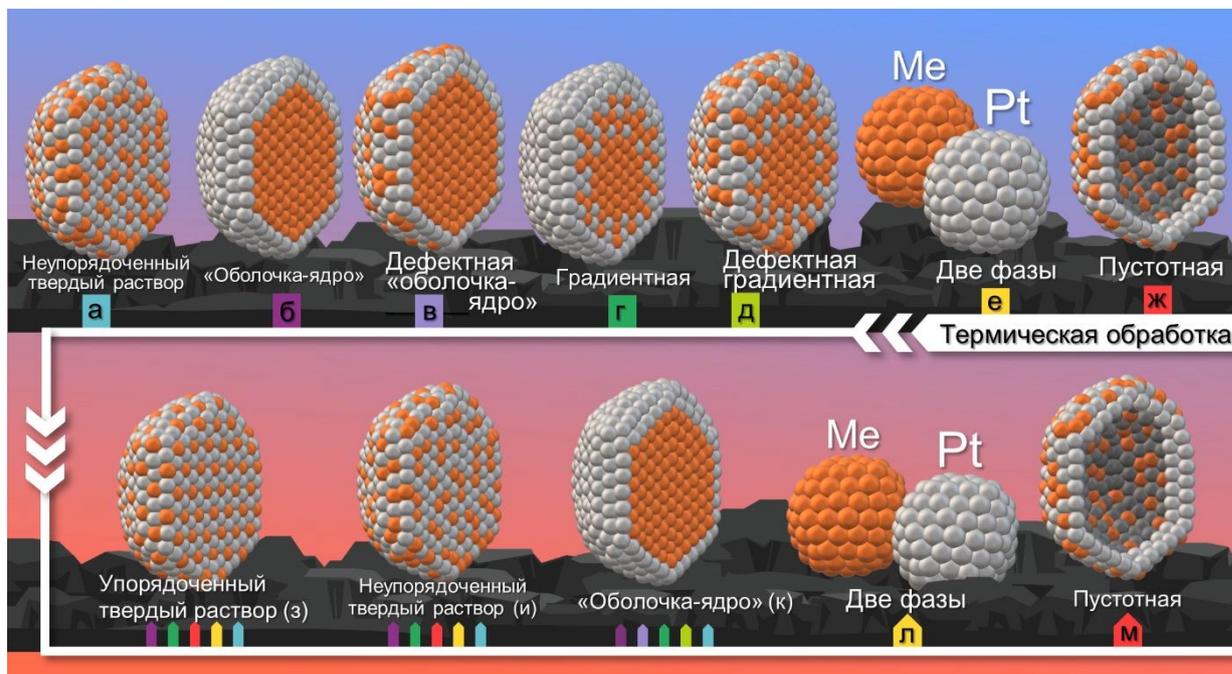


Рисунок 2 – Схема возможных переходов структур биметаллических НЧ под воздействием температуры [78]

1.4 Особенности термообработки PtCo/C электрокатализаторов

PtCo/C катализаторы получили большое распространение среди биметаллических катализаторов вследствие их высокой активности [81]. Также известно, что компания Toyota использует такие катализаторы в производстве низкотемпературных топливных элементов для автомобилей Mirai, что подтверждает их высокую прикладную значимость [71].

Так, применение в топливных элементах в качестве катализаторов НЧ Pt₃Co считается потенциально эффективным с точки зрения повышения функциональных характеристик ТЭ. В статье [76] термическая стабильность НЧ Pt₃Co теоретически исследована методом молекулярной динамики, где рассматривают два типа структур: неупорядоченный сплав и упорядоченное

интерметаллическое соединение. Кроме того, были исследованы модельные НЧ со структурой «оболочка-ядро», где в качестве ядра использовался Pt_3Co , покрытый оболочкой из платины или кобальта толщиной в два атомных слоя. Результаты моделирования показывают, что упорядоченные НЧ интерметаллида Pt_3Co проявляют лучшую термическую стабильность, чем частицы неупорядоченного сплава. В случае НЧ со структурой «оболочка-ядро», НЧ с оболочкой из Pt значительно превосходит по термической стабильности НЧ с оболочкой из кобальта.

В работе [56] термообработку PtCo/C катализаторов проводили в течение 16 часов при 500, 550, 600 и 700 °C в атмосфере H_2/N_2 (таблица 1). Синтезированы интерметаллические НЧ PtCo@Pt типа «оболочка-ядро» на углеродном носителе с содержанием металла до 60%. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) ясно показывают, что после термообработки гранецентрированная кубическая (FCC) структура катализатора трансформировалась в упорядоченную гранецентрированную тетрагональную (FCT) структуру [75]. Упорядоченные НЧ демонстрируют улучшенные характеристики в РВК по сравнению с неупорядоченными катализаторами PtCo/C и коммерческими катализаторами Pt/C. Увеличение активности в РВК упорядоченного катализатора PtCo@Pt/C предположительно связывают с малым размером частиц, оболочкой с высоким содержанием платины и уменьшением параметра кристаллической решетки [72]. Предполагается, что в результате взаимодиффузии атомов образуется оболочка из атомов Pt на упорядоченной поверхности интерметаллических частиц, что будет способствовать увеличению активности в РВК [48,49]. По мнению авторов [56] оптимальной температурой обработки PtCo/C катализаторов является 550 °C, т. к. при этой температуре образование упорядоченной структуры происходит с наименьшим укрупнением НЧ. Таким образом различные работы подтверждают предположение о важности образования НЧ PtCo со

структурой упорядоченного твердого раствора для получения катализаторов с высокими функциональными характеристиками.

Тип структуры НЧ оказывает большое значение на характеристики катализаторов. Так, в работе [73] термическую обработку PtCo/C катализаторов проводили в атмосфере 5% H₂/95% N₂ при температурах 50, 100, 200, 300, 400 и 500 °С в течение 2-х часов. Авторы указывают на то, что по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при температуре обработки 300 °С образуются НЧ типа «оболочка-ядро», что также способствует получению катализаторов с высокой активностью в РВК. Результаты рентгеновской дифракции *in-situ* показывают, что термическая обработка способствует формированию кристаллической структуры и оптимальному размерному распределению частиц катализатора в 3–5 нм. Оптимальная температура для термической обработки изученных PtCo/C катализаторов варьируется в диапазоне 300–400 °С [73,82] (таблица 1).

Также в работе [75] термическую обработку PtCo/C катализаторов проводили в атмосфере 5% H₂/N₂ при 500 °С в течение 1 часа, предварительно обработав в 0.5 М H₂SO₄. Процесс обработки в кислоте вместе с процентным содержанием Со снижает и процентное содержание металлической Pt на поверхности катализатора вследствие её окисления. Однако, авторы считают, что в процессе термической обработки окисленная Pt может быть восстановлена обратно до Pt⁰. Кроме того, в исследовании утверждается, что максимальная потеря удельной мощности термообработанного катализатора после выщелачивания AL-PtCo/CN составляет 9%, в то время как катализатор до термической обработки L-PtCo/CN теряет 28% начальной максимальной удельной мощности, что говорит о большей стабильности катализатора после термической обработки. Авторы объясняют это меньшим увеличением размера частиц после стресс-теста и лучшим распределением частиц по углеродному носителю.

Степень сплавления металлических компонентов НЧ катализаторов оказывает прямое влияние на их электрохимическое поведение. Это особенно

ярко проявляется для PtCo/C катализаторов, т. к. трудно добиться вхождения атомов Co в состав НЧ. Так, в работе [83] термообработку Pt₃Co/C катализаторов проводили при 700, 800, 900 °С в атмосфере 8% H₂/Ar в течение 5 часов. Для катализаторов, обработанных при температуре 700 °С был характерен наименьший размер частиц, однако также и наименьшая СС. Как следствие, несмотря на относительно большое значение ЭХАП для Pt₃Co-700, катализатор проявляет низкую активность в РВК. При повышении температуры до 900 °С увеличивается СС до состава Pt₃Co. С другой стороны, термообработка приводит к серьезной агломерации НЧ, что приводит к уменьшению ЭХАП и низкой массовой активности. НЧ, синтезированные при 800 °С, достигают хорошего баланса между размером частиц и СС, что обеспечивает наибольшую массовую активность и хорошую стабильность. Поэтому 800 °С по мнению авторов является оптимальной температурой для получения высокоэффективных Pt₃Co-содержащих катализаторов. Авторы [70] также отмечают эффективность проведения термической обработки при 800 °С в течение 7 часов в восстановительной атмосфере 4 об. % H₂/96 об. % Ar, при которой достигается максимум величины ЭХАП, а активность в РВК увеличивается относительно других образцов и коммерческого катализатора Pt/HSAC. С другой стороны, в работе [66] показывают более высокую удельную активность PtCo/C при обработке при достаточно высокой температуре обработки – 900 °С.

Таким образом оптимальная температура и атмосфера обработки напрямую зависит от исходной структуры полученного PtCo/C катализатора. В таблице 1 указаны параметры проведения термической обработки PtCo/C катализаторов ряда литературных источников, а также их некоторые структурные и электрохимические характеристики. Большинство исследователей придерживаются мнения о необходимости более высоких температур обработки PtCo/C катализаторов (≥ 400 °С) в восстановительной атмосфере.

Таблица 1 – Структурные и электрохимические характеристики биметаллических катализаторов после термической обработки [78]

Образец	Состав	Pt [wt.%]	Тип носителя	Условия термической обработки			Средний размер, нм		Параметр кристаллической решетки (А)	ЭХАП, м ² /г(Рt)	Активность, А/г (Рt) при 1600 об/мин Е = 0.9 В, если не указано иное	Источник	
				Температура обработки Т, (°С)	Атмосфера	Время t (ч)	РФА	ПЭМ					
PtCo/C	Pt ₃₀ Co ₇₀	11.7	Vulcan XC-72R	900	Начальный	1/12	1.2	-	3.920	17.5	186 (0.75 В)	[66]	
					H ₂ (5.2 мол.%)/Ar		25.5	-	3.720	30	84 (0.75 В)		
PtCr/C	Pt ₃₀ Cr ₇₀	12.3	Vulcan XC-72R	900	Начальный	1/12	2.7	-	3.923	26.2	158 (0.75 В)		
					H ₂ (5.2 мол.%)/Ar		12.8	-	3.868	16.1	140 (0.75 В)		
PtCoCr/C	Pt ₃₀ Co ₃₀ Cr ₄₀	12.1	Vulcan XC-72R	900	Начальный	1/12	2.2	-	3.914	17.0	152 (0.75 В)		
					H ₂ (5.2 мол.%)/Ar		7.3	-	3.774	6.27	111 (0.75 В)		
PtCo/C	PtCo ₃	22	HSAC	650	4 об.% H ₂ /96 об.% Ar, скорость потока 100 мл/мин,	7	1.8	-	3.749	40 ± 4	280 ± 50		[70]
				800			2.2	-	3.726	45 ± 4	380 ± 50		
				900			3.2	-	3.717	37 ± 2	290 ± 40		
PtCu/C	PtCu ₃	22	HSAC	800	Начальный		3.6	-	3.705	47 ± 2	410 ± 90		
				300			2.7	3.0	3.924	49	-		
PtCo/C	Pt ₃ Co	18.2	Vulcan XC-72	300	H ₂ (10%)/N ₂ (90%)	2	3.4	3.2	3.911	41	-		[82]
							400	3.8	3.5	3.912	66	-	
							500	4.3	3.6	3.912	54	-	
							600	5.8	4.1	3.913	30	-	
PtCo@Pt/C	PtCo	60	Vulcan XC-72	360	H ₂ /N ₂	3	5.0	-	3.827	31.1	52.9	[56]	
				500	H ₂ /N ₂	16	5.4	-	3.803	28.4	53.6		
Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co	-	Vulcan XC-72	400	H ₂	2	4.8 ± 1	-	3.873	51.6	160	[72]	
				700			7.2 ± 1	-	3.841	47.3	520		
Co@Pt/C	Pt ₃ Co	36.3	Vulcan XC-72	300	Начальный H ₂ /N ₂ (5%/95%), 40 мл/с	2	2.7	2.4	-	-	21.2	[73]	
							3.8	3.0	-	-	50.3		
Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co	-	Vulcan XC-72	200	Начальный H ₂ /Ar		2.2	2.5 ± 0.3	2.24	44	136	[48]	
							3.2	3.0 ± 0.5	2.24	52	129		
							4.1	3.9 ± 1.2	2.24	36	217		
PtNi/C	-	6.79	Vulcan XC-72	350	Начальный H ₂ /N ₂ (20%/80%)	6	-	-	-	18.7	267.6	[84]	
							700	H ₂ /N ₂ (20%/80%)	2	-	-		-
PtNi/C	Pt ₃₄ Ni ₆₆	15	Vulcan XC-72R	300	Начальный H ₂ /N ₂ (4%/96%)	1	-	8.4 ± 1.1	3.771	33	1700	[85]	
							-	8.3 ± 1.2	3.777	32	2700		
							-	9.4 ± 1.2	3.755	43	700		
PtCu/C	Pt _{0.8} Cu	21.3	Vulcan XC-72	250	Начальный Ag	1	-	-	3.847	55 ± 5	132	[50]	
							280	-	-	3.847	58 ± 6		116
							300	-	5.8	3.829	56 ± 6		151
							350	-	5.9	3.798	41 ± 4		225
							400	-	-	3.777	31 ± 3		43
PtCu/C	Pt ₂₀ Cu ₈₀	11	O-CNTS	500	Начальный H ₂ (5%)/Ar	6	4.3	2.5	3.873	83.2	49.1	[86]	
							500	4.3	2.7	3.882	68.9		60.8
							600	4.6	3.7	3.837	50.0		39.4

1.5 Особенности термообработки PtNi/C электрокатализаторов

Термическая обработка PtNi/C катализаторов также получила широкое распространение. Однако многие авторы указывают на особенности ее проведения вследствие природы легирующего компонента. Так, в работе [87] исследовали термическую обработку PtNi катализаторов на подложке в виде нанотрубок в атмосфера N₂ в течение 30 минут при 200 и 400 °С. Авторы отмечают, что по результатам РФА с увеличением температуры обработки положение максимумов отражений платины для катализаторов PtNi/FCNTs смещается в сторону меньших углов 2θ по сравнению с исходным образцом, особенно для катализаторов, обработанных при температуре 400 °С. Это объясняют фазовым разделением Pt и Ni в результате образования оксидов никеля при термической обработке. Таким образом в данном случае не происходит «досплавления» металлов и уменьшения межатомного расстояния. Также авторы отмечают отсутствие пиков адсорбции/десорбции водорода во ЦВА для катализаторов до термической обработки за исключением образца с атомным соотношением PtNi (1:1). Однако после термической обработки пики проявляются значительно сильнее, что свидетельствует об образовании поверхности, обогащенной платиной. Кроме того, почти для всех электрокатализаторов PtNi/FCNT несмотря на увеличение размера НЧ после термической обработки наблюдается увеличение величины ЭХАП. Эти результаты вместе с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждают предположение о более богатой Pt поверхности после термообработки при 400 °С [88]. Таким образом авторы описывают полученную структуру как ядро из сплава PtNi, окруженное обогащенной платиной оболочкой с некоторым количеством оксидов никеля, присутствующих на поверхности. Термическая обработка при 400 °С в N₂ атмосфере также приводила к фазовому разделению металлической компоненты катализаторов [54]. Термическая обработка при 200 °С увеличивает активность в РВК, нормированную на массу платины, для большинства PtNi/FCNT катализаторов, а при 400 °С резко снижается по

сравнению с исходным катализатором. Однако материалы, обработанные при 400 °С, являются более стабильными после 200 циклов в диапазоне -0.2–1.0 В относительно Ag/AgCl.

Атмосфера проведения термической обработки является важным фактором при её проведении. Авторы [54] описывают влияние среды термообработки (вакуум, воздух, Ar, N₂ и H₂) и температур обработки (250, 300, 350, 400 °С в течение 30 минут). Термообработка PtNi/C катализатора в аргоне вызывала явную сегрегацию никеля на поверхность наряду с образованием тонкого углеродного слоя при температуре 350°С и выше, который закрывает поверхность катализатора, что приводит к снижению величины ЭХАП и каталитической активности, а также изменению формы ЦВА. Активность при обработке в атмосфере аргона значительно снижается вслед за величиной ЭХАП, особенно при температуре 400 °С (резкое падение активности при 350 °С и выше). Однако при проведении термической обработки в вакууме величина ЭХАП не меняется, в то время как каталитическая активность уменьшается плавно. С другой стороны, при проведении термической обработки на воздухе значение ЭХАП меняется мало, однако ширина двойнослойной области увеличивается, что предположительно может быть связано с окислением углеродного носителя. Одновременно с этим активность катализаторов снижается в 2 раза при температуре 350 °С в большей степени, чем в вакууме. Авторы [54] не делают вывод об оптимальном составе атмосферы, однако, согласно описанным результатам, нагревание PtNi/C катализатора при температуре свыше 350 °С приводит к ухудшению функциональных характеристик независимо от состава атмосферы, но в случае использования вакуума в меньшей степени.

Не только атмосфера, скорость нагрева и время выдержки при термообработке влияют на структуру полученных катализаторов, но и условия охлаждения образцов после обработки. Как отмечают в работах [84,85] при необходимости сохранить определенную форму частиц, температурная обработка должна проводиться очень осторожно. В статье [53] авторы

указывают, что при ступенчатом нагреве до 800 °С в атмосфере Ar образуется неупорядоченный твердый раствор PtNi, который при последующем медленном охлаждении до 400 °С переходит в частично упорядоченную структуру. Атомы медленно мигрируют из своих случайных положений в предпочтительные по энергии положения в элементарной ячейке, образуя структуру упорядоченного сплава, поэтому для реструктуризации неупорядоченного твердого раствора требуется время. На основании этого авторы отмечают важность скорости охлаждения. Так, для достижения полного упорядочения необходимо охлаждать сплав до комнатной температуры относительно медленно. При быстром охлаждении получается только неупорядоченная структура.

Большой интерес представляют катализаторы на основе триметаллических НЧ и влияние термической обработки на функциональные характеристики таких систем. Так, например в работе [89] термическую обработку Pd@Pt–Ni-содержащих катализаторов проводили в атмосфере H₂ в течение 3 часов 80–300 °С. При обработке при температурах от 80 °С до 250 °С ядро Pd покрывается слоем оболочки Pt–Ni, и все характерные дифракционные пики находятся между пиками дифракции Pt и Ni, при этом при повышении температуры положение максимумов отражений не изменяется. При повышении температуры до 300 °С появляется максимум отражения никеля, восстановленного из его оксида, что свидетельствует о сегрегации Ni. Это указывает на неполное внедрение атомов Ni в решетку Pt и неполное формирование сплава. При повышении температуры от 80 °С до 200 °С размер частиц катализатора почти не изменился. При температуре выше 200 °С количество атомов на поверхности НЧ (Pt+Ni) значительно больше, чем Pd. Это показывает, что подходящая температура обработки может обеспечить энергию для миграции атомов, позволяющую сформировать структуру типа «оболочка-ядро», состоящую из Pd в качестве ядра и Pt+Ni в качестве оболочки. Температура 300 °С считается не подходящей для термообработки Pd@Pt–Ni/C, в то время как Pd@Pt–Ni/C-

200°C обладает самыми высокими значениями активностей нормированной как на массу платины ($0.39 \text{ A} \cdot \text{мг}^{-1}$), так и на величину ЭХАП ($0.69 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2} \text{ Pt}$).

Таким образом термическую обработку PtNi-содержащих катализаторов следует проводить с осторожностью при температурах, не выше 300 °C, вследствие сегрегации Ni и его оксидов и Pt при этих температурах. Кроме того, как было отмечено выше, в случае PtNi-содержащие катализаторов очень важную роль играет состав атмосферы в процессе обработки.

1.6 Особенности термообработки PtCu/C электрокатализаторов

Термическая обработка PtCu/C катализаторов также широко используется, поскольку существует большое число исследований, посвященных обработке таких системам. Условия проведения термической обработки PtCu/C катализаторов, в частности температура обработки, широко варьируется разными исследователями – от 250 до 1000 °C, что показывает отсутствие единого мнения об оптимальной температуре обработки.

Так, в работе [50] изучали влияние термической обработки PtCu/C катализаторов с различной структурой НЧ в течение 1 часа в атмосфере Ar при температурах 250, 280, 300, 350 °C. По данным EXAFS-спектроскопии материалов, термообработка при 250 °C приводит к разрушению границы структуры «оболочка/ядро» [90], а нагрев такой же продолжительности при более высоких температурах приводит к менее или более выраженному разрушению этой структуры (образование твердого раствора), агрегации НЧ и упорядочению структуры сплава (формированию интерметаллида). Термическая обработка сопровождается частичным карботермическим восстановлением CuO до атомов меди, которые входят в состав НЧ. В то же время после обработки материала в интервале температур 280–300 °C атомы платины по-прежнему преимущественно сегрегированы в поверхностном слое. По-видимому, такое расположение атомов платины и меди является оптимальным с точки зрения высокой активности в РВК. Для этих образцов также характерно минимальное селективное растворение меди. Показано, что повышение температуры обработки до 350 °C приводит к агрегации и

увеличению размеров PtCu НЧ катализатора, снижению величин ЭХАП и активности в расчете на массу платины в РВК. Таким образом с точки зрения максимальной активности катализаторов авторы выделяют оптимальную температуру обработки около 280 °С. Также в работе [67] PtCu/C катализатор, обработанный при 350 °С, показывает увеличение активности в РВК в 1.3 раза по сравнению с начальным образцом. Эта температура является оптимальной, так как уже при 450 °С активность катализатора в РВК начинает снижаться.

В работе [51] проводилась термическая обработка PtCu₃/C катализаторов в атмосфере N₂ при 500, 700, 875 °С в течение 1 часа, полученных различными способами синтеза. Показано, что при повышении температуры обработки происходит процесс досплавления, приводящий к образованию упорядоченной фазы PtCu₃. В случае образца Pt-Cu/C-IMP этот процесс начался при 500 °С и завершился при 700 °С. Основной структурой НЧ катализатора Pt-Cu/C-IMP после термообработки при 700 и 875 °С является PtCu₃. Однако повышение температуры обработки катализатора Pt-Cu/C-SC, полученного другим методом, приводило к несколько иным закономерностям. Новые пики наблюдались при ~20.5° и ~39.1° после термической обработки при 500 °С, что указывает на формирование упорядоченной тригональной кристаллической структуры PtCu при этой температуре, отражения, относящиеся к фазе PtCu₃, также были заметны. Результаты РФА показали, что в каждой группе образцов Pt-Cu после термообработки при температуре 700 °С образовалась упорядоченная кристаллическая структура [60,91]. Самая высокая активность была измерена для образцов Pt-Cu/C-POL, подвергнутых термообработке при 700 °С в течение 1 часа, где были получены смешанные упорядоченные фазы PtCu и PtCu₃. Таким образом показано, что влияние термической обработки на структуру и активность PtCu/C катализаторов может существенно зависеть от используемого метода синтеза исходных материалов.

В работе [52] авторы показывают изменение морфологии и структуры PtCu НЧ при обработке при 500 и 800 °С в атмосфере Ar и вакуума in-situ в

колонне ПЭМ. Авторы отмечают, что до 500 °С НЧ не изменяют свое положение, при этом становятся более сферическими. При этом немного растет размер PtCu НЧ, в то время как крупные игольчатые НЧ CuO заметно уменьшаются в размерах – предположительно, из-за обогащения медью НЧ PtCu. При повышении температуры до 800 °С НЧ изменили свое положение, размер дополнительно увеличился. По истечении времени нагрева от 500 °С до 800 °С авторы делают вывод, что в данном конкретном случае доминирующим механизмом роста НЧ является агрегация, а не созревание по «Оствальду», поскольку НЧ физически движутся, а затем спекаются. Авторы отмечают, что при нагреве *in-situ* до 800 °С наблюдалось значительное уменьшение содержания меди. Этот вывод находится в резком противоречии с *ex-situ* наблюдениями, указывающими на дальнейшее обогащение Cu при нагревании до 800 °С. Авторы предполагают, что в настоящем эксперименте быстрое и значительное уменьшение содержания меди при 800 °С является следствием работы в среде низкого давления (высокого вакуума) микроскопа ($1 \cdot 10^{-5}$ Па). Из фазовой диаграммы (стабильность Cu, Cu₂O и CuO в зависимости от температуры и парциального давления кислорода) видно, что в вакууме при 800 °С фаза Cu стабильна, однако из-за значительного снижения парциального давления пара температура существования стабильной фазы Cu снижается до 700 °С. Авторы указывают на то, что миграция Cu обусловлена диффузией (потребность системы в достижении равновесия химического состава), в то время как процесс включения отдельных атомов в кристаллическую решетку Pt-Cu предположительно обусловлен как меньшей энтальпией, так и низкой поверхностной энергией НЧ по сравнению с отдельными атомами. Обогащение медью в случае *ex-situ* наблюдения также отвечает за увеличение размера PtCu НЧ при умеренных температурах (до 500 °С), в то время как при нагревании до 800 °С рост происходит в основном за счет коалесценции. Однако авторы не проводят оценку электрохимической активности катализаторов, что является важным фактором в изучении влияния термической обработки.

Авторы [92] проводят термообработки при более высоких температурах, чем описывалось ранее – 800 °С, 900 °С и 1000 °С в течение 10 ч в атмосфере N₂/H₂ (9:1). Типичные дифракционные пики в образцах после термической обработки четко определяются как фаза интерметаллида PtCu₃ вследствие перехода окисленной Cu в металлическую. Одновременно с этим атомная доля Pt на поверхности постепенно увеличивается с повышением температуры нагрева. Наилучшие характеристики показывает PtCu₃/C-1000, каталитическая активность в реакции окисления метанола (ПОМ) которого в 4.6 раза больше, чем у коммерческого катализатора Pt/C. Авторы объясняют высокую активность PtCu₃/C-1000 уменьшением длины связи Pt-M [93]. Более того, PtCu₃/C-1000 также демонстрирует лучшую стабильность, что объясняют обогащением поверхности платиной, что может эффективно предотвращать растворение Cu.

Таким образом, случае PtCu/C катализаторов в процессе термообработки важно формирование НЧ с упорядоченной структурой. Поскольку для системы Pt-Cu существует несколько интерметаллидов различного состава, поэтому для PtCu/C катализаторов важен начальный состав НЧ. Также для PtCu-содержащих катализаторов в литературе представлены различные данные по оптимальной температуре обработки в широком диапазоне температур – от 280 до 1000 °С.

1.7 Особенности термообработки PtCr/C электрокатализаторов

Среди легирующих компонентов Cr используется значительно реже по сравнению с Cu, Ni, Co, но есть ряд работ, где отмечается большая стабильность PtCr/C материалов [94–96].

Авторы [97] проводили термообработку PtCr/C катализатора в диапазоне 500, 700 и 900 °С в атмосфере N₂ в течение 2 часов. По результатам РФА пики ГЦК-структуры Pt смещаются в сторону больших углов 2θ по мере увеличения температуры, что говорит о сплавлении металлических компонентов. Также наблюдается увеличение размера НЧ из-за агломерации,

что привело к уменьшению величины ЭХАП для всех катализаторов после термической обработки кроме PtCr/C-500. Величина ЭХАП образца PtCr/C-500 увеличилась в 1.15 раза, что авторы связывают с переходом структуры НЧ катализатора из аморфной в более окристаллизованную. Одновременно с этим, вместе с увеличенной каталитической активностью, образец PtCr/C-500 обладает большей стабильностью по сравнению с другими PtCr/C катализаторами, представленными в работе. Однако образец PtCr/C-900 проявляет наибольшую активность в РВК по сравнению с остальными катализаторами после термической обработки предположительно за счет высокой СС. Одновременно с этим данный образец обладает низкой стабильностью (в 1.31 раза ниже, чем PtCr/C-500) в кислой среде после 1000 циклов. Поэтому авторы считают температуру 500 °С оптимальной для обработки таких систем.

В работе [98] авторы проводили обработку Pt₃Cr/C катализатора в атмосферах Н₂ (восстановительная) и N₂ (инертная) при 900 °С в течение 2 часов. После термической обработки в атмосфере Н₂ по данным РФА образуется дополнительная фаза Cr₂O₃, в отличие от обработки в атмосфере N₂. Также по результатам РФА термообработка в обеих средах вызывает спекание частиц, но способствует увеличению степени сплавления металлических компонентов. Активность в РВК катализаторов после термической обработки увеличилась в 1.2 раза по сравнению с необработанными катализаторами. Однако катализатор Pt₃Cr/C(Н₂) проявляет низкую стабильность по сравнению с другими катализаторами Pt₃Cr/C, что вероятно связано с присутствием Cr₂O₃ в структуре. Таким образом, авторы считают обработку в атмосфере N₂ при 900 °С оптимальными условиями обработки данного типа катализаторов, как и авторы работы [99] (таблица 1), где установлено, что после термической обработки при 900 °С катализатор показал наибольшую активность в расчете на массу платины (увеличение в 2.9–3.3 раза по сравнению с начальными значениями), а также более высокую стабильность по сравнению с другими материалами. Одновременно с этим, с

повышением температуры обработки степень сплавления металлических компонентов увеличивалась, что предположительно способствовало уменьшению количества растворенных ионов хрома в результате теста на стабильность.

Таким образом, исследователи определяют более высокие оптимальные температуры для PtCr/C катализаторов по сравнению с биметаллическими системами, описанными выше.

1.8 Сравнение влияния термообработки катализаторов, легированных различными d-металлами

При сравнении влияния термообработки катализаторов, легированных различными d-металлами, следует отметить, что в литературе используются различные методы получения катализаторов и разнообразные подходы к оценке их структуры и активности. Поэтому наиболее эффективным для сравнения влияния легирующих компонентов будет анализ публикаций, где в рамках одной работы исследовано влияние термической обработки на структуру и функциональные свойства PtM/C (где M = Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Pd, Au) катализаторов.

В работе авторы [70] изучают влияние термической обработки катализаторов PtCo₃ и PtCu₃ в диапазоне температур от 650 °C до 900 °C в течение 7 часов в восстановительной атмосфере, содержащей 4 об. % H₂/96 об. % Ar. Электрокатализатор PtCo₃, обработанный в кислоте, (800 °C/7 ч) показывает в 3 раза более высокие показатели активности в расчете на массу платины и в 4–5 раз выше по активности в расчете на величину ЭХАП, чем 28.2 мас. % Pt/C катализатор. Результаты исследований свидетельствуют о том, что с повышением температуры обработки наблюдается увеличение размера частиц, но не выявлено дополнительного внедрения атомов Co в сплав и, следовательно, уменьшения параметра кристаллической решетки [100], в отличие катализатора PtCu₃. В случае образца PtCu₃ после термической обработки наблюдается образование сплава Pt и Cu, богатого медью, как и в

[67], где активность в РВК размещают в следующем порядке: Pt-Cu/C (350 °C) > Pt-Fe/C (350 °C) > Pt-Ni/C (350 °C) > PtCo/C (250 °C) > Pt/C (350 °C). Вольтамперометрическое растворение менее благородного металла также может привести к увеличению шероховатости поверхности. Увеличение общей площади поверхности частиц также может способствовать увеличению активности в расчете на массу платины. Таким образом авторы отмечают возможность повышения активности в РВК за счет повышения шероховатости поверхности.

В работе [59] применяли два различных режима термообработки Pt/C и PtM(Au, Pd)/C катализаторов: 1) для получения полностью упорядоченной структуры НЧ подвергали термообработке при 500 °C в течение 1 часа в атмосфере H₂/Ar; 2) для сегрегации атомов Pt на их поверхность для дополнительного повышения активности в РВК термообработку проводили при 150 °C в течение 1 ч в атмосфере CO (99.9%). После термообработки при 500 °C H₂/Ar НЧ сильно агрегировали, и их размер в значительной степени увеличился. В случае образца PtAu/C-500 ЭХАП уменьшилась в 5 раз, в случае PtPd/C-500 – в 1.6 раз, активность в РВК также уменьшается в 9 и в 1.6 раз соответственно. Благодаря термической обработке при 150 °C в атмосфере CO для PtAu НЧ были зафиксированы структурные модификации, приводящие к увеличению доли грани Pt (111) и увеличению атомной доли Pt на их поверхности. Кроме того, наблюдается увеличение ЭХАП и активности в РВК катализатора PtAu/C-CO в 1.3 раза. В случае образцов PtPd/C поверхностный и объемный составы были почти одинаковыми во всех случаях, что означает отсутствие изменений в составе поверхности при термической обработке. Для НЧ PtPd/C термообработка в атмосфере CO способствует облегчению протекания РВК, и образец PtPd/C-CO проявляет активность в РВК в 1.3 раза выше начальной.

В работе [68] термообработку триметаллической системы типа Pt-Co-Ni/C проводили при 500, 600 и 700 °C в течение 2 часов в атмосфере H₂. Авторы указывают на то, что в тройном сплаве Pt-Co-Ni преобладает

упорядоченная интерметаллическая фаза PtCo, а не PtNi, а атомное соотношение Co/Ni и температура обработки являются ключом к росту доли интерметаллической фазы PtCo_xNi_{1-x}/C. Для катализаторов PtCo_xNi_{1-x}/C и PtCo_{0.5}Ni_{0.5}/C продемонстрировано значительное повышение активности и стабильности при электроокислении муравьиной кислоты, что объясняется как оптимальной электронной, так и упорядоченной структурой. Между тем, PtCo_{0.5}Ni_{0.5}/C-700 проявляет более высокую каталитическую активность и стабильность, чем PtCo_{0.5}Ni_{0.5}/C-500 и PtCo_{0.5}Ni_{0.5}/C-600, из-за повышенной степени упорядоченности. Кроме того, упорядоченные интерметаллические катализаторы PtCo_xNi_{1-x}/C демонстрируют заметное повышение стабильности по сравнению с упорядоченным интерметаллическим катализатором PtCo/C, что авторы объясняют присутствием Ni в упорядоченных катализаторах PtCo_xNi_{1-x}/C, который вероятно препятствует растворению Co и сохраняет упорядоченную структуру.

Таким образом, наибольшее распространение получили катализаторы, обработанные при температурах 600 °C и выше, в которых легирующим компонентом является Co. Однако имеется небольшое количество работ с описанием термообработки температуры PtCo-содержащих катализаторов при более низкой, которые также показали высокие характеристики. Однако, как указывалось ранее, оптимальные условия для PtNi/C катализаторов не являются таковыми для PtCo/C катализаторов. В этом случае сравнение их между собой имеет определенную неточность. Выбор оптимальных условий термообработки напрямую зависит от природы легирующего компонента. Поскольку углеродный носитель, как и способ синтеза, влияет на равномерность распределения металлических НЧ по поверхности необходимо рассмотреть, как природа углеродного носителя, в том числе допированного атомами азота влияет на характеристики катализаторов после термической обработки.

1.9 Допирование углеродного носителя

Наиболее популярными носителями для платиносодержащих электрокатализаторов являются пористые углеродные материалы. Были определены требования к углеродному носителю, среди которых высокая площадь поверхности, оптимальная пористость, высокая электронная проводимость, а также его высокая коррозионная стабильность в условиях эксплуатации ТЭ. Получение более стабильных углеродных носителей является важной задачей в разработке электрокатализаторов нового поколения. Для решения этой проблемы в качестве углеродного носителя используют графитизированные или модифицированные углеродные материалы, углеродные нанотрубки и т.д. [101–104]. Однако высокая стоимость получения последних и сложности при формировании каталитического слоя не способствует переходу таких систем в коммерческое использование.

Модифицирование углеродного носителя с помощью допирования различными гетероатомами (N, P, S и т.д.) в ряде случаев позволяет получить катализаторы, обладающие более высокой активностью в РВК и стабильностью. Большое распространение получили исследования по допированию углерода атомами азота. В качестве его источников могут использоваться пиридины, порфирины, нитрилы, аммиак или N_2 . Азот встраивается в структуру графенового слоя, где образует пиррольные и/или пиридиновые группы. Так, в различных исследованиях показано, что вхождение азота в таких формах в структуру носителя способно улучшать равномерность распределения платиносодержащих НЧ по поверхности носителя [104–106] и улучшению адгезии НЧ к этой поверхности, что может оказать положительное влияние на стабильность катализатора [104,106].

В современных исследованиях применение термической обработки зачастую ограничено непосредственно получением допированных азотом углеродных носителей (пиролиз с применением азотсодержащих регентов), а

также совмещенным с этим процессом синтезом платиносодержащих катализаторов в одну стадию [107–109].

Влияние термической обработки на структуру и свойства катализаторов на допированном углеродном носителе исследовано недостаточно, хотя вследствие улучшения адгезии НЧ к поверхности носителя после его допирования гетероатомами можно снизить миграцию НЧ по его поверхности, что уменьшит вероятность образования агломератов в процессе термической обработки уже полученных катализаторов. Этот факт делает применение термической обработки к таким системам перспективным для повышения функциональных характеристик платиносодержащих катализаторов без значительного снижения величины ЭХАП.

Таким образом основываясь на вышеизложенном, можно заключить, что несмотря на большое число исследований по термической обработке платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов, вопрос выбора оптимальных условий термической обработки (длительность, температура, состав атмосферы, и т.д.) остается не до конца выясненным, поскольку зависит от целого ряда структурных параметров катализаторов. Поэтому систематическое исследование влияния термической обработки на структуру и электрохимическое поведение катализаторов является актуальной научной задачей.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методика получения катализаторов

Синтез Pt/C катализаторов проводили жидкофазным методом синтеза с использованием NaBH_4 в качестве восстановителя. В качестве углеродных носителей были выбраны Vulcan XC-72 (Cabot Corporation), Black Pearl 2000 (Cabot Corporation) и Ketjenblack EC600JD (AkzoNobel). При комнатной температуре углеродный носитель помещали в водно-органическую среду, затем добавляли необходимое количество $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37.85% Pt, Аурат). После ультразвуковой гомогенизации суспензии и 30 минутного перемешивания на магнитной мешалке, доводили pH раствора до 11 и добавляли пятикратный избыток 0.5 М раствора NaBH_4 (х.ч). Суспензию выдерживали при перемешивании 40 минут и фильтровали с многократным промыванием водой и этанолом. После чего полученные катализаторы сушили над P_2O_5 (х.ч). Также были выбраны коммерческие катализаторы HiSPEC3000 и HiSPEC4000 (Johnson Matthey) с содержанием платины 20 и 40% соответственно, а также PM20, PM30, PM40 и PM60 (Prometheus R&D Llc) с содержанием платины 20%, 30%, 40%, 60% соответственно для исследования влияния термической обработки на их функциональные характеристики.

Синтез PtM/C (M = Cu, Co, Ni) катализаторов разного состава проводили методом совместного восстановления прекурсоров платины и легирующего компонента [110]. К водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan XC-72 при комнатной температуре добавляли количество прекурсоров металлов, рассчитанное таким образом, чтобы при полном восстановлении прекурсоров получить необходимое атомное соотношение. К полученной суспензии при интенсивном перемешивании добавляли пятикратный избыток свежеприготовленного водного раствора 0.5 М NaBH_4 (х.ч). Через 30 мин суспензию фильтровали на воронке Бюхнера, многократно промывали водой и этанолом, после чего сушили над P_2O_5 (х.ч).

Синтез PtCu/C катализаторов с градиентным типом биметаллических НЧ на стандартном и допированном азотом углеродном носителе проводили методом, описанным в [29], таким образом, чтобы при их полном восстановлении атомное соотношение Pt:Cu составляло 1:1. Для проведения сравнительного анализа были получены PtCu/C катализаторы с биметаллическими НЧ типа твердый раствор на стандартном и допированном азотом углеродном носителе того же состава согласно методикам, описанным в [111] и [104] соответственно.

2.2 Методика проведения термической обработки

Температурную обработку образцов проводили с использованием печи ПТК-1.2-40 (НПП «Теплоприбор») (рисунок 3) в атмосфере аргона (99,998%), пропускаемого через склянку Дрекселя с щелочным раствором пирогаллола «А» (ч.д.а.), при 350°C в соответствии со следующей схемой: быстрое нагревание до заданной температуры (~15 мин), выдержка установленной температуры в течение 1 ч, медленное самопроизвольное охлаждение до комнатной температуры в течение 4–5 ч после выключения нагрева. При обозначении материалов, прошедших термическую обработку, к названию добавили индексы, соответствующие температуре обработки.

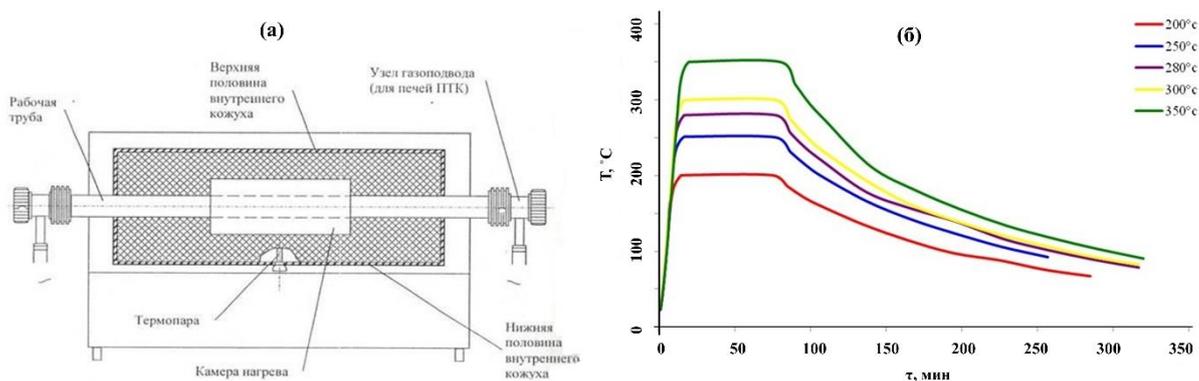


Рисунок 3 – Изображение трубчатой печи (а), пример температурного профиля нагрева, выдержки и последующего охлаждения (б)

2.3 Методы изучения химического состава и микроструктуры катализаторов

2.3.1 Определение массовой доли методом гравиметрии

Определение массовой доли Pt в катализаторах проводили методом окислительной гравиметрии. Для этого керамические тигли прокаливали до постоянной массы при 800 °С, затем взвешивали после полного остывания в эксикаторе (m_1). После чего помещали в тигли ~ 0.02 г катализатора (m_2), сжигали навески в муфельной печи при 800 °С в течение 40 минут. Взвешивали тигли с несгораемым остатком после полного остывания в эксикаторе (m_3). Массовую долю металлов в образцах определяли по формуле:

$$\omega = \frac{m_3 - m_1}{m_2} * 100\% \quad (1)$$

2.3.2 Определение соотношения металлов методом рентгенофлуоресцентного анализа

Соотношение металлов Pt:Cu в PtCu/C-образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения RFS-001 (Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону). Время выдержки образца – 300 с. Регистрацию и обработку спектров рентгеновской флуоресценции проводили в программе UniveRS (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону).

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Рентгеновские дифрактограммы порошковых PtCu/C-материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15° до 55° или 95° с шагом 0.04° и скоростью регистрации 2° в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [112]:

$$D_{cp} \text{ (кр)} = K\lambda / (\text{FWHM} \cdot \cos\theta), \quad (2)$$

где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в

радианах), $D_{cp (кр)}$ – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах (рисунок 4).

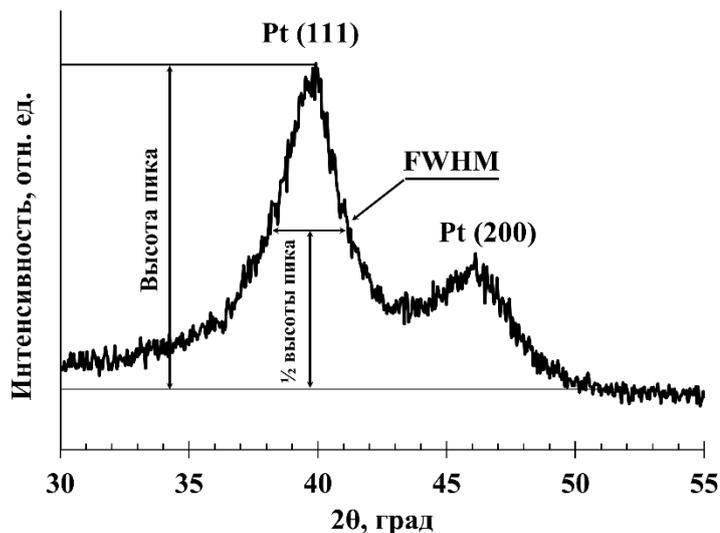


Рисунок 4 – Определение среднего размера кристаллитов катализатора JM20 с помощью уравнения Шеррера

2.3.4 Электронно-микроскопические исследования

Исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проводили с помощью микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP с ЭДС-приставкой EDAX, работающим при ускоряющем напряжении 200 кВ. Порошки электрокатализатора диспергировали в этиловом спирте в течение 2–3 мин, затем одну каплю суспензии наносили на медную сетку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. Было обработано 750–1150 НЧ каждого катализатора.

Методом растровой аналитической просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией исследован элементный состав, построены карты распределения элементов в частицах порошка по площади и линейный профиль распределения химических элементов через отдельно взятую частицу.

2.3.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Все РФЭ спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB250 с использованием монохроматического излучения Al K α -линии с энергией 1486.6 эВ. Диаметр пятна рентгеновского излучения на поверхности образца был равен 500 мкм. Минимальный разрешаемый интервал энергий фотоэлектронов, определялся по дублету Ag 3d_{5/2,3/2} линии и не превышал 0.6 эВ. Обработка спектров производилась с использованием ПО Advantage™. При вычитании фона использовалась форма Smart. Линии аппроксимировали Mix Lorencian/ Gaussian функциями.

2.4 Электрохимические методы исследования

2.4.1 Методика подготовки электродов для электрохимических измерений

Электрохимическое поведение электрокатализаторов изучали в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) с использованием бипотенциостата Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA) и потенциостата VersaSTAT3 (Princeton Applied Research, USA). Катализатор наносили на электрод, используя каталитические чернила – суспензию катализатора в растворе вода-изопропанол. Для приготовления каталитических чернил к 0.004 г исследуемого материала добавляли 100 мкл деионизированной воды, 100 мкл 1%-ного водного раствора Nafion® и 1800 мкл изопропилового спирта. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 20 мин. При постоянном перемешивании отбирали аликвоту объемом 3 мкл и наносили на предварительно отполированный и очищенный торец стеклографитового дискового электрода, после ее высыхания наносили следующую аликвоту объемом 3 мкл. Капли суспензии сушили при комнатной температуре в течение 10 мин при вращении электрода со скоростью 700 об/мин. Подобная методика нанесения обеспечивала формирование равномерного и однородного каталитического слоя.

2.4.2 Стандартизация поверхности электрода

Перед измерениями проводили стандартизацию поверхности катализатора. Для этого в 0.1 М растворе HClO_4 , который продувался Ar не менее 30 мин, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили 100 циклов развертки потенциала в диапазоне значений от 0.04 до 1.2 В для Pt/C катализаторов и от 0.04 до 1.0 В для PtM/C (Co, Ni, Cu) катализаторов со скоростью развертки 200 мВ/с. В процессе предобработки происходит стандартизация поверхности катализатора, а также очищение этой поверхности от возможных органических примесей.

2.4.3 Определение величины электрохимически активной площади поверхности катализатора методом циклической вольтамперометрии

Далее в аналогичных условиях, но при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, регистрировали 2 ЦВА, которые использовали для определения площади ЭХАП. Величину ЭХАП рассчитывали по среднему значению количества электричества, пошедшего на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с учетом вклада тока для заряда двойного электрического слоя (рисунок 5).

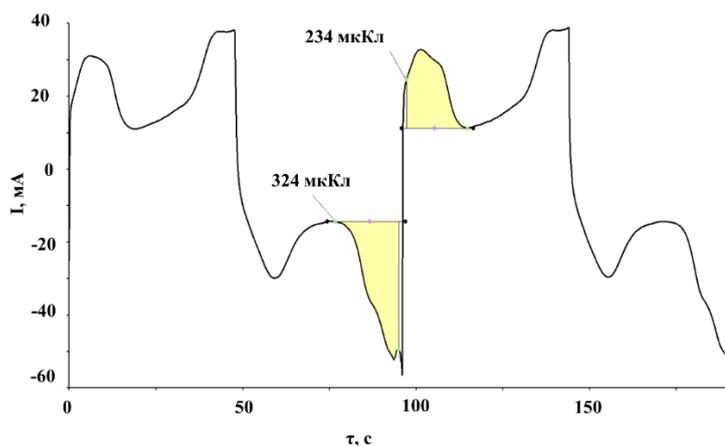


Рисунок 5 – Пример определения количества электричества, затрачиваемого на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода, из циклической вольтамперограммы в координатах ток-время с использованием программного обеспечения AfterMath

Для определения величины ЭХАП методом окисления монослоя хемосорбированного СО в течение 15 минут электролит продували СО, а затем 40 минут аргоном, на протяжении всего этого времени выдерживая потенциал 0.1 В. После этого регистрировали 2 ЦВА в диапазоне от 0.04–1.2 В при скорости сканирования 20 мВ/с.

Величину ЭХАП рассчитывали по формуле:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q}{R \cdot L} \quad (3)$$

где ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности катализатора, см²/г;

Q – количество электричества, соответствующее пику адсорбции/десорбции водорода или окисления СО на ЦВА за вычетом вклада двойнослойной области, мкКл;

R – количество электричества, затрачиваемое либо на адсорбцию/десорбцию водорода (210 мкКл/см² Pt), либо заряд, необходимый для окисления монослоя хемосорбированного СО на 1 см² поверхности платины (420 мкКл/см²)

L – загрузка платины на электроде, г.

2.4.4 Оценка активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода

Для расчёта активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода с использованием егося дискового электрода регистрировали вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов при нескольких скоростях вращения электрода – 400, 900, 1600 и 2500 об/мин (рисунок 6а). Электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный O₂ (1 час). Расчет кинетического тока проводили с использованием уравнения Коутецкого-Левича: $\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}$, где j – экспериментально измеренный ток, j_k – кинетический ток, j_d – диффузионный ток, при потенциале 0.90 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d = 1/i_k + 1/Bn\omega^{0.5} \quad (4)$$

$$B = 0.62FD^{2/3}\nu^{-1/6}c \quad (5)$$

где ω – скорость вращения дискового электрода (рад/с);
 n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции;
 F – постоянная Фарадея, Кл/моль;
 D – коэффициент диффузии, см²/с;
 ν – кинематическая вязкость электролита, см²/с;
 c – концентрация кислорода в растворе.

Для определения величины кинетического тока строится зависимость в координатах $1/i_{уд} - \omega^{-0.5}$ (рисунок 6б). Экстраполяция прямолинейной зависимости при $E=0.9$ В на ось ординат отсекает отрезок, равный $1/i_k$ ($\omega = \infty$, $\omega^{-0.5}=0$, диффузионные затруднения отсутствуют). Полученные прямые описываются уравнением:

$$y = ax + b \quad (6)$$

где $b = 1/i_{уд}$ (7)

$$a = 1/z, z = Bn \quad (8)$$

По формуле (11) находят количество электронов:

$$n(e) = (z \cdot 4) / 0.442 \quad (9)$$

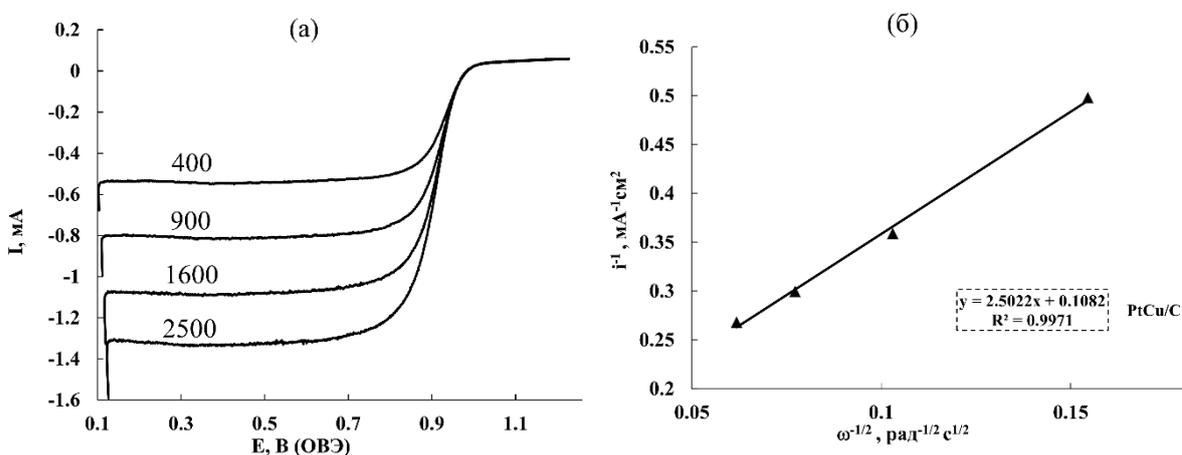


Рисунок 6 – Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для катализатора PtCu_{1.3}/C в 0.1 М НСlO₄ насыщенном O₂, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 400-2500 об/мин (а) и Зависимость Коутецкого – Левича для PtCu/C катализаторов PtCu_{1.3}/C при $E = 0.9$ В относительно ОВЭ (б)

После чего определяли массовую активность (А/г (Pt)) и удельную активность, рассчитанную на величину ЭХАП (А/м² (Pt)), нормировкой полученной величины кинетического тока соответственно на массу платины и величину ЭХАП.

Также для учета вклада фоновых токов проводили корректировку вольтамперограмм с линейной разверткой потенциалов вычитанием из вольтамперограммы аналогичной кривой, полученной на том же электроде в атмосфере Ar: $I(O_2) - I(Ar)$, как описано в [113].

Все кривые были предварительно нормализованы для учета вклада омического падения напряжения согласно формуле $E = E_{изм} - I \cdot R$, где $E_{изм}$ – заданное значение потенциала, $I \cdot R$ – омическое падение потенциала, равное произведению силы тока на сопротивление слоя раствора между электродом сравнения и исследуемым электродом.

2.4.5 Оценка стабильности катализаторов

Стабильность катализаторов определяли методом стресс-тестирования, представляющем собой многократное циклирование со скоростью развертки потенциалов 100 мВ/с в фиксированном диапазоне потенциалов в 0.1 М растворе HClO₄, насыщенном Ar. Так, для Pt/C катализаторов стресс-тестирование проводили в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В в течение 30000 циклов и 0.6–1.4 В в течение 1000 циклов, а для PtM/C (M = Co, Cu) катализаторов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В в течение 2000 циклов. Затем после стресс-теста проводили повторную стандартизацию поверхности катализатора, после чего фиксировали 2 ЦВА со скоростью развертки потенциалов 20 мВ/с для определения величины ЭХАП после теста на стабильность с последующей заменой электролита в ячейке. Активность катализаторов после стресс-тестирования определяли при потенциале 0.85 или 0.9 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

2.4.6 Оценка активности катализаторов в МЭБ

Мембранно-электродные блоки были изготовлены методом горячего прессования при температуре 130 °С и давлении 80 кг/см². При прессовании использовалась мембрана Nafion 212, газодиффузионный слой – Freudenberg H23C8. К навеске катализатора добавлялось расчётное количества дисперсии иономера (Nafion DE1022), изопропанол и деионизированная вода. Затем смесь перемешивалась и диспергировалась в ультразвуковой ванне суммарно 1 час. Нанесение каталитических чернил осуществлялось методом намазывания на газодиффузионный слой с одновременной сушкой при температуре 90 °С. Загрузка платины на аноде и катоде составляла 0.4 мг/см². Испытание МЭБ проводилось в измерительной ячейке РахіТесh с активной площадью – 5см². В качестве анодного катализатора для всех измеряемых материалов выступал коммерческий Pt/C катализатор российского производства – РМ40 (Prometheus R&D Llc).

Тестирование единичного ТЭ проводилось на станции Biologic FCT-50S. В качестве анодного газа использовался водород, чистотой 99.999%, а в качестве катодного газа – воздух, прошедший предварительную грубую фильтрацию. Температура газов, увлажнителей и ТЭ поддерживалась на уровне 26 °С, увлажнение газов – 100%. Поток водорода составлял – 220 мл/мин, поток воздуха 680 мл/мин. В качестве эталонного образца сравнения были выбраны известные коммерческие Pt/C аналоги JM20 и JM40. Активация ТЭ проводилась в потенциостатическом режиме в течение 4 часов при постоянном значении напряжения – 400 мВ, после чего были измерены вольтамперные характеристики ТЭ.

3 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ

3.1 Влияние термической обработки на морфологию Pt/C катализаторов

Оценка влияния термической обработки на структурные характеристики платиносодержащих катализаторов первоначально была проведена на монометаллических системах. Были получены Pt/C катализаторы с разной массовой долей платины (20–60 % масс.) на различных углеродных носителях (Vulcan XC-72, Black Pearl 2000, Ketjenblack EC600JD), которые подверглись термической обработке в течение 1 часа при 250 °С, 300 °С и 350 °С. Для сравнения коммерческие катализаторы JM 20, JM 40, PM20, PM40 были подвергнуты термической обработке в аналогичных условиях, серии рентгенограмм некоторых образцов представлены на рисунке 7.

Было выявлено, что с увеличением массовой доли платины в катализаторах после термической обработки при 250 °С и выше наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов тем больше, чем выше массовая доля платины в катализаторе. Показано, что размер кристаллитов материалов, содержащих массовую долю платины ~60%, увеличивается в диапазоне от 4 до 8 раз (таблица 2), что связано с высоким содержанием платины на поверхности катализатора и, следовательно, более легким процессом агломерации НЧ вследствие меньшего среднего расстояния между металлическими НЧ, по сравнению с катализаторами с меньшим содержанием платины. Также показано, что средний размер кристаллитов катализатора с содержанием платины 60% масс, полученного с использованием углеродного носителя Black Pearl 2000, после термической обработки при 350° С увеличивается более чем в 3 раза по сравнению со средним размером кристаллитов катализатора, полученного с использованием углеродного носителя Vulcan XC-72 (рисунок 8).

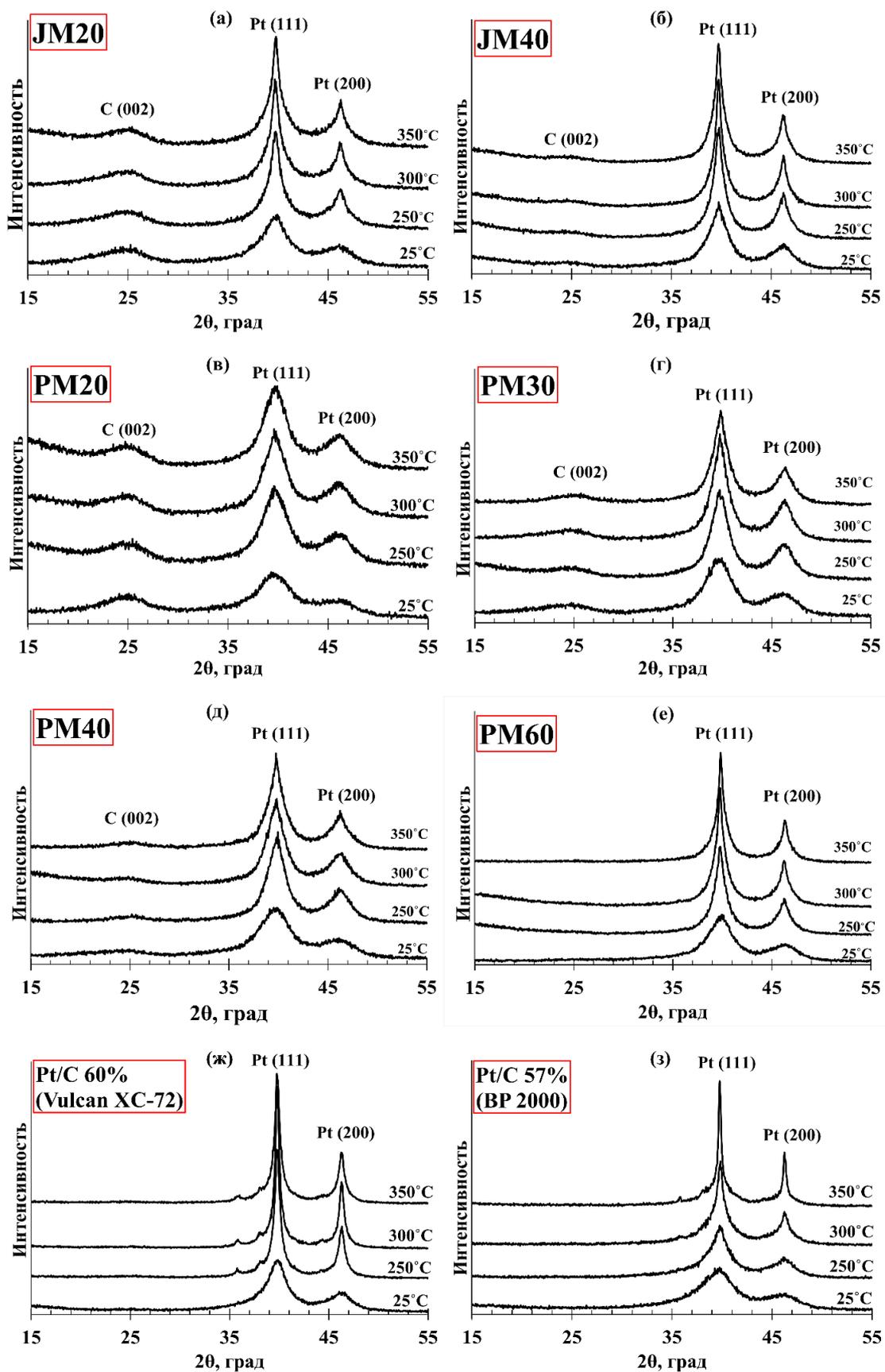


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C катализаторов до и после термической обработки при различных температурах

Таблица 2. Структурные характеристики некоторых изученных Pt/C электрокатализаторов до и после термической обработки при различных температурах

Образец	Тип носителя	ω Pt, %	Средний размер кристаллитов, нм			
			25 °C	250 °C	300 °C	350 °C
JM 20	Vulcan XC-72	20 ± 1	2.7 ± 0.2	6.5 ± 0.3	8.0 ± 0.4	8.0 ± 0.4
PM20	Vulcan XC-72	20 ± 1	2.3 ± 0.2	2.8 ± 0.2	3.1 ± 0.2	3.3 ± 0.2
JM 40	Vulcan XC-72	40 ± 1	3.8 ± 0.2	7.4 ± 0.3	10 ± 1	8.8 ± 0.4
PM40	Vulcan XC-72	40 ± 1	2.2 ± 0.2	4.1 ± 0.2	4.1 ± 0.2	5.6 ± 0.3
PM30	Vulcan XC-72	30 ± 1	2.7 ± 0.2	4.1 ± 0.2	5.0 ± 0.2	5.1 ± 0.3
PM60	Ketjenblack EC300JD	60 ± 1	3.0 ± 0.2	7.0 ± 0.3	9.2 ± 0.4	12 ± 1
Pt/C 57%	Black Pearl 2000	57 ± 1	2.2 ± 0.2	4.2 ± 0.2	8.2 ± 0.4	24 ± 1
Pt/C 60 %	Vulcan XC-72	60 ± 1	4.0 ± 0.2	12 ± 1	16 ± 2	13 ± 1

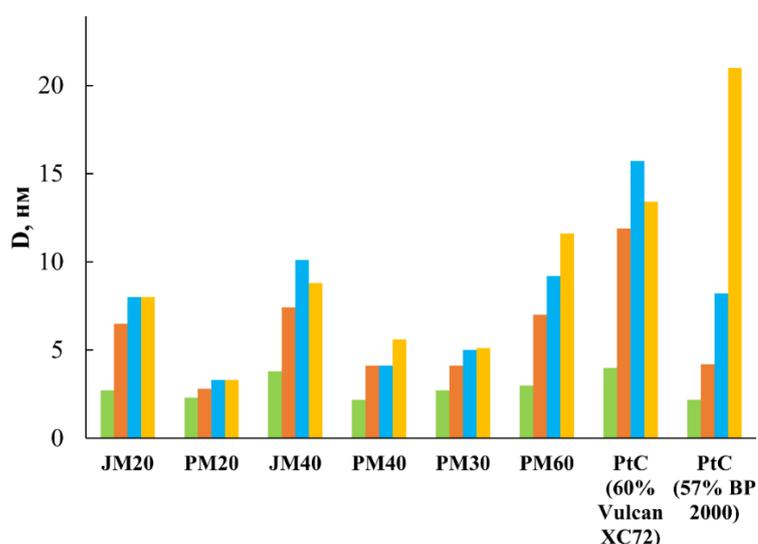


Рисунок 8 – Размер кристаллитов некоторых Pt/C электрокатализаторов ■ до и после термической обработки при 250, 300 и 350 °C в течение 1 часа

Анализ формы пиков на рентгеновских дифрактограммах Pt/C катализаторов до и после термической обработки показал, что для JM20, JM40, а также для Pt/C катализаторов с массовой долей платины ~60% при температуре свыше 300 °С наблюдается нетипичная форма максимумов отражений, соответствующих фазе платины, а именно уширение пика в его основании и узкая вершина (так называемая форма «Эйфелевой башни») в отличие от катализаторов PM20 и PM40 (рисунок 7). Нетипичная форма пиков может быть следствием бимодального размерного распределения НЧ платины в катализаторах и наличия определенной доли агломератов.

Установлено, что для материала PM20 характерно значительно меньшее укрупнение среднего размера кристаллитов (с 2.3 до 3.3 нм) при термической обработке по сравнению с коммерческим катализатором JM20 (с 2.7 до 8.0 нм) несмотря на одинаковое значение массовой доли платины (20% масс.) и близкий размер кристаллитов до обработки (таблица 1, рисунок 8). Данные катализаторы были выбраны для дальнейшего подробного исследования.

Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выбранных Pt/C катализаторов до обработки показали, что НЧ платины достаточно однородно распределены по всей поверхности углеродного носителя как для материала JM20, так и для материала PM20 (рисунок 9). По результатам ПЭМ средний размер НЧ платины для катализаторов после обработки при 350 °С растет от 2.7 до 3.1 нм и от 2.4 до 2.9 нм для JM20 и PM20, соответственно. Однако для катализатора JM20_350 после термообработки характерно образование определенной доли крупных агломератов в отличие от материала PM20_350, что может быть причиной нетипичной формы отражений фазы платины на РФА для катализатора JM20_350 (рисунок 7 б). По результатам анализа гистограмм размерного распределения изученных катализаторов установлено, что после термообработки для материалов JM20 и PM20 уменьшается доля НЧ малого размера, а доля крупных – увеличивается (рисунок 9д, е). Отметим, что для

катализатора JM20_350 характерно более широкое размерное распределение по сравнению с катализатором PM20_350.

Сравнение средних размеров кристаллитов по результатам РФА и средних размеров НЧ по результатам ПЭМ показало значительное расхождение полученных величин для катализатора JM20_350, средний размер кристаллитов в более чем в 2 раза превышает средний размер НЧ ПЭМ. Данный факт может быть связан с наличием определенной доли агломератов, размер которых не учитывается при расчете среднего размера НЧ по ПЭМ и сильно влияет на средний размер кристаллитов по РФА.

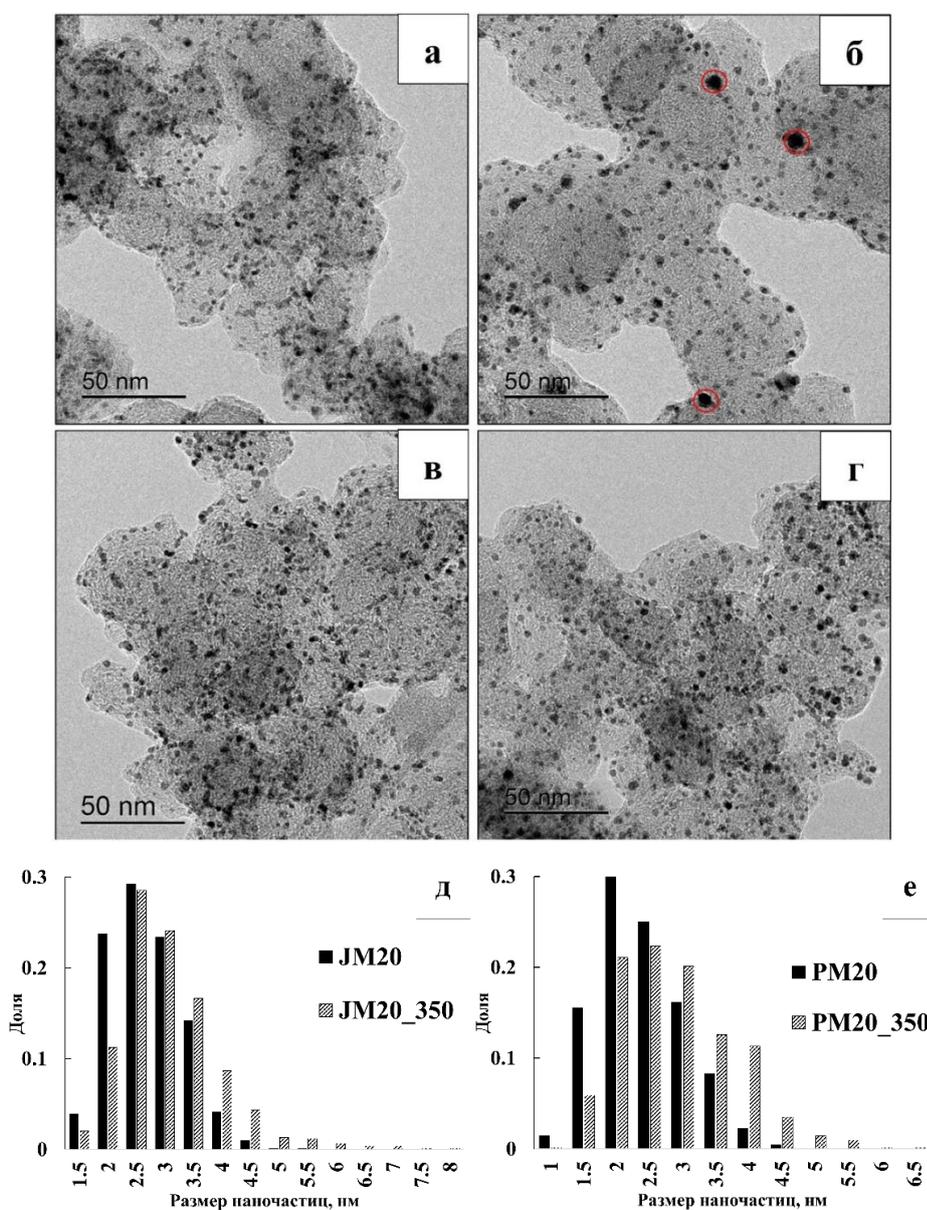


Рисунок 9 – Изображения ПЭМ Pt/C катализаторов (а-г) и гистограммы (д, е) распределения НЧ по размерам с указанием среднего размера

Таким образом показано, что неравномерное распределение НЧ Pt по поверхности углеродного носителя способствует формированию крупных агломератов в процессе термической обработки катализатора (при $t \geq 300$ °C). Формирование структуры, содержащей как мелкие, так и крупные НЧ (агрегаты НЧ) обуславливает характерную форму отражений фазы платины на рентгеновских дифрактограммах – максимум с широким основанием и узким пиком. Так, наличие подобных отражений на рентгенограмме термообработанных катализаторов может являться дескриптором неравномерности пространственного распределения наночастиц в исходном катализаторе.

3.2 Оценка влияния термообработки на активность и стабильность Pt/C катализаторов

Оценку величины ЭХАП катализаторов осуществляли методом циклической вольтамперометрии, в частности методом электрохимической адсорбции/десорбции водорода. Согласно полученным результатам, для материала JM20 после термической обработки при 350 °C наблюдается незначительное уменьшение величины ЭХАП от 78 до 68 м²/г (Pt) (таблица 3). В то же время для материала PM20 уменьшения величины ЭХАП после его термической обработки в тех же условиях практически не наблюдается (80 и 76 м²/г (Pt) для материалов PM20 и PM20_350 соответственно). Снижение ЭХАП в материале JM20_350 может быть обусловлено формированием агломератов и бимодальным размерным распределением НЧ. Установлено, что в случае PM20_350 величина удельного катодного тока, нормированного на массу платины, незначительно (в 1.3 раза) выросла после термической обработки, что свидетельствует об увеличении его активности в РВК, в отличие от материала JM20_350. Поскольку после термической обработки образца PM20 существенного изменения величины ЭХАП не происходит, рост его активности в расчете на величину ЭХАП от 2.2 до 3 А/м² (Pt) может быть

связан с упорядочением поверхности НЧ и изменением доли различных типов граней.

Таблица 3. Значения некоторых электрохимических характеристик Pt/C катализаторов до и после ускоренного стресс-тестирования 30000 ЦВА в диапазоне 0.6–1.0 В

Образец	ЭХАП, м ² /г (Pt)		i _k , А/г (Pt) при 0.9 В		Стабильность (по i _k), %
	ЭХАП _{нач}	ЭХАП ₃₀₀₀₀	i _{k нач}	i _{k 30000}	
JM 20	78 ± 8	73 ± 7	224 ± 22	106 ± 11	47
JM 20_350	68 ± 7	72 ± 7	218 ± 22	96 ± 10	44
PM20	80 ± 8	79 ± 8	173 ± 17	146 ± 15	84
PM20_350	76 ± 8	77 ± 8	225 ± 23	172 ± 17	76

Были проведены исследования влияния термообработки на стабильность ряда полученных Pt/C материалов в электрохимической ячейке в нескольких режимах стресс-тестирования: (1) 30000 ЦВА в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В и (2) 1000 ЦВА в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. Различия в ЭХАП для образцов до и после стресс-тестирования после 30000 ЦВА практически не были зафиксированы (рисунок 10а, в, д, ж), что говорит о высокой стабильности всех исследуемых образцов как до термообработки, так и после нее. Однако после стресс-теста активность исследуемых материалов снижается в 1.2–2.3 раза (таблица 3), в отличие от величины ЭХАП. При этом материалы PM20 и PM20_350 деградируют в значительно меньшей степени на 16 и 24 % соответственно и после 30 000 ЦВА показывают большую удельную активность в РВК по сравнению с материалами JM20 и JM20_350, которые деградируют более чем на 50%. Также отметим, что термическая обработка Pt/C катализатора PM20 приводит к небольшому повышению величины остаточной активности катализатора после стресс-тестирования.

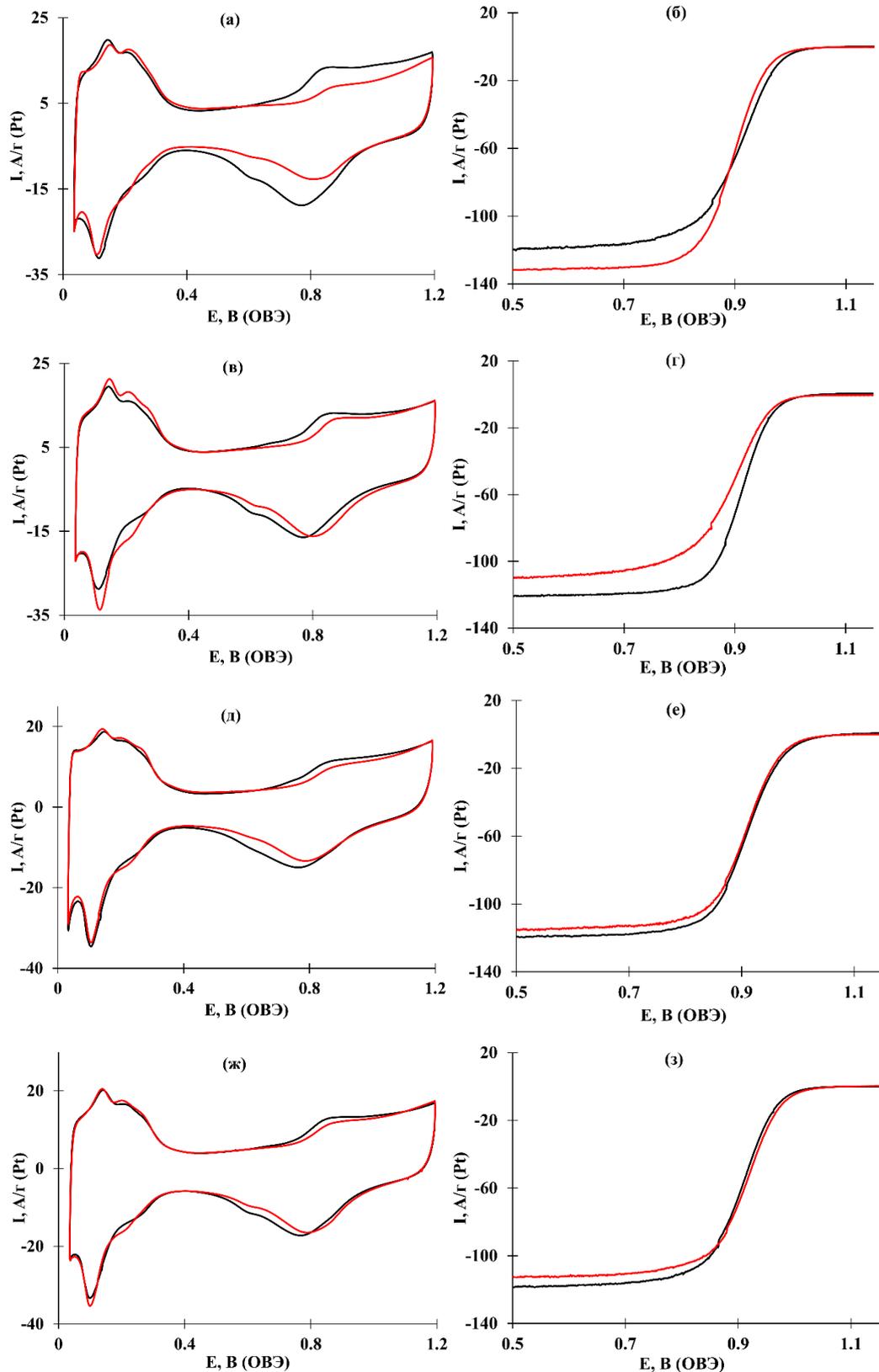


Рисунок 10 – Циклические вольтамперограммы (а, в, д, ж), вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов (б, г, е, з) Pt/C материалов до (черная линия) и после 30000 циклов (0.6–1.0 В) (красная линия)

Исследование стабильности катализаторов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В в течение 1000 циклов выявило, что в данном режиме стресс-тестирования наблюдается снижение ЭХАП в 2 раза и снижение активности в РВК более чем на 60% для всех изученных катализаторов. Данный факт может быть связан с особенностями механизма деградации катализаторов в данном режиме стресс-тестирования, а именно преимущественным каталитическим окислением углеродного носителя НЧ платины.

Таким образом, термическая обработка изученных Pt/C катализаторов приводит к различному укрупнению среднего размера НЧ в зависимости от массовой доли платины и снижению величины ЭХАП. При этом для материала PM20 наблюдается увеличение каталитической активности в РВК и наименьшее снижение величины ЭХАП после термической обработки при 350 °С, что может быть связано с низкой долей агломератов НЧ на поверхности исходного катализатора.

4 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PtM (M=Ni, Co, Cu)/C КАТАЛИЗАТОРОВ

4.1 Оценка влияния термообработки на структуру и каталитическую активность биметаллических PtCo/C и PtNi/C катализаторов

Влияние термически обработки в инертной атмосфере для PtCo/C и PtNi/C катализаторов на структурные характеристики и электрохимическое поведение было изучено в диапазоне температур от 250 до 400 °С.

4.1.1 Оценка влияния термообработки на структуру биметаллических PtCo/C и PtNi/C катализаторов

Исследованные PtCo/C и PtNi/C катализаторы по данным РФА имеют графитцентрированную кубическую структуру биметаллических НЧ и средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, около 2–3 нм. Максимумы отражений металлических фаз данных катализаторов сдвинуты относительно максимумов отражения фазы платины (рисунок 11, 12), что связано с формированием твердых растворов, состав которых был рассчитан по закону Вегарда (таблица 4, 5) [114]. Тем не менее состав твердого раствора металлической компоненты катализаторов, рассчитанный по закону Вегарда, не совпадает с данными РФЛА (таблица 4), что может быть связано с неполным вхождением Co или Ni в твердый раствор с платиной. Поскольку на рентгенограммах исследованных PtCo/C и PtNi/C катализаторов (рисунок 11, 12) не наблюдается отражений, соответствующих фазам Co или Ni, а также их оксидов, можно предположить наличие в катализаторах рентгеноаморфных оксидов соответствующих металлов. Согласно результатам РФА (рисунок 11, 12), термическая обработка как PtCo/C, так и PtNi/C электрокатализаторов приводит к увеличению среднего размера кристаллитов тем больше, чем выше температура обработки.

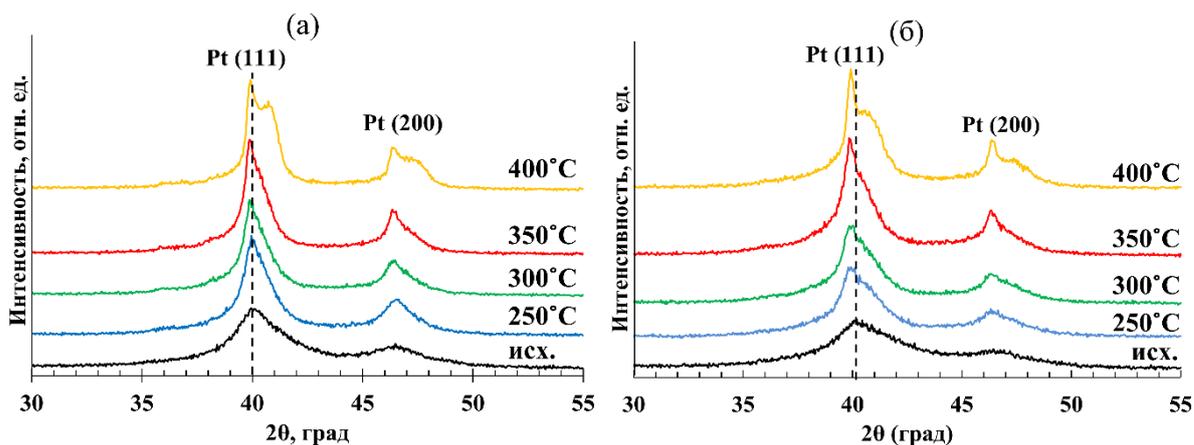


Рисунок 11 – Рентгеновские дифрактограммы PtNi_{0.4}/C (а) и PtNi_{0.5}/C (б) катализаторов до и после термической обработки при различных температурах

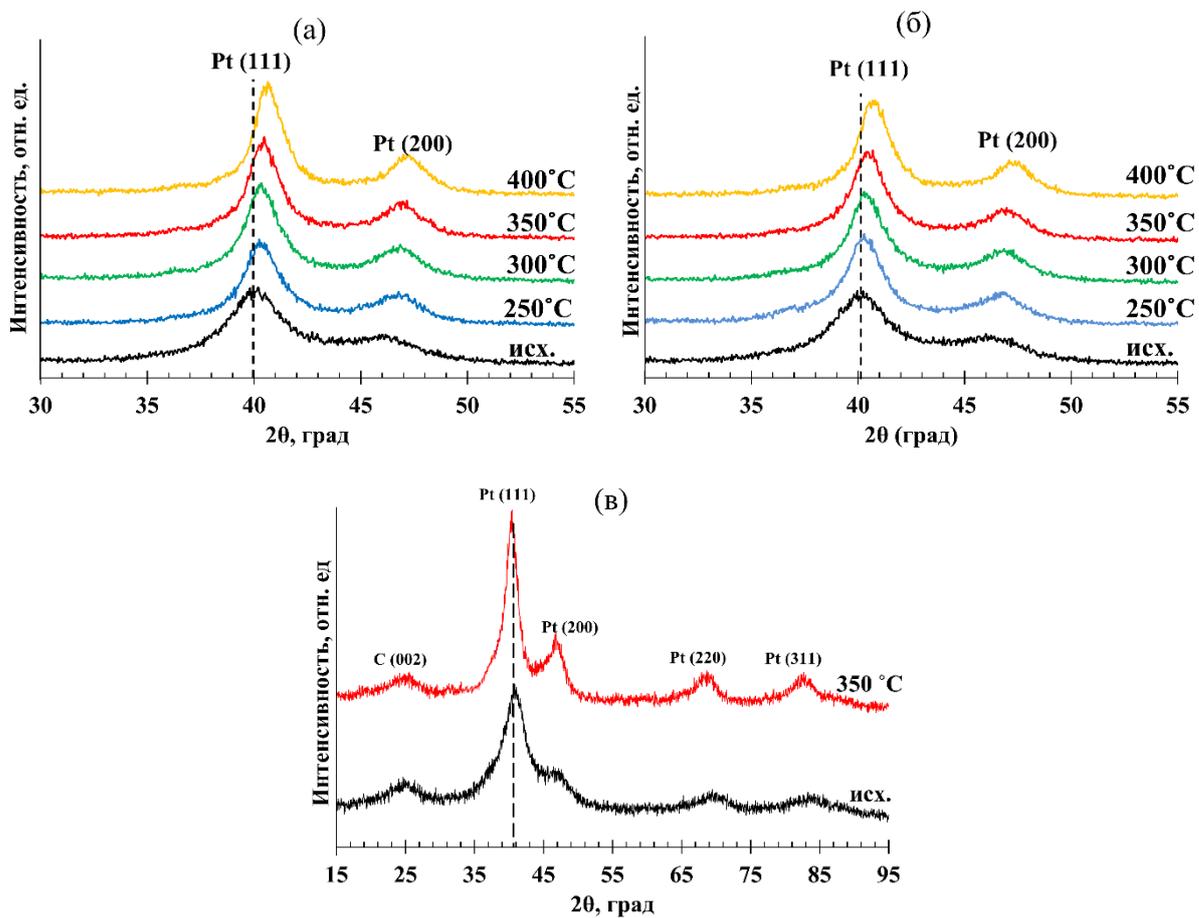


Рисунок 12 – Рентгеновские дифрактограммы PtCo_{1.0}/C (а), PtCo_{1.4}/C (б), PtCo_{1.2}/C (в) катализаторов до и после термической обработки при различных температурах

Для PtNi/C катализаторов после термической обработки при увеличении температуры обработки СС уменьшается и после обработки на рентгенограммах наблюдаются отражения двух фаз, что свидетельствует о сегрегации металлической фазы (таблица 4). В отличие от «досплавления» металлических компонентов, фазовая сегрегация приводит к увеличению количества растворяющегося легирующего компонента, что является нежелательным процессом.

Таблица 4. Некоторые характеристики PtNi/C катализаторов до и после термической обработки при различных температурах

Образец	Состав PtM _x (РФЛА)	D _{ср} (кр), нм	a, Å	Состав PtM _x (РФА)	СС, %
PtNi _{0.4} /C	PtNi _{0.4}	3.1 ± 0.2	3.882	PtNi _{0.1}	34
PtNi _{0.4} /C_250		5.7 ± 0.3	3.892	PtNi _{0.1}	25
PtNi _{0.4} /C_300		6.4 ± 0.3	3.899	PtNi _{0.1}	19
PtNi _{0.4} /C_350		7.4 ± 0.3	3.899	PtNi _{0.1}	19
PtNi _{0.4} /C_400*		22 ± 2	3.904	PtNi _{0.0}	14
		7.5 ± 0.3	3.836	PtNi _{0.3}	74
PtNi _{0.5} /C	PtNi _{0.5}	2.3 ± 0.2	3.863	PtNi _{0.2}	43
PtNi _{0.5} /C_250		3.9 ± 0.2	3.888	PtNi _{0.1}	24
PtNi _{0.5} /C_300		4.4 ± 0.3	3.892	PtNi _{0.1}	21
PtNi _{0.5} /C_350		5.2 ± 0.3	3.900	PtNi _{0.1}	15
PtNi _{0.5} /C_400*		56 ± 3	3.914	PtNi _{0.0}	5
		4.4 ± 0.3	3.861	PtNi _{0.2}	45

* – поскольку на рентгенограммах данных образцов определяется две металлические фазы, определение структурных параметров проводили для каждой фазы независимо.

Для образцов PtCo/C после термической обработки, как правило, характерно уменьшение параметра кристаллической решетки с увеличением температуры обработки (таблица 5), например, для катализатора PtCo_{1.0}/C с 3.899 Å (до обработки) до 3.844 Å (после обработки при 400 °С). Этот факт свидетельствует о «досплавлении» металлических компонентов и повышении степени сплавления с 13 до 39 % для PtCo_{1.0}/C и с 12 до 43 % для PtCo_{1.4}/C катализаторов.

Таблица 5. Некоторые характеристики PtCo/C катализаторов до и после термической обработки при различных температурах

Образец	Состав PtM _x (РФЛА)	D _{ср (кр)} , нм	a, Å	Состав PtM _x (РФА)	СС, %
PtCo _{1.0} /C	PtCo _{1.0}	2.8 ± 0.2	3.899	PtCo _{0.1}	12
PtCo _{1.0} /C_250		4.1 ± 0.2	3.872	PtCo _{0.2}	27
PtCo _{1.0} /C_300		4.3 ± 0.2	3.872	PtCo _{0.2}	27
PtCo _{1.0} /C_350		4.8 ± 0.3	3.865	PtCo _{0.2}	31
PtCo _{1.0} /C_400		5.4 ± 0.3	3.844	PtCo _{0.3}	43
PtCo _{1.2} /C	PtCo _{1.2}	1.9 ± 0.2	3.832	PtCo _{0.3}	45
PtCo _{1.2} /C_350		3.4 ± 0.2	3.851	PtCo _{0.2}	36
PtCo _{1.4} /C	PtCo _{1.4}	2.7 ± 0.2	3.894	PtCo _{0.1}	13
PtCo _{1.4} /C_250		3.8 ± 0.2	3.882	PtCo _{0.1}	18
PtCo _{1.4} /C_300		4.0 ± 0.2	3.869	PtCo _{0.2}	25
PtCo _{1.4} /C_350		4.4 ± 0.3	3.863	PtCo _{0.2}	27
PtCo _{1.4} /C_400		4.8 ± 0.3	3.838	PtCo _{0.3}	39

С другой стороны, для PtCo_{1,2}/C катализатора после термической обработки наблюдается небольшое уменьшение СС. Данный факт предположительно связан с наименьшим параметром кристаллической решетки материала до обработки (3.832 Å) и соответственно его высокой СС (45%). Также показано, что для катализатора PtCo_{1,2}/C после термической обработки при 350 °С средний размер кристаллитов составляет 3.4 нм, что меньше среднего размера металлических кристаллитов для остальных представленных PtCo/C катализаторов, обработанных при аналогичной температуре.

Катализатор PtCo_{1,2}/C до и после термической обработки при 350 °С был изучен методом ПЭМ, по результатам микроскопии был рассчитан средний размер металлических НЧ. Согласно данным ПЭМ, после термообработки происходит незначительный рост среднего размера НЧ с 2.5 до 2.7 нм (рисунок 13а, б). Различие среднего размера НЧ по данным ПЭМ и среднего размера кристаллитов по результатам РФА (таблица 5), обусловлено наличием агломератов, размеры которых не были учтены в расчетах из-за сложности интерпретации [115,116].

Показано, что НЧ материала в состоянии «как получено» имеют форму, приближенную к шарообразной (рисунок 13а), в то время как НЧ материала после термообработки частично принимают более вытянутую форму (рисунок 13б), возможно вследствие слияния находящихся рядом друг с другом частиц. По результатам обработки не менее 400 частиц для PtCo/C материала до и после термической обработки были получены гистограммы размерного распределения НЧ (рисунок 13д). Сравнение гистограмм для PtCo_{1,2}/C и PtCo_{1,2}/C_350 катализаторов показывает, что после термообработки меняется характер размерного распределения – увеличивается доля более крупных частиц и уменьшается доля маленьких.

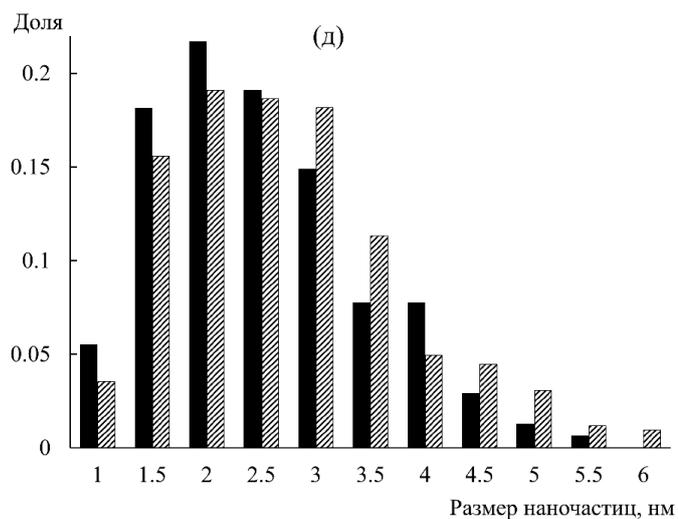
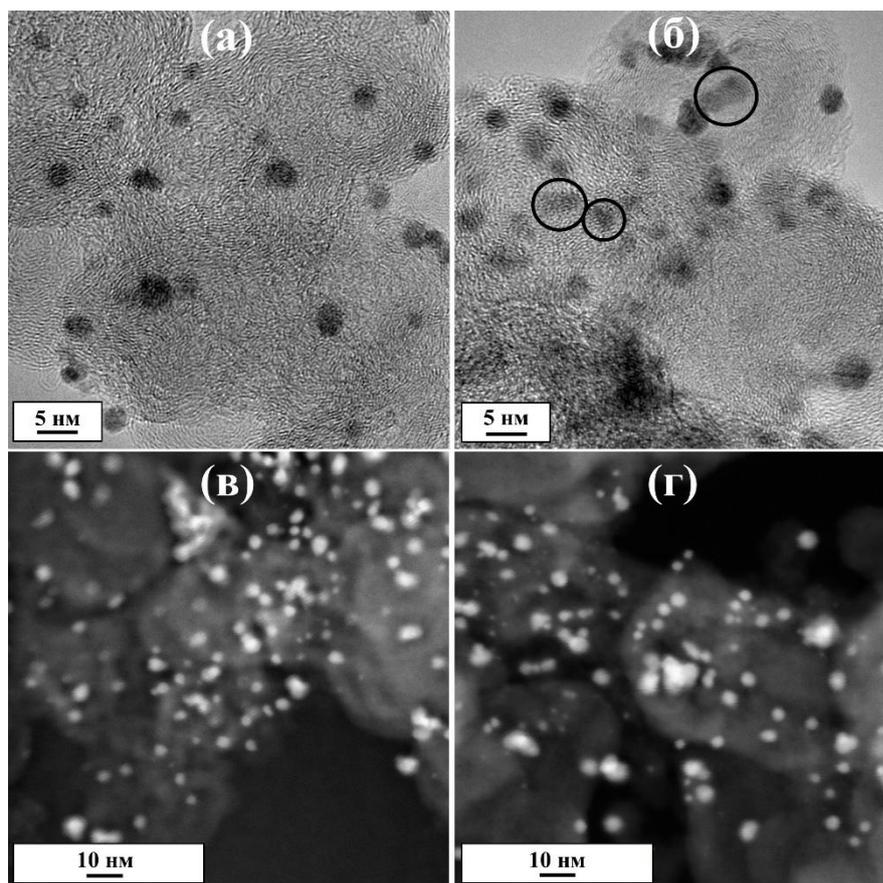


Рисунок 13 – Изображения ПЭМ (а, б) и ПРЭМ (в, г) и гистограммы (д) распределения НЧ по размерам, полученные на основе обработки изображений ПЭМ PtCo/C катализатора до (черная заливка) и после термообработки (заштрихованные столбцы)

4.1.2 Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCo/C катализатора

Изучение активности PtNi/C катализаторов до и после термической обработки не показало увеличения их каталитической активности, при этом состав образцов, определенный после электрохимических измерений, показал практически полное растворение никеля из катализатора (до состава PtNi_{0.1}) независимо от температуры обработки, что связано с фазовой сегрегацией материалов после обработки и является негативным фактором. Таким образом полученные результаты делают дальнейшее исследование влияния термической обработки на электрохимическое поведение PtNi/C катализаторов нецелесообразным.

На вольтамперограммах стадии стандартизации поверхности PtCo/C катализаторов до и после термообработки можно отметить типичную для платиносодержащих катализаторов форму кривых с характерными водородной, двойнослойной и кислородной областями (рисунок 14). Стандартизация поверхности PtCo/C катализаторов сопровождается снижением токов, что может быть связано с деградацией поверхности, аналогичные особенности также были отмечены в статьях [115,117]. Отметим, что на ЦВА как для исходных PtCo/C катализаторов, так и для PtCo/C катализаторов после термической обработки не наблюдается пиков растворения кобальта. Изучение состава катализатора методом РФЛА до и после электрохимических измерений показало, что с увеличением температуры обработки наблюдается уменьшение количества растворяющегося неблагородного компонента. Однако для катализатора PtCo_{1.2}/C₃₅₀ количество растворяющегося кобальта не изменяется, что хорошо коррелирует с изменением степени сплавления данных материалов (таблица 5).

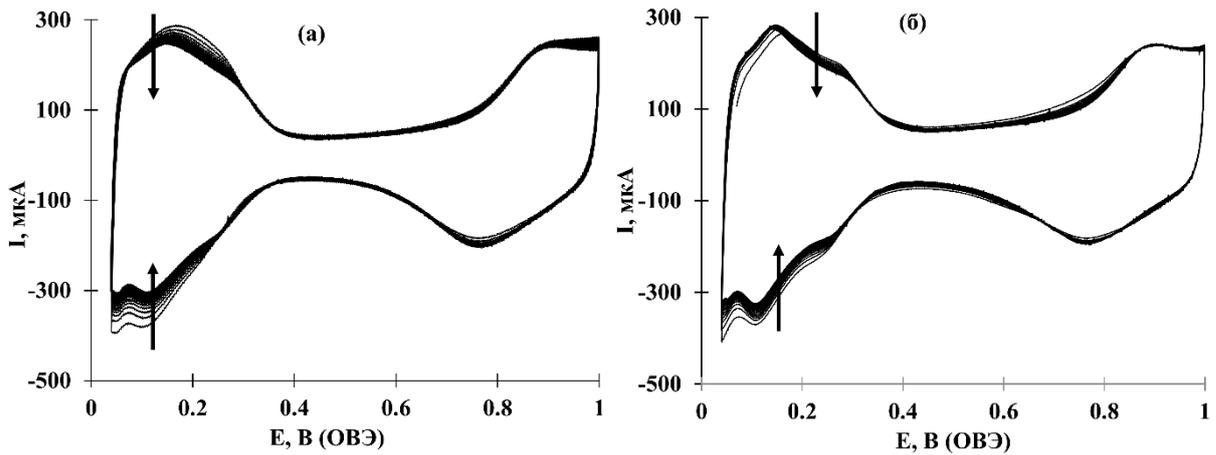


Рисунок 14 – Типичные циклические вольтамперограммы стадии стандартизации поверхности катализатора PtCo_{1.2}/C до (а) и после термической обработки при 350 °С (б)

Активность в РВК PtCo/C катализаторов была изучена методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов при различных скоростях вращения ВДЭ. Так, среди изученных PtCo/C катализаторов до термической обработки наибольшая величина активности в РВК была зарегистрирована для образца PtCo_{1.2}/C (таблица 6), в то время как для катализаторов PtCo_{1.0}/C и PtCo_{1.4}/C значение начальной активности в 1.9–3.6 раза ниже. Также установлено, что для катализаторов PtCo_{1.2}/C и PtCo_{1.4}/C после термической обработки в диапазоне 300–400 °С наблюдается увеличение активности в РВК, например для PtCo_{1.4}/C катализатора до 3.7 раз, а PtCo_{1.2}/C катализатора в 1.3 раза (рисунок 15б-г). С другой стороны, для катализатора PtCo_{1.0}/C величина активности изменяется незначительно (таблица 6). Катализатор PtCo_{1.2}/C до и после термической обработки при 350 °С был выбран для дальнейшего подробного изучения вследствие его наибольшей начальной активности в РВК, сопоставимой с величиной активности коммерческого Pt/C катализатора JM20.

Таблица 6. Некоторые электрохимические характеристики PtCo/C катализаторов до и после термической обработки

Образец	ω (Pt), %	i_k , А/г (Pt) (при 0.9 В)	Состав PtM _x до ЦВА	Состав PtM _x после ЦВА
PtCo _{1.0} /C	18 ± 1	111 ± 11	PtCo _{1.0}	PtCo _{0.2}
PtCo _{1.0} /C_250		124 ± 12		PtCo _{0.2}
PtCo _{1.0} /C_300		130 ± 13		PtCo _{0.2}
PtCo _{1.0} /C_350		107 ± 11		PtCo _{0.2}
PtCo _{1.0} /C_400		87 ± 9		PtCo _{0.4}
PtCo _{1.2} /C	26 ± 1	217 ± 22	PtCo _{1.2}	PtCo _{0.3}
PtCo _{1.2} /C_350		278 ± 28		PtCo _{0.3}
PtCo _{1.4} /C	17 ± 1	60 ± 6	PtCo _{1.4}	PtCo _{0.1}
PtCo _{1.4} /C_250		117 ± 12		PtCo _{0.1}
PtCo _{1.4} /C_300		225 ± 22		PtCo _{0.2}
PtCo _{1.4} /C_350		213 ± 21		PtCo _{0.2}
PtCo _{1.4} /C_400		205 ± 20		PtCo _{0.5}

Установлено, что для катализаторов PtCo_{1.0}/C и PtCo_{1.4}/C величина ЭХАП, рассчитанная по адсорбции/десорбции атомарного водорода, после обработки при 400 °С уменьшается с 26 до 18 м²/г (Pt) и с 27 до 19 м²/г (Pt) соответственно. С другой стороны, величины ЭХАП для катализатора PtCo_{1.2}/C (рисунок 15а) до и после термообработки при 350 °С составляют 37 и 34 м²/г (Pt) соответственно (таблица 7), что говорит о незначительном снижении величины ЭХАП после термообработки. Это объясняется небольшим увеличением размеров НЧ после термической обработки по данным ПЭМ. Также после термической обработки увеличивается и удельная

активность PtCo/C материала, рассчитанная на площадь поверхности катализатора с 5.9 до 8.2 А/м² (Pt).

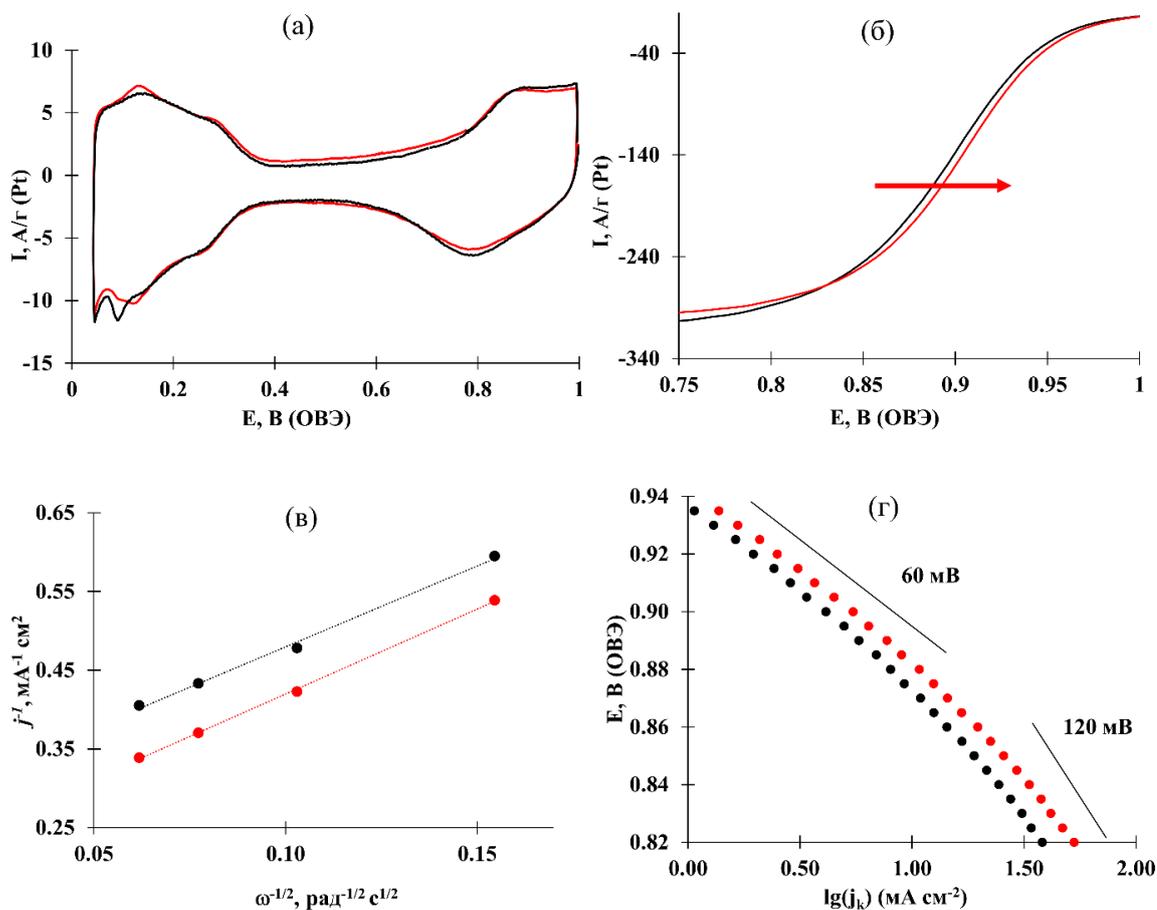


Рисунок 15 – Циклические вольтамперограммы (а) (атмосфера Ar) и потенциодинамические кривые (б) (атмосфера O₂), зависимости в координатах Коутецкого-Левича (в) и Тафеля (г) катализатора PtCo_{1.2}/C до (черная линия) и после термообработки (красная линия)

Таблица 7. Некоторые характеристики PtCo/C-катализаторов до и после термообработки при 350 °С

Образец	ω (Pt), %	ЭХАП, м ² /г (Pt)		I_k (0.9 В)		I_k (0.85 В)	
		100 ЦВА	2000 ЦВА	А/г (Pt)	А/м ² (Pt)	А/г (Pt) 2000 ЦВА	А/м ² (Pt) 2000 ЦВА
PtCo _{1.2} /C	26 ± 1	37 ± 4	27 ± 3	217 ± 22	5.9 ± 0.6	158 ± 16	5.8 ± 6
PtCo _{1.2} /C_350		34 ± 3	27 ± 3	278 ± 28	8.2 ± 0.8	205 ± 20	7.7 ± 8
JM20	20 ± 1	74 ± 7	31 ± 3	224 ± 22	3.0 ± 0.3	249 ± 25	8.0 ± 8

Оценку стабильности PtCo_{1.2}/C и PtCo_{1.2}/C_350 катализаторов проводили методом стресс-тестирования – многократное (2000) циклирование в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. В конце эксперимента фиксировали вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов для определения активности катализаторов после стресс-тестирования (рисунок 16б, г, е). Согласно полученным данным величина ЭХАП катализаторов PtCo_{1.2}/C и PtCo_{1.2}/C_350 снижается в меньшей степени (на 27% и 20% соответственно), чем величина ЭХАП коммерческого катализатора JM20 (на 58%) после 2000 циклов вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В (таблица 7, рисунок 16а, в, д). Отметим, что активность исследованных материалов после стресс-теста значительно уменьшается, потенциалы полуволны ($E_{1/2}$) для PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}_350 и Pt/C катализатора уменьшается на 70, 60 и 40 мВ соответственно (рисунок 16б, г, е). Поэтому, в отличие от начальной активности в РВК, активность материалов после стресс-теста определяли при потенциале 0.85 В. Установлено, что каталитическая активность в РВК после стресс-теста материала PtCo_{1.2}/C_350 превышает в 1.3 раза аналогичную величину активности PtCo_{1.2}/C материала в состоянии «как получено» (таблица 7). Таким образом, термическая обработка при 350 °С для PtCo/C катализатора приводит к росту величины его остаточной активности после стресс-тестирования, однако несмотря на большую начальную активность, катализатор PtCo_{1.2}/C_350 после стресс-теста демонстрирует сопоставимую с коммерческим аналогом активность.

Таким образом, показано, что термическая обработка PtCo/C катализаторов может приводить к незначительному росту размеров НЧ по ПЭМ, небольшому снижению величины ЭХАП и увеличению как массовой, так и удельной активности в РВК, а также к росту их стабильности по результатам измерения активности в РВК после ускоренного стресс-тестирования. Термическая обработка образцов PtNi/C не приводит к увеличению их удельной активности. Эти явления обуславливают

необходимость выбора оптимальных условий обработки в зависимости от состава, природы легирующего компонента и морфологии катализатора.

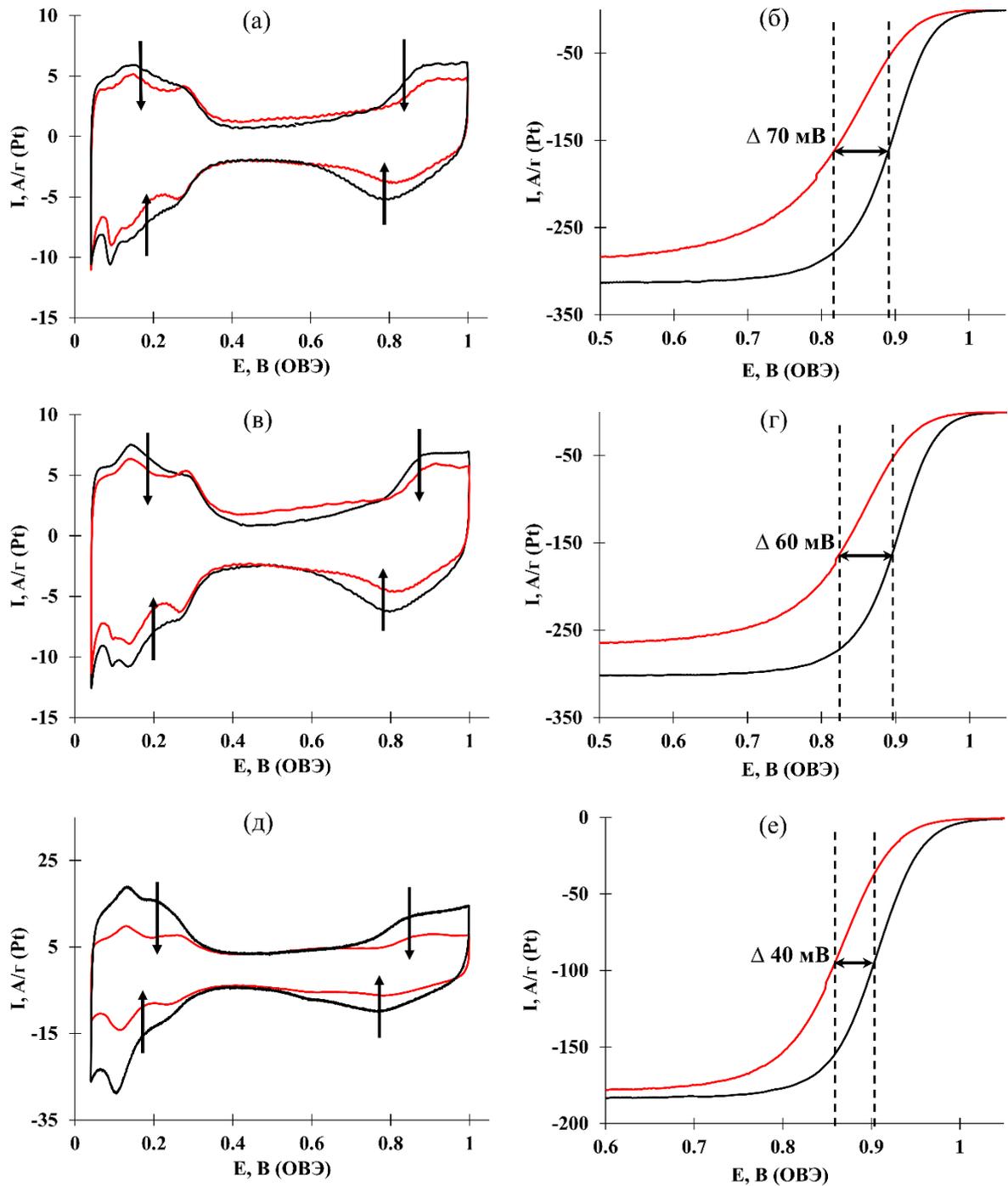


Рисунок 16 – Вольтамперные кривые с циклической (Ar) и линейной (O₂) разверткой потенциалов для катализаторов PtCo_{1.2}/C (а, б), PtCo_{1.2}/C₃₅₀ (в, г) и JM20 (д, е) до (черная линия) и после (красная линия) 2000 циклов стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В

На основе полученных данных о влиянии температуры обработки на структуру и электрохимическое поведение изученных катализаторов, а также с учетом ранее полученных результатов для PtCu/C катализаторов для дальнейшего детального исследования была выбрана температура обработки в 350 °С.

4.2 Оценка влияния термообработки на структуру и каталитическую активность биметаллических PtCu/C катализаторов

Исследования влияния термической обработки при 350 °С были выполнены для PtCu_x/C катализаторов различного состава, где *x* от 0.7 до 1.3. Материалы, полученные жидкофазным методом синтеза, с составами PtCu_{0.7}, PtCu_{1.0} и PtCu_{1.3} маркировали как PtCu_{0.7}/C, PtCu_{1.0}/C и PtCu_{1.3}/C соответственно.

4.2.1 Оценка влияния термообработки на структуру биметаллических PtCu/C катализаторов различного состава

На порошковых рентгенограммах синтезированных PtCu/C-материалов (рисунок 17) видны отражения, соответствующие ГЦК-ячейке (пр. гр. Fm3m) платины. Расчет среднего размера кристаллитов по полной ширине отражения на половине высоты (FWHM) показал, что размер частиц для полученных катализаторов слабо зависит от содержания меди в образцах и составляет от 2.3 до 2.6 нм. Максимумы отражений (111) и (200) смещены в область больших углов 2θ по сравнению с отражениями для фазы платины [118]. Расположение пиков в области углов 2θ между отражениями фаз платины и меди подтверждает гипотезу об образовании твердого раствора PtCu. Параметр кристаллической решетки *a* (таблица 8), рассчитанный для всех изученных образцов, находится в диапазоне между параметром кристаллической решетки платины 3.920 Å и меди 3.615 Å и уменьшается по мере увеличения массовой доли меди в катализаторах (3.824, 3.817, 3.811 Å для PtCu_{0.7}/C, PtCu_{1.0}/C и PtCu_{1.3}/C соответственно), что подтверждает постепенное увеличение

содержания меди в НЧ от образца к образцу. В то же время содержание меди в твердом растворе Pt–Cu, рассчитанное по закону Вегарда (таблица 8), для всех полученных катализаторов систематически ниже по сравнению с составом металлической компоненты катализаторов, определенным по данным РФЛА. По-видимому, несоответствие между составами, определенными по результатам РФА и РФЛА, связано с неполным вхождением меди в состав твердого раствора. Поскольку на рентгенограммах не наблюдается отражений фаз меди или ее оксидов, можно предположить, что часть меди в материалах содержится в виде рентгеноаморфного оксида. На возможность образования таких оксидов указано в работе [100].

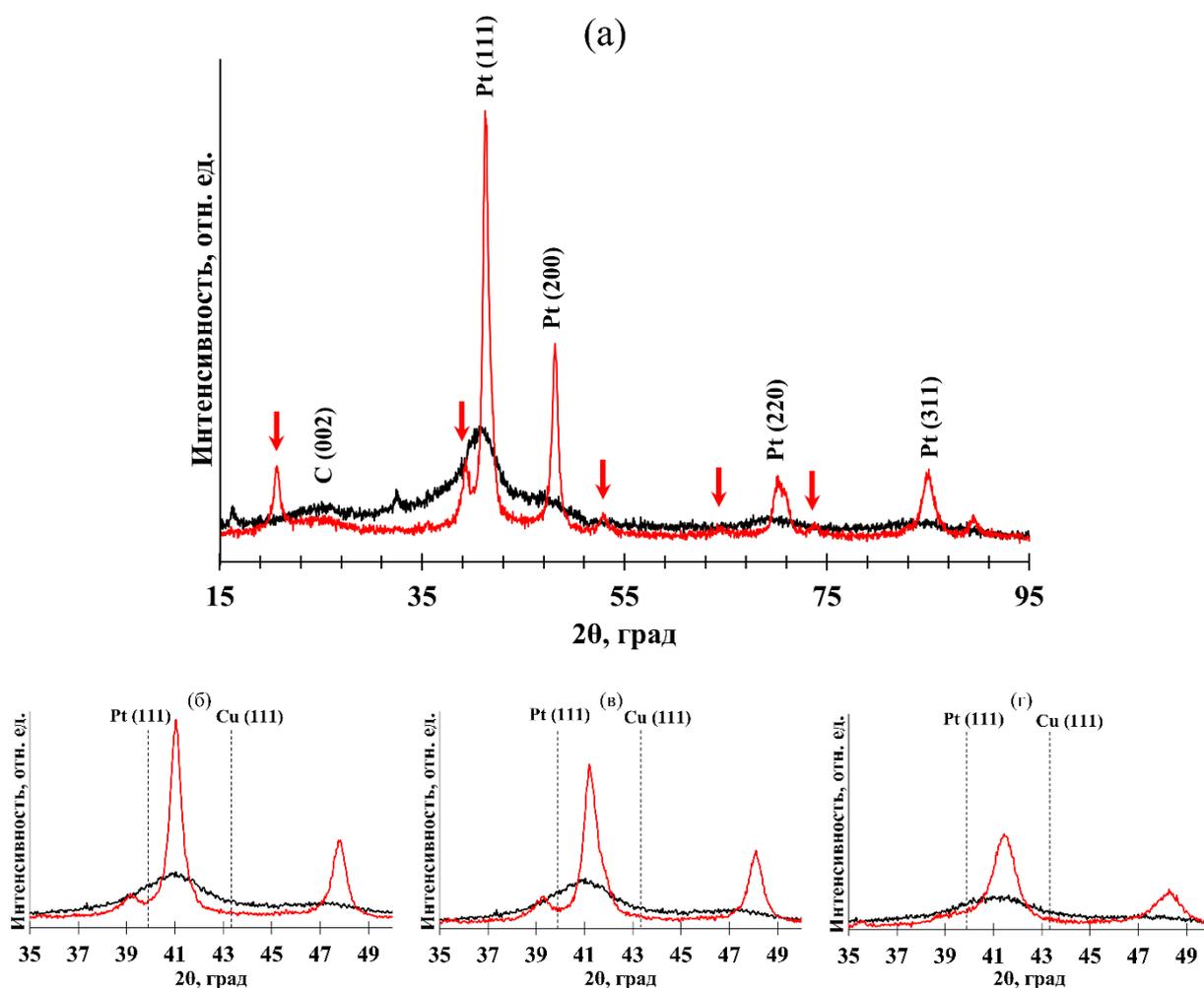


Рисунок 17 – Рентгеновские дифрактограммы образцов PtCu_{1.0}/C (а) с указанием положения максимумов сверхструктуры, PtCu_{0.7}/C (б), PtCu_{1.0}/C (в) и PtCu_{1.3}/C (г) до (черная) и после термообработки при 350°С (красная)

Таблица 8 – Структурные характеристики PtCu/C-катализаторов

Образец	ω (Pt), %	Состав		$D_{\text{Ср}}$ (кр), нм	a , Å	СС, %
		РФЛА	РФА (закон Вегарда)			
PtCu _{0.7} /C	28 ± 1	PtCu _{0.7}	PtCu _{0.5}	2.8 ± 0.2	3.824	78
PtCu _{0.7} /C_350			PtCu _{0.6}	18 ± 2	3.810	89
PtCu _{1.0} /C	30 ± 1	PtCu _{1.0}	PtCu _{0.5}	2.3 ± 0.2	3.817	69
PtCu _{1.0} /C 350			PtCu _{0.8}	15 ± 2	3.788	88
PtCu _{1.3} /C	31 ± 1	PtCu _{1.3}	PtCu _{0.6}	2.4 ± 0.2	3.811	64
PtCu _{1.3} /C_350			PtCu _{0.9}	7.8 ± 0.3	3.777	84

После термической обработки при 350°C на рентгенограммах всех полученных катализаторов наблюдается уменьшение ширины пиков на полувысоте, увеличение их интенсивности (рисунок 17) и сдвиг максимумов отражений в область больших углов 2θ , что свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллитов и уменьшении параметров кристаллической решетки вследствие термической обработки. Отметим, что средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера, после термической обработки зависит от содержания меди в образце: при увеличении содержания меди средний размер уменьшается (таблица 8). Уменьшение параметра кристаллической решетки твердого раствора Pt–Cu после термической обработки материалов также зависит от исходного состава образцов. При увеличении содержания меди уменьшение величины a происходит в большей степени, а именно на 0.4, 0.8 и 0.9% от исходного значения для образцов PtCu_{0.7}/C_350, PtCu_{1.0}/C_350 и PtCu_{1.3}/C_350 соответственно. Это указывает на «досплавление» металлических компонентов и увеличение степени сплавления на 11–20 % соответственно, происходящее в ходе термической обработки.

Согласно данным РФА для катализаторов после термической обработки (рисунок 17а) также характерно образование сверхструктур типа PtCu [55],

максимумы отражений которых ориентировочно расположены на 21° , 39° , 53° , 64° и 74° углах 2θ . Известно, что при температуре ниже 816°C в системе Pt–Cu формируется интерметаллид состава PtCu со структурой ($R3m$) хонгшиита в соответствии с диаграммой состояния системы платина–медь.

Для более подробного изучения явлений, происходящих в процессе термической обработки, был выбран катализатор PtCu_{1.3}/C, для которого характерны наименьшая степень укрупнения НЧ и наибольшее увеличение СС компонентов в результате термообработки.

Результаты ПЭМ и ПРЭМ образца PtCu_{1.3}/C (рисунок 18а-в) показали, что металлические НЧ равномерно распределены по поверхности углеродного носителя. ПЭМ-изображения материала PtCu_{1.3}/C_350 (рисунок 18д-ж) выявили наличие агломератов, образующихся после термообработки, а также относительно небольшое увеличение среднего размера НЧ (с 2.6 до 4.1 нм).

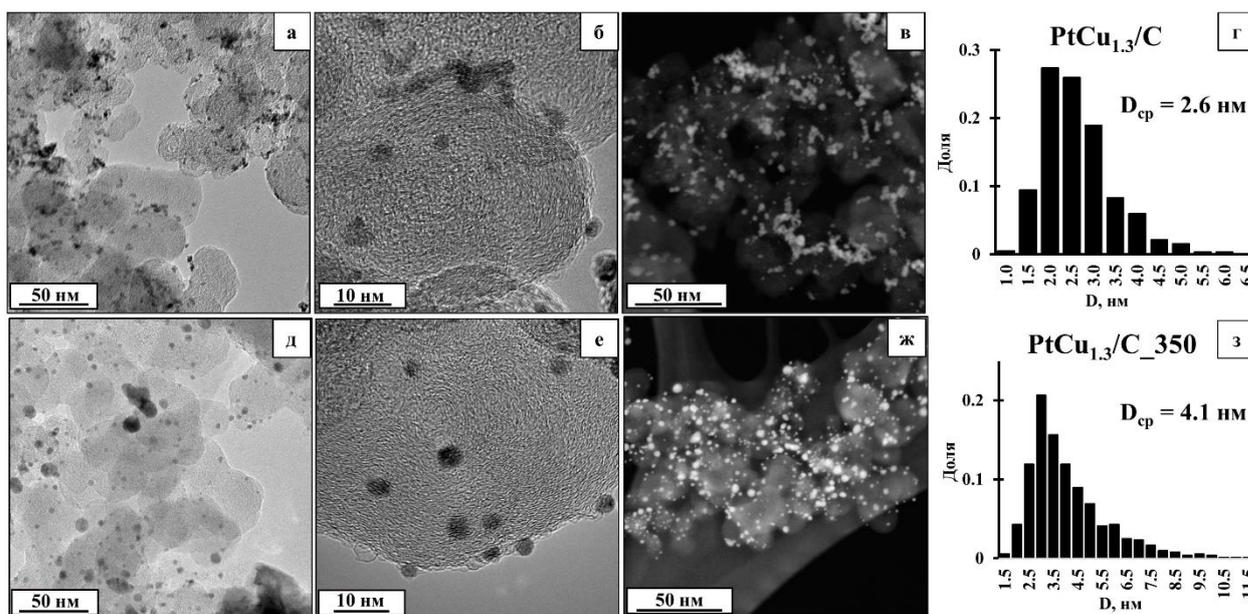


Рисунок 18 – Изображения ПЭМ (а, б) и ПРЭМ (в, г) катализаторов PtCu_{1.3}/C и PtCu_{1.3}/C_350 соответственно, гистограммы (д) распределения НЧ по размерам с указанием среднего размера

Результат расчета среднего размера НЧ, полученный с помощью ПЭМ, отличается от среднего размера кристаллитов по данным рентгеновской порошковой дифракции, что отчасти обусловлено наличием крупных

агломератов, учет размера которых при обработке ПЭМ-изображений не проводился. Сравнение гистограмм распределения размеров НЧ для PtCu_{1.3}/C и PtCu_{1.3}/C₃₅₀ катализаторов (рисунок 18г, з) показывает, что для катализатора, прошедшего термообработку при 350°C, характерно более широкое распределение НЧ по размерам, чем для материала в состоянии «как получено». Это обусловлено агломерацией части мелких НЧ в более крупные. Изображение элементного картирования (рисунок 19) подтверждает образование биметаллических PtCu НЧ вследствие локализации атомов платины и меди в одних в одинаковых участках поверхности.

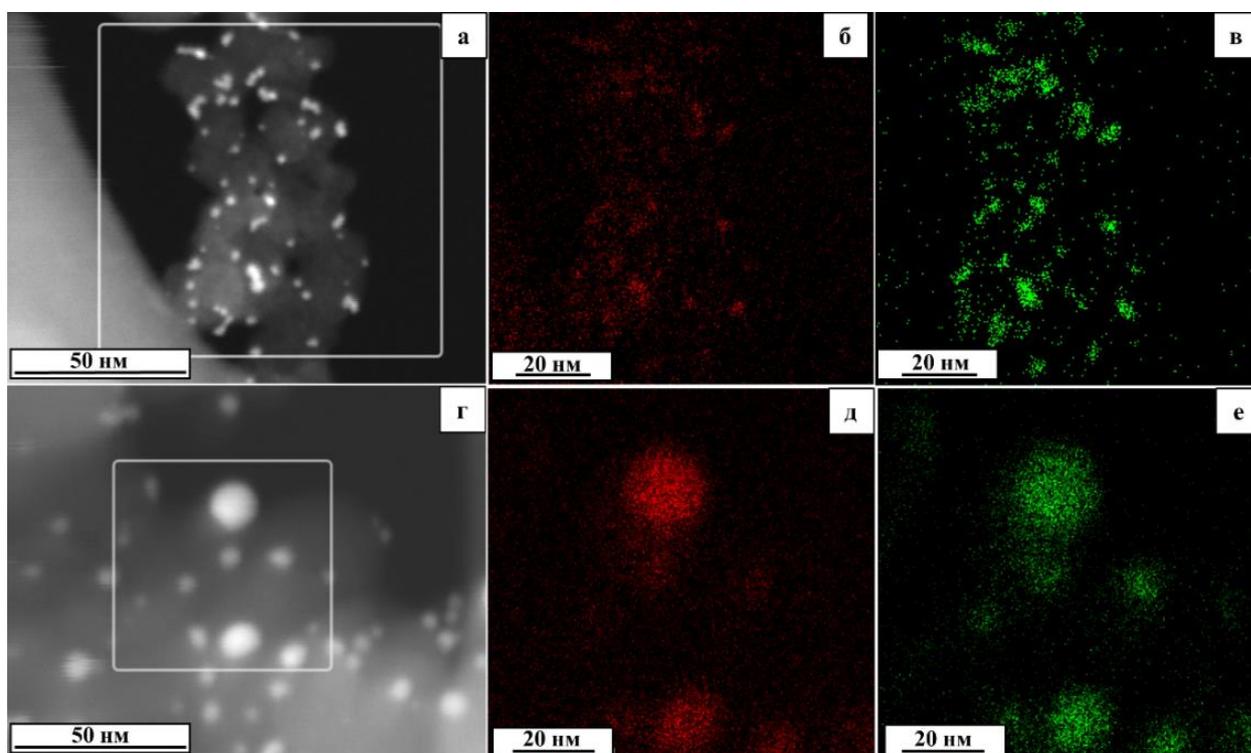


Рисунок 19 – Изображения ПРЭМ (а, г) и элементного картирования по меди (б, д) и платине (в, е) для PtCu_{1.3}/C (а-в) и PtCu_{1.3}/C₃₅₀ (г-е) катализаторов

4.2.2 Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов

Циклические вольтамперограммы всех полученных PtCu/C-образцов на стадии стандартизации (рисунок 20) имеют типичный вид, характерный для Pt-содержащих катализаторов [26,97,119,120], и включают в себя водородную,

двуслойную и кислородную области. На ЦВА исходных PtCu/C-материалов не наблюдается пиков, соответствующих растворению меди из отдельной фазы и из твердого раствора [50]. Однако на ЦВА всех термически обработанных образцов заметен анодный пик при потенциале ~ 0.75 В, связанный с растворением меди из фазы твердого раствора. В процессе повторения циклов развертки потенциала интенсивность этого пика снижается (рисунок 20б, г, е). В ходе предобработки катализаторов PtCu_{1.0}/C_350 и PtCu_{1.3}/C_350 с бóльшим содержанием меди в первом цикле развертки потенциала на ЦВА также наблюдается пик при 0.35 В, соответствующий растворению меди из собственной фазы. Наличие двух этих пиков на ЦВА термообработанных материалов обусловлено изменением структуры НЧ под действием нагрева. Атомы меди, изначально входящие в состав НЧ, могут диффундировать на поверхность, с которой растворяются в ходе электрохимической обработки. Кроме того, часть атомов меди, образующихся при карботермическом восстановлении аморфизированных оксидов меди, преимущественно локализованы в поверхностных слоях НЧ. Отсутствие пика в области 0.3–0.4 В на ЦВА образца PtCu_{0.7}/C объясняется меньшим содержанием меди в этом катализаторе, как это было изначально заложено при синтезе.

Результаты сравнения состава катализаторов PtCu_{1.3}/C и PtCu_{1.3}/C_350 после стадии стандартизации поверхности показали, что количество меди, растворяющейся в процессе циклирования, уменьшается после термической обработки катализатора. Так, в случае катализатора PtCu_{1.3}/C атомная доля меди в материале сокращается от 56 до 20 %, в то время как в случае термообработанного образца PtCu_{1.3}/C_350 – всего лишь 47 ат.%. Данный факт может быть связан с увеличением содержания меди в твердом растворе, упорядочением твердого раствора PtCu или ростом размера металлических НЧ после термической обработки. Согласно [61,121,122] высокое содержание меди после стадии стандартизации в PtCu/C катализаторах может оказывать положительное влияние на активность и стабильность катализатора в РВК, а также срок службы ТЭ в целом.

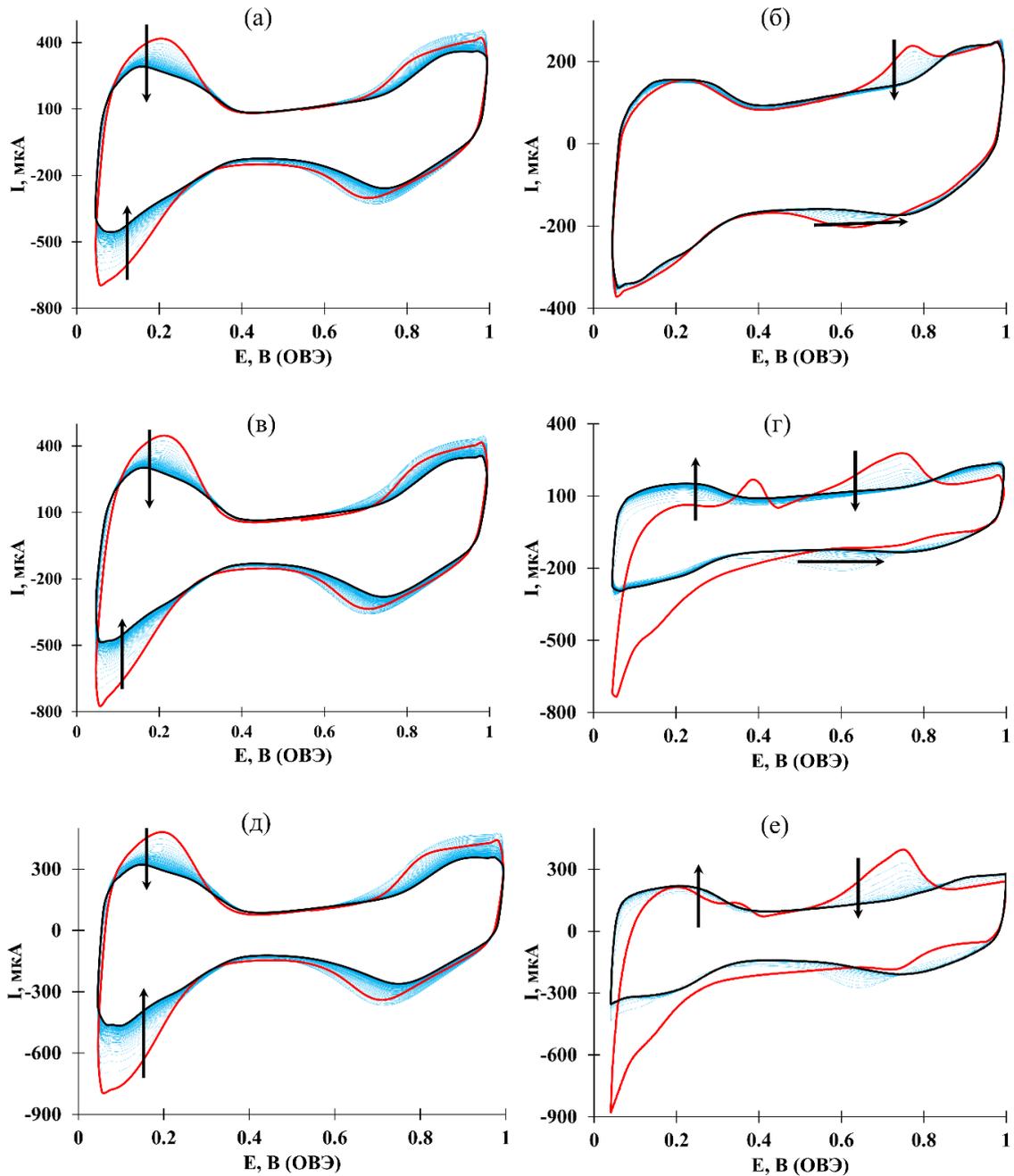


Рисунок 20 – Стадия стандартизации поверхности (красная линия – 1й цикл, черная линия – 100й цикл) катализаторов PtCu_{0.7}/C, PtCu_{1.0}/C и PtCu_{1.3}/C до и после термообработки при 350 °С

Величину ЭХАП катализаторов (таблица 9) рассчитывали по водородной области ЦВА (рисунок 21а, в, д), определяя количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию/десорбцию атомарного водорода в диапазоне потенциалов 0.04–0.40 В. Установлено, что после термической обработки происходит снижение величины ЭХАП всех

полученных катализаторов. В наибольшей степени снижение выражено у образца PtCu_{0.7}/C. Этот факт хорошо коррелирует с влиянием термообработки на средний размер кристаллитов (таблица 9): для материала с наименьшим содержанием меди средний размер частиц после термообработки увеличивается наиболее существенно.

Таблица 9. Некоторые характеристики PtCu/C-катализаторов до и после термообработки при 350 °С

Образец	ω (Pt), %	ЭХАП, м ² /г (Pt)	i_k , А/г (Pt)	i_k , А/м ² (Pt)	$E_{1/2}$, В
PtCu _{0.7} /C	28 ± 1	34 ± 3	352 ± 35	10.4 ± 1.0	0.91
PtCu _{0.7} /C_350		18 ± 2	231 ± 23	12.8 ± 1.3	0.90
PtCu _{1.0} /C	30 ± 1	33 ± 3	287 ± 29	8.7 ± 0.9	0.91
PtCu _{1.0} /C_350		13 ± 1	188 ± 19	14.5 ± 1.0	0.90
PtCu _{1.3} /C	31 ± 1	37 ± 4	332 ± 33	9.6 ± 1.0	0.91
PtCu _{1.3} /C_350		20 ± 2	308 ± 31	16.4 ± 1.6	0.91
JM40	40 ± 1	59 ± 6	184 ± 18	2.1 ± 0.2	0.90

После термической обработки для всех изученных образцов наблюдается снижение величин активности в РВК, нормированной на массу платины (таблица 9), также снижаются значения потенциалов полуволны электровосстановления кислорода (таблица 9, рисунок 21б, г, е), хотя для образца с наибольшим содержанием меди PtCu_{1.3}/C снижение активности выражено в значительно меньшей степени. В то же время для всех изученных катализаторов удельная активность (в расчете на единицу площади активной поверхности) увеличивается после термообработки при 350°С.

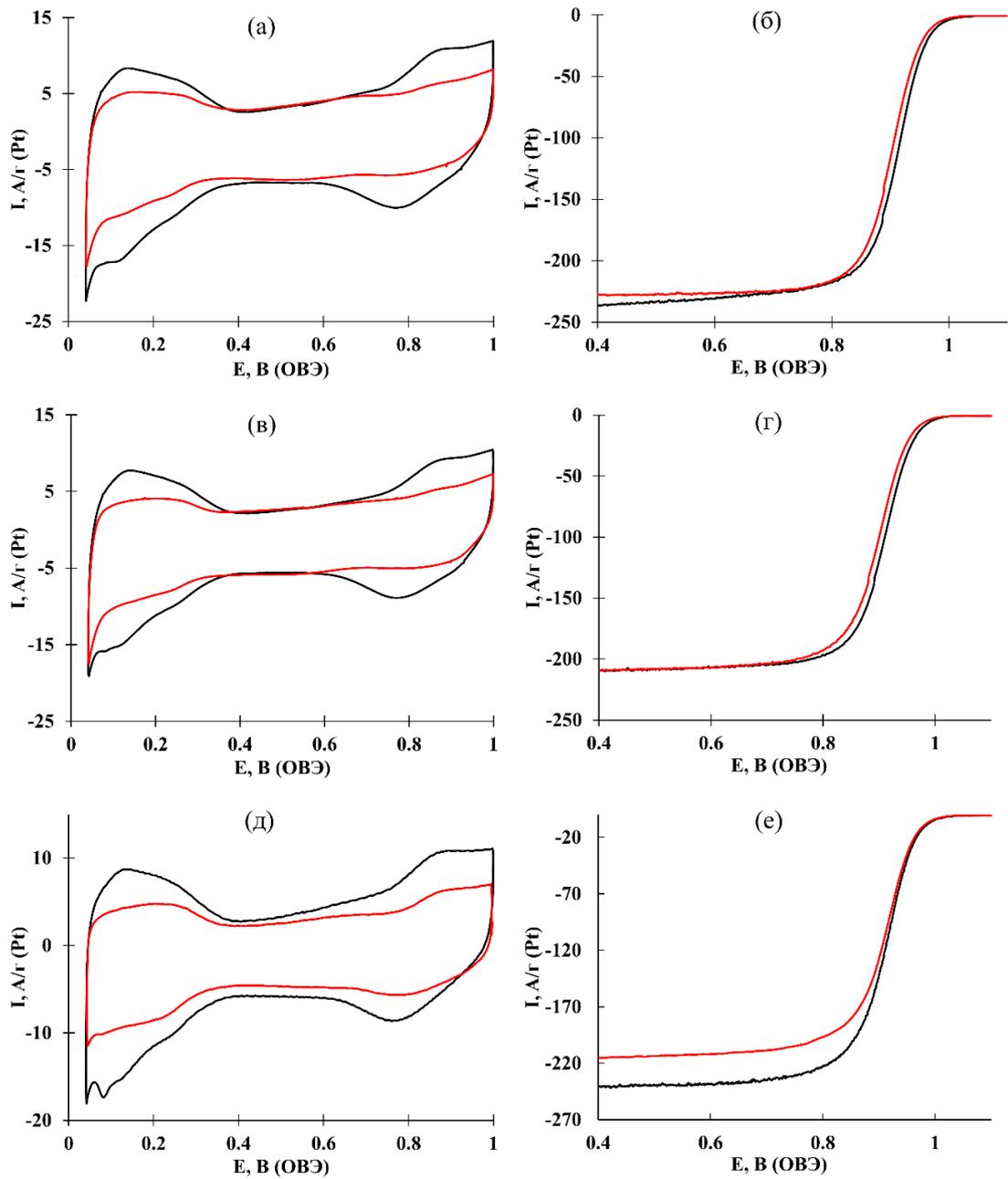


Рисунок 21 – ЦВА (атмосфера Ar) (а, в, д) и вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов (атмосфера O₂) (б, г, е) катализаторов PtCu_{0.7}/C, PtCu_{1.0}/C и PtCu_{1.3}/C до (черная линия) и после термообработки (красная линия) соответственно

Для катализаторов PtCu_{1.3}/C и PtCu_{1.3}/C_350, продемонстрировавших наиболее высокую активность в РВК, была проведена оценка стабильности методом ускоренного стресс-тестирования. Для этого проводили многократное циклирование потенциала в диапазоне 0.6–1.4 В, после чего

определяли величину ЭХАП и активность в РВК (рисунок 22). Катализатор PtCu_{1.3}/C_350 обладает большей остаточной активностью в РВК после 2000 циклов (83% от первоначальной) по сравнению с катализатором PtCu_{1.3}/C, демонстрирующим после 2000 циклов только 30% от начального значения активности. Также расчет значения потенциала полуволны показал, что для материала PtCu_{1.3}/C после стабильности это значение уменьшается с 0.91 до 0.80 В, в то время как для катализатора PtCu_{1.3}/C_350 всего лишь с 0.91 до 0.88 В. Полученные результаты подтверждают предположение о том, что термообработка приводит к увеличению стабильности биметаллических PtCu/C катализаторов [115,116].

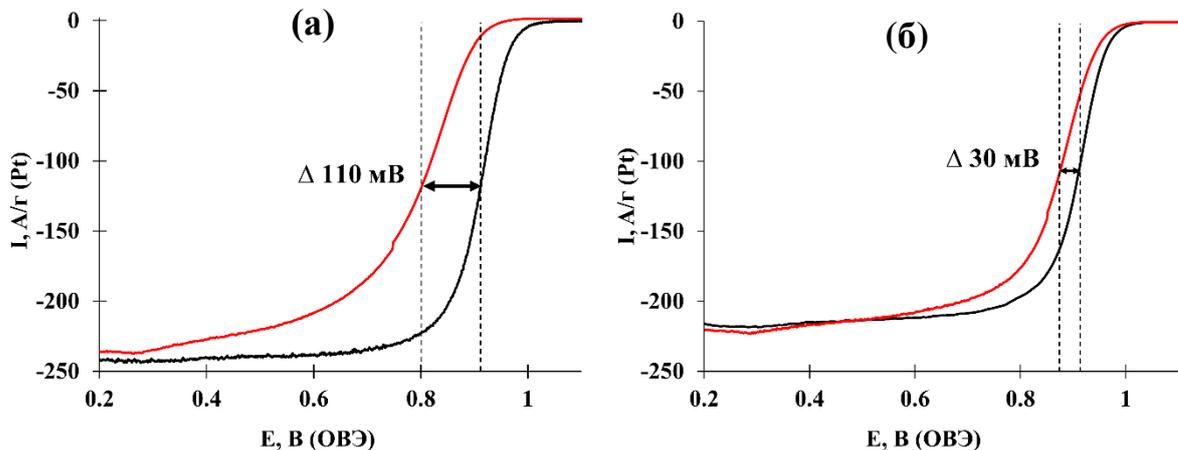


Рисунок 22 – Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов катализаторов PtCu_{1.3}/C (а) и PtCu_{1.3}/C_350 (б) до (черная линия) и после (красная линия) 2000 циклов стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В

Причиной более высокой стабильности термообработанного катализатора по сравнению с образцом в состоянии «как получено», по-видимому, является больший размер биметаллических НЧ и, возможно, их более прочная адгезия к поверхности носителя. Кроме того, увеличение стабильности материалов после термической обработки может быть связано с образованием упорядоченного твердого раствора PtCu, который по данным ряда работ [60,72] более стабилен по сравнению с неупорядоченным твердым раствором. Отметим, что позитивное влияние термической обработки для

PtCu/C катализатора (рисунок 22) на его стабильность сильнее, чем для PtCo/C (рисунок 16) катализатора, что может быть связано с образованием структуры интерметаллида для PtCu/C материала в отличие от PtCo/C.

Таким образом термическая обработка при 350 °С позволяет увеличить активность в РВК, нормированную на величину ЭХАП, а также стабильность PtCu/C катализаторов. Поскольку для платинородных систем установлено наибольшее влияние термической обработки, то для данных систем было проведено дополнительное исследование влияния типа углеродного носителя на структурные и электрохимические характеристики катализаторов на стандартном и допированном азотом углеродном носителе.

5 ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОПИРОВАННОГО АЗОТОМ НОСИТЕЛЯ

5.1 Оценка влияния термообработки на структуру и морфологию PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом носителя

Для исследования влияния термической обработки на структурные и функциональные характеристики биметаллических катализаторов, полученных с использованием допированного азотом углеродного носителя, были синтезированы 4 типа PtCu/C катализаторов как на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72, так и на допированном азотом углеродном носителе Ketjenblack EC600JD со структурой НЧ типа твердый раствор и «градиент». Под градиентной структурой понимается структура НЧ, для которой характерен постепенный рост концентрации платины и снижение концентрации легирующего компонента в направлении от ядра к поверхности наночастиц. Полученные образцы на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72 и допированном азотом Ketjenblack EC600JD со структурой НЧ типа твердый раствор маркировали соответственно как PtCu/C и PtCu/C_N, а катализаторы с градиентной структурой НЧ как Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C_N.

Все полученные PtCu/C катализаторы по данным гравиметрии характеризуются массовой долей металлов около 30 %. Массовая доля платины в полученных катализаторах составила от 18 до 21 масс.%. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного анализа соотношение Pt:Cu в полученных образцах составляет от 1:0.9 до 1:1.2 (таблица 10), что близко к атомному соотношению по загрузке прекурсоров – 1:1.

Таблица 10. Структурные характеристики биметаллических катализаторов на стандартном и допированном азотом углеродном носителе

Образец	ω (Pt), %	Состав		$D_{\text{ср}}$ (кр), нм	$D_{\text{ср}}$ (нч), нм	a , Å	СС, %
		РФЛА	РФА (закон Вегаарда)				
Pt(Cu)/C	18 ± 1	PtCu _{1.2}	-	-	5.7 ± 0.2	-	-
Pt(Cu)/C_350		PtCu _{1.2}	PtCu _{0.9}	7.9 ± 0.3	7.4 ± 0.3	3.779	94
Pt(Cu)/C _N	21 ± 1	PtCu _{1.0}	-	-	3.9 ± 0.2	-	-
Pt(Cu)/C _{N_350}		PtCu _{1.0}	PtCu _{0.9}	5.1 ± 0.3	5.5 ± 0.3	3.779	86
PtCu/C	20 ± 1	PtCu _{0.9}	PtCu _{0.6}	2.2 ± 0.2	-	3.815	54
PtCu/C_350		PtCu _{0.9}	PtCu _{0.7}	12 ± 1	-	3.797	84
PtCu/C _N	18 ± 1	PtCu _{0.9}	PtCu _{0.3}	2.0 ± 0.2	-	3.851	42
PtCu/C _{N_350}		PtCu _{0.9}	PtCu _{0.6}	11 ± 1	-	3.806	76

По данным рентгенофазового анализа в исследуемых PtCu/C катализаторах было установлено наличие фазы углерода и металлической фазы с гранецентрированной кубической решеткой (рисунок 23). Отметим, что максимумы отражения металлической фазы на рентгеновских дифрактограммах полученных PtCu/C катализаторов сдвинуты в сторону больших углов 2θ по сравнению с положением максимума отражения Pt, независимо от используемого типа углеродного носителя, что говорит о вхождении атомов меди в твердый раствор с платиной. Для катализаторов с градиентным типом структуры НЧ характерен большой сдвиг максимума отражения Pt в сторону больших 2θ по сравнению с максимумом отражения Pt катализаторов со структурой НЧ типа твердый раствор.

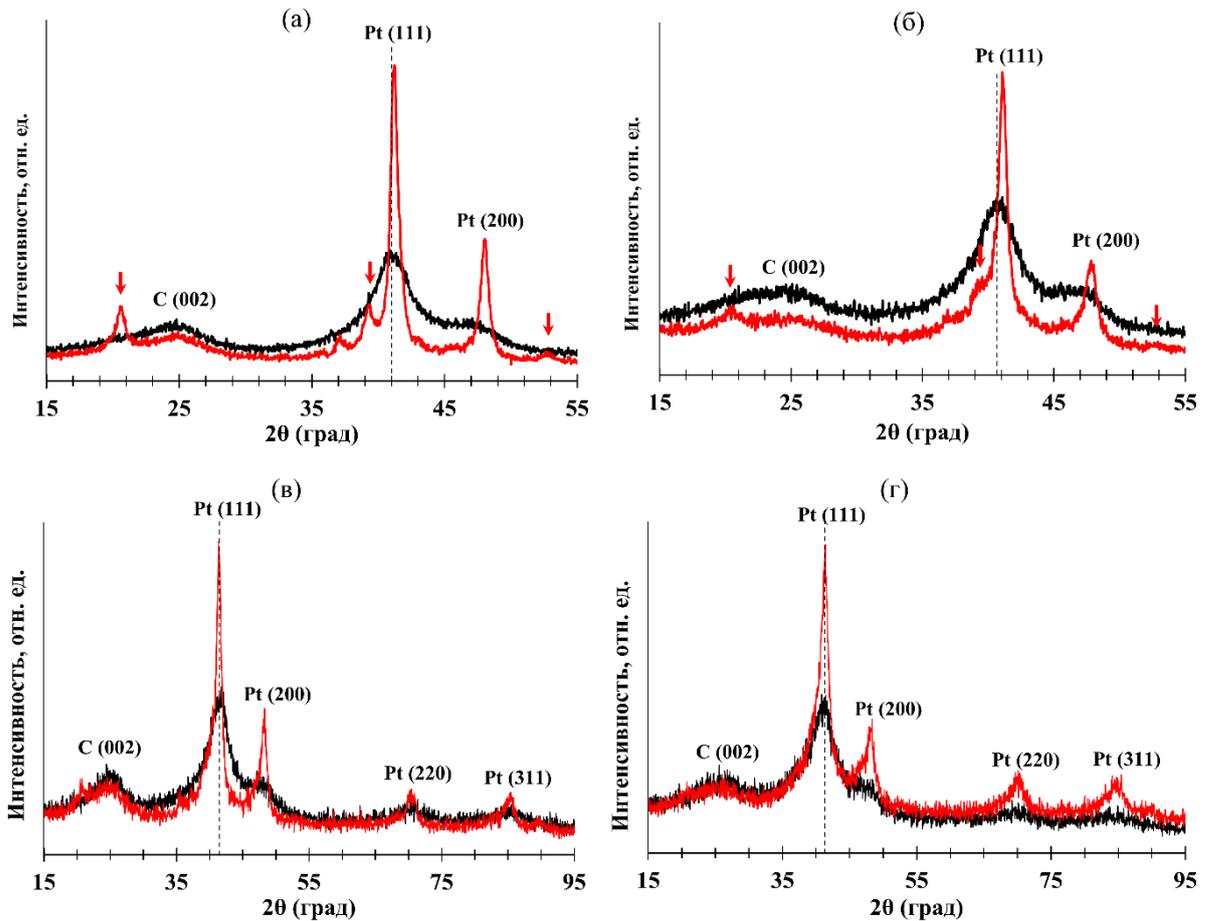


Рисунок 23 – Рентгеновские дифрактограммы PtCu/C (а), PtCu/C_N (б), Pt(Cu)/C (в) и Pt(Cu)/C_N (г) катализаторов до и после термической обработки при 350 °С с указанием положения максимумов сверхструктуры

Расчет параметра кристаллической решетки (таблица 10) показал на 0.036 Å меньшую величину параметра a для катализатора с градиентной структурой НЧ по сравнению с катализатором со структурой НЧ типа твердый раствор на стандартном углеродном носителе и 0.072 Å на допированном азотом углеродном носителе. Определение состава металлической фазы с использованием закона Вегарда показало, что для НЧ катализатора PtCu/C, полученного с использованием стандартного углеродного носителя Vulcan XC-72, характерна большая СС металлической фазы по сравнению с катализатором PtCu/C_N, полученным с использованием углеродного носителя, допированного азотом. Для катализаторов Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C_N с градиентной структурой НЧ точное определение параметра решетки твердого раствора

нецелесообразно, поскольку отражение металлической фазы может представлять собой наложение различных фаз [28], что также не позволяет корректно определить состав металлической фазы и средний размер кристаллитов. Средний размера кристаллитов рассчитанный по формуле Шеррера для материалов со структурой твердого раствора независимо от типа используемого носителя составил около 2 нм (таблица 10).

Для всех катализаторов после термической обработки при 350 °С наблюдается уменьшение полной ширины на половине высоты отражений (FWHM), что свидетельствует об увеличении среднего размера металлических кристаллитов до 5–7 нм для материалов с градиентной структурой и до 11–12 нм для материалов со структурой твердого раствора. Для катализаторов PtCu/C и PtCu/C_N после термической обработки при 350 °С выявлен сдвиг максимумов отражения металлической фазы в сторону больших углов 2θ вследствие уменьшения величины параметра кристаллической решётки (таблица 10), что свидетельствует о досплавлении металлической компоненты катализаторов. Также на дифрактограммах материалов со структурой твердый раствор после термической обработки наблюдается появление дополнительных пиков низкой интенсивности (рисунок 23), соответствующих максимумам отражений упорядоченного твердого раствора состава PtCu со структурой хонгшиит. Одновременно с этим для катализаторов Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C_N на рентгеновских дифрактограммах после термической обработки не наблюдается сдвига максимумов отражения металлической фазы и появления сверхструктурных отражений.

С использованием метода ПЭМ были получены изображения участков поверхности для катализаторов со структурой НЧ типа «градиент» на стандартном и допированном азотом углеродном носителе Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C_N (рисунок 24). По данным ПЭМ было показано, что материал, полученный на стандартном носителе Vulcan XC-72 (рисунок 24а), характеризуется достаточно крупными металлическими НЧ со средним размером 5.7 нм (рисунок 25д), неравномерно распределенными по

поверхности носителя (рисунок 24а, б). При этом, как было показано ранее для PtCu/C катализаторов, полученных многостадийным синтезом [29], некоторые металлические НЧ характеризуются более темной оболочкой и более светлым ядром, что указывает на сложную структуру НЧ, что подтверждается результатами высокоразрешающей ПЭМ (рисунок 24в, ж), и ПРЭМ (рисунок 25а, в).

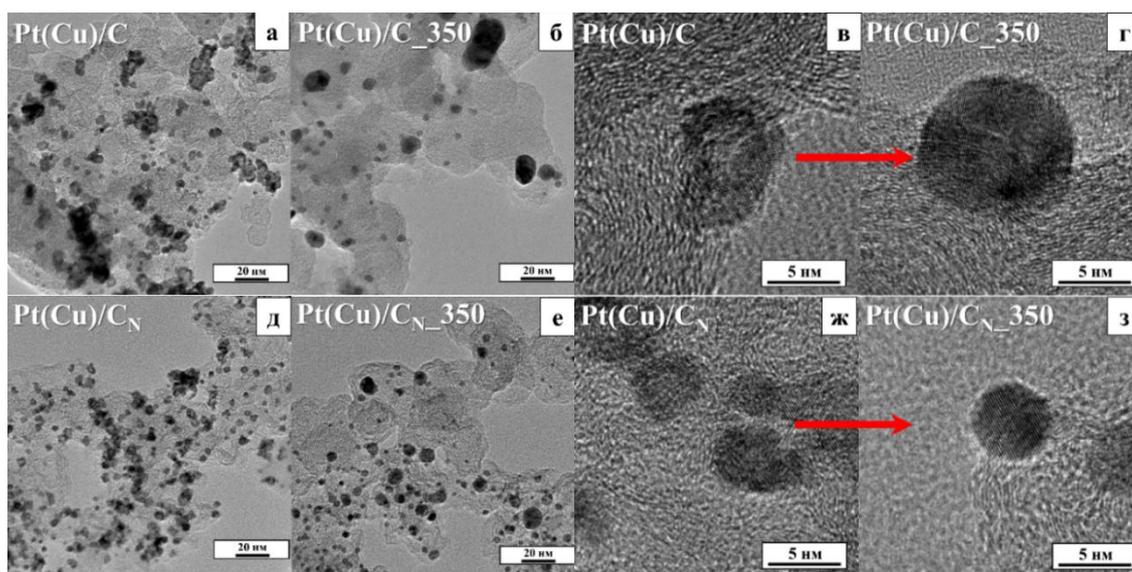


Рисунок 24 – Изображения ПЭМ для Pt(Cu)/C (а-г) и Pt(Cu)/C_N (д-з) катализаторов до (а, в, д, ж) и после термической обработки (б, г, е, з)

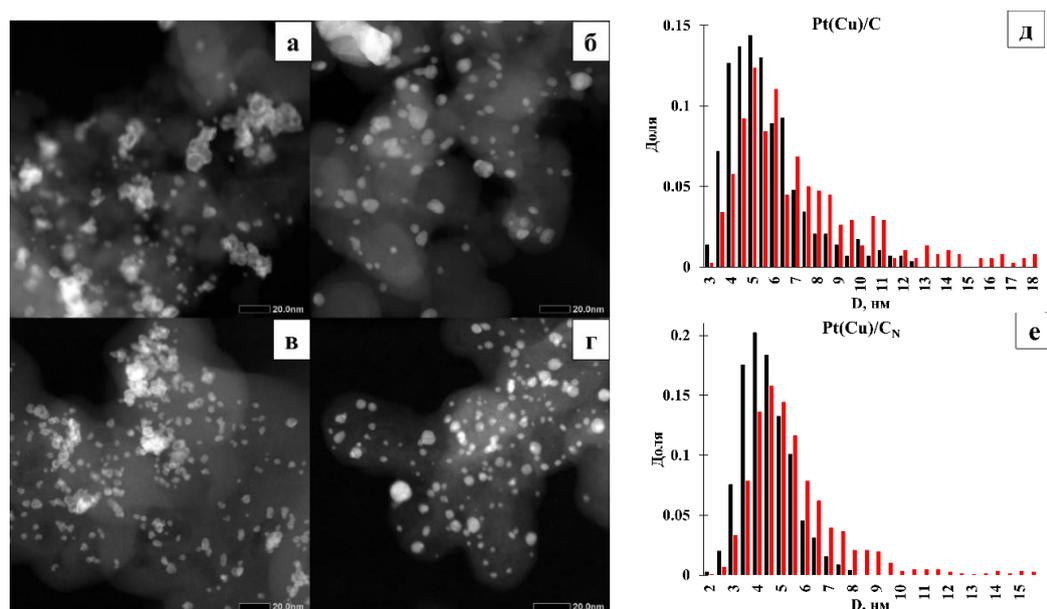


Рисунок 25 – Изображения ПРЭМ Pt(Cu)/C (а), Pt(Cu)/C₃₅₀ (б), Pt(Cu)/C_N (в) и Pt(Cu)/C_{N_350} (а) катализаторов и гистограммы размерного распределения НЧ (д, е) до (черная) и после термической обработки при 350 °С (красная)

Отметим, что материал, полученный на носителе, допированном азотом, характеризуется значительно меньшим средним размером НЧ около 3.9 нм по сравнению с материалом на носителе Vulcan XC-72, при этом НЧ равномерно распределены по поверхности допированного носителя (рисунок 24д). Аналогично материалу Pt(Cu)/C полученное биметаллические НЧ характеризуются сложной структурой (рисунок 25а,), при этом формирование биметаллических НЧ подтверждено элементным картированием (рисунок 26) и сканированием элементного состава в линию.

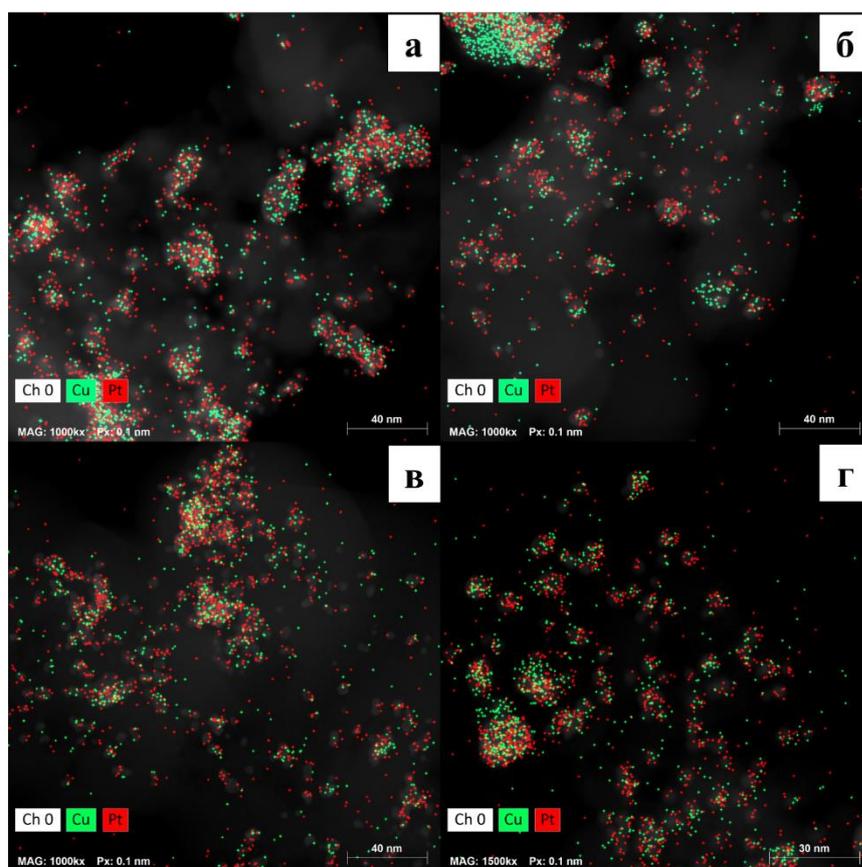


Рисунок 26 – Элементное картирование для Pt(Cu)/C (а, б) и Pt(Cu)/C_N (в, г) катализаторов до (а, в) и после термической обработки (в, г)

Отметим значительно меньшие значения среднего размера кристаллитов по данным РФА по сравнению со средним размером НЧ по данным ПЭМ для полученных катализаторов, что может быть связано со сложной структурой НЧ, возможно состоящих из нескольких кристаллитов, и наличием агломератов НЧ.

После термообработки изученных катализаторов характерно укрупнение НЧ (рисунок 24, 25, таблица 10) в 1.3 раза для Pt(Cu)/C и 1.4 раза для Pt(Cu)/C_N. Как видно из анализа гистограмм размерного распределения НЧ (рисунок 25д, е) для материалов после термообработки наблюдается некоторое количество крупных (более 10 нм) НЧ (рисунок 24б, е), по-видимому, вследствие агрегирования отдельных НЧ, при этом для материала Pt(Cu)/C на углеродном носителе Vulcan XC-72 крупных агломератов значительно больше. Отметим, что по данным ПЭМ после термической обработки, в отличие от катализаторов до обработки, металлических НЧ со сложной градиентной структурой не наблюдается, что возможно связано с разрушением градиентной структуры биметаллических НЧ (рисунок 24в, г, ж, з) в процессе термической обработки, как это было установлено ранее для PtCu НЧ со структурой «оболочка-ядро» [79]. Отметим хорошее соответствие среднего размера кристаллитов по данным РФА и среднего размера НЧ по данным ПЭМ для материалов после термической обработки, что также может быть объяснено трансформацией градиентной структуры в структуру типа твердого раствора. По данным элементного картирования отдельных участков поверхности PtCu/C материалов на различных углеродных носителях (рисунок 26б, г) наблюдается локализация атомов меди и платины в одинаковых участках поверхности, что подтверждает сохранение биметаллических НЧ.

Химический состав поверхности биметаллических PtCu/C катализаторов до и после термической обработки был изучен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, типичный спектр для образца Pt(Cu)/C_{N_350} представлен на рисунке 25. Установлено, что изученные биметаллические PtCu/C катализаторы содержат атомы углерода, кислорода, платины, меди и, для материалов на допированном углеродном носителе, азота, атомное содержание которых представлено таблице 11. По результатам анализа спектров установлено, что металлические компоненты изученных катализаторов содержат значительную долю оксидной фазы, особенно оксида меди (таблица 11). Так для образца PtCu/C_{N_350} на спектре

Pt4f (рисунок 27б), разложенном на компоненты, присутствуют как компоненты спектра металлической платины (компоненты А и В), так и окисла платины PtO (компоненты С и D), а также окисла платины PtO₂ (компоненты Е и F). Помимо линий спектра платины при разложении использовались линии Cu3р_{3/2,1/2} спектра меди, находящиеся в этом же энергетическом интервале (на рисунке не представлены). При этом для всех изученных материалов содержание оксидных фаз платины относительно невелико и соотношение атомной доли металлической платины к суммарному количеству окислов платины Pt/Pt-ox составляет от 2.5 до 4.7 (таблица 12). На типичном спектре Cu2р_{3/2} (рисунок 27в) для образца PtCu/C_N_350, присутствуют компонента А (с энергией связи 931.7 эВ), которая соответствует металлической меди в сплаве НЧ и компонента В (с энергией связи 933.6 эВ) соответствующая меди в окисле CuO. Кроме того, спектр окисла содержит характерные сателлитные структуры (компоненты С и D). Для всех изученных образцов содержание оксидных фаз меди выше по сравнению с содержанием металлической меди и соотношение Cu/Cu-ox варьируется от до 0.4 до 0.7. Важно отметить, что наблюдается четкая тенденция увеличения доли металлической фазы меди после термической обработки (таблица 12), что свидетельствует о восстановлении части оксида меди CuO в процессе обработки, при этом данная тенденция в меньшей степени выражена для материалов на допированном углеродном носителе.

Таблица 11. Элементный состав исследованных платиномедных катализаторов

Образец	Элементный состав, атомные %					Соотношение Pt/Cu
	Pt	Cu	O	C	N	
Pt(Cu)/C	0.7	0.8	9.3	89.3	-	0.88
Pt(Cu)/C_350	0.6	1.1	8.2	90.1	-	0.55
Pt(Cu)/C _N	1.4	1.6	7.5	84.5	5.1	0.88
Pt(Cu)/C _N _350	1.1	2.1	7.6	84.6	4.5	0.52

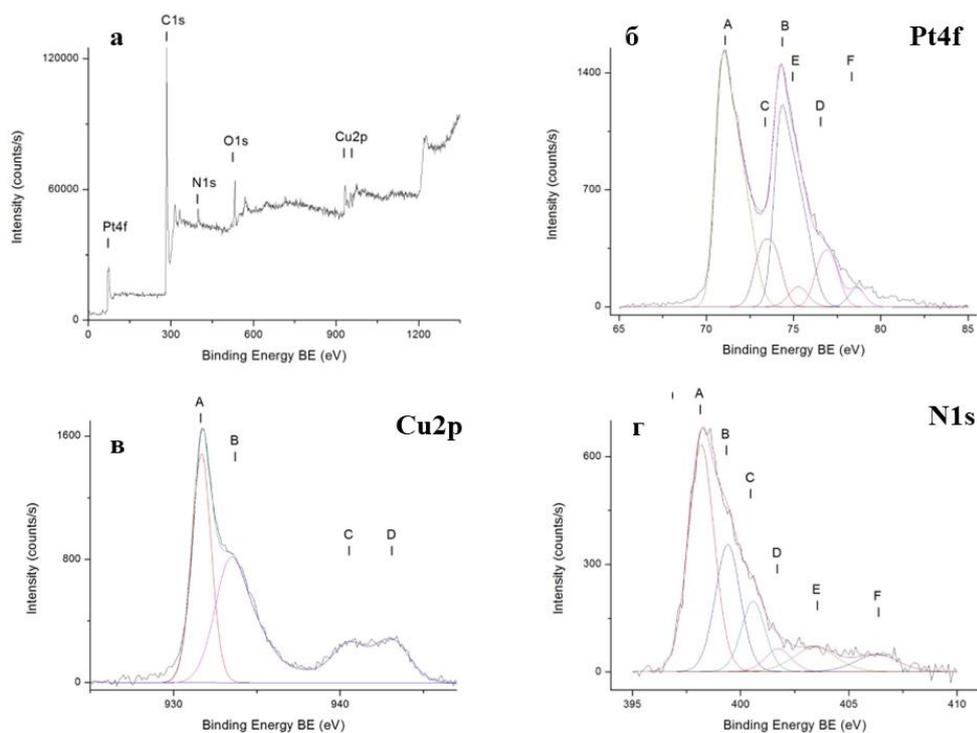


Рисунок 27 – Обзорный спектр рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца Pt(Cu)/C_N_350 (а) и (б)Pt4f, (в) Cu2p, (г) N1s спектры разложенные на компоненты

Таблица 12. Относительные содержания компонентов Pt4f и Cu2p спектров

Образец	Относительное содержание компонента, %					Соотношение	
	Pt4f _{7/2} A	Pt4f _{7/2} B	Pt4f _{7/2} C	Cu2p _{3/2} A	Cu2p _{3/2} B	Pt/ Pt-ox	Cu/ Cu-ox
Pt(Cu)/C	82.3	17.7	-	29.0	71.0	4.7	0.4
Pt(Cu)/C_350	77.3	15.3	7.4	41.6	58.3	3.4	0.7
Pt(Cu)/C _N	68.8	26.7	0.5	30.5	69.5	2.5	0.4
Pt(Cu)/C _N _350	76.5	18.9	0.5	36.3	63.7	3.9	0.6

Интерпретация N1s спектров носит чрезвычайно неоднозначный характер [123–129]. В соответствии с [127–129] компонент А N1s спектров определяли как принадлежащий пиридину (N-6), компонент В N1s спектров - пирольным комплексам (N-5) и связям М – N, компонент С N1s спектров –

атомам азота в иминовых ($C = N - H$) и/или пиридоновых ($C - N = O$) комплексах, компонент D N1s спектров – в так называемых quaternary ($N^+ - H$) группах. Последние два компонента (E и F) относятся к атомам азота в нитрильных и нитратных группах. Малое содержание металлов и азота в образце не позволяет утверждать о наличии связи металлов с азотом. Тем не менее, важно отметить, что результаты РФЭС подтверждают успешное допирование углеродного носителя атомами азота, содержание которого составляет около 5 % ат.

Анализ состава поверхности по результатам РФЭС (таблица 12) показал, что после термической обработки относительное содержание платины на поверхности снижается, а содержание меди увеличивается, независимо от типа используемого углеродного носителя. Данный факт хорошо согласуется с результатами просвечивающей электронной микроскопии о перестройки биметаллических НЧ с градиентной структурой в структуру твердого раствора после термической обработки как для Pt(Cu)/C, так и для Pt(Cu)/C_N катализаторов.

5.2 Оценка влияния термообработки на электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов, полученных с использованием допированного азотом носителя

Первым этапом изучения электрохимического поведения PtCu/C катализаторов стало исследование в трехэлектродной ячейке. Для удаления различных примесей с поверхности каталитического слоя, а также ее стандартизации, использовали метод многократного циклирования (100 ЦВА) в исследуемом диапазоне потенциалов (рисунок 28). Для ЦВА материала, полученного на стандартном носителе Vulcan XC-72, после термической обработки характерно наличие пика растворения меди из фазы твердого раствора при ~ 0.75 В [130], снижающий свою интенсивность по мере разработки поверхности, а также наличие пика растворения меди из собственной фазы при ~ 0.4 В на первом цикле предобработки. Это

свидетельствует об изменении микроструктуры биметаллических НЧ после термической обработки, в результате которой атомы меди переходят на поверхность НЧ, с последующим растворением в процессе предобработки катализатора, либо происходит высокотемпературное восстановление рентгеноаморфного оксида меди до металла с последующим растворением в ходе предобработки, что хорошо согласуется с наибольшим содержанием металлической меди в образце Pt(Cu)/C_350 по результатам РФЭС (таблица 11). На ЦВА других полученных материалов пиков, соответствующих растворению меди, не наблюдается, в том числе для Pt(Cu)/C_N_350 материала после термической обработки.

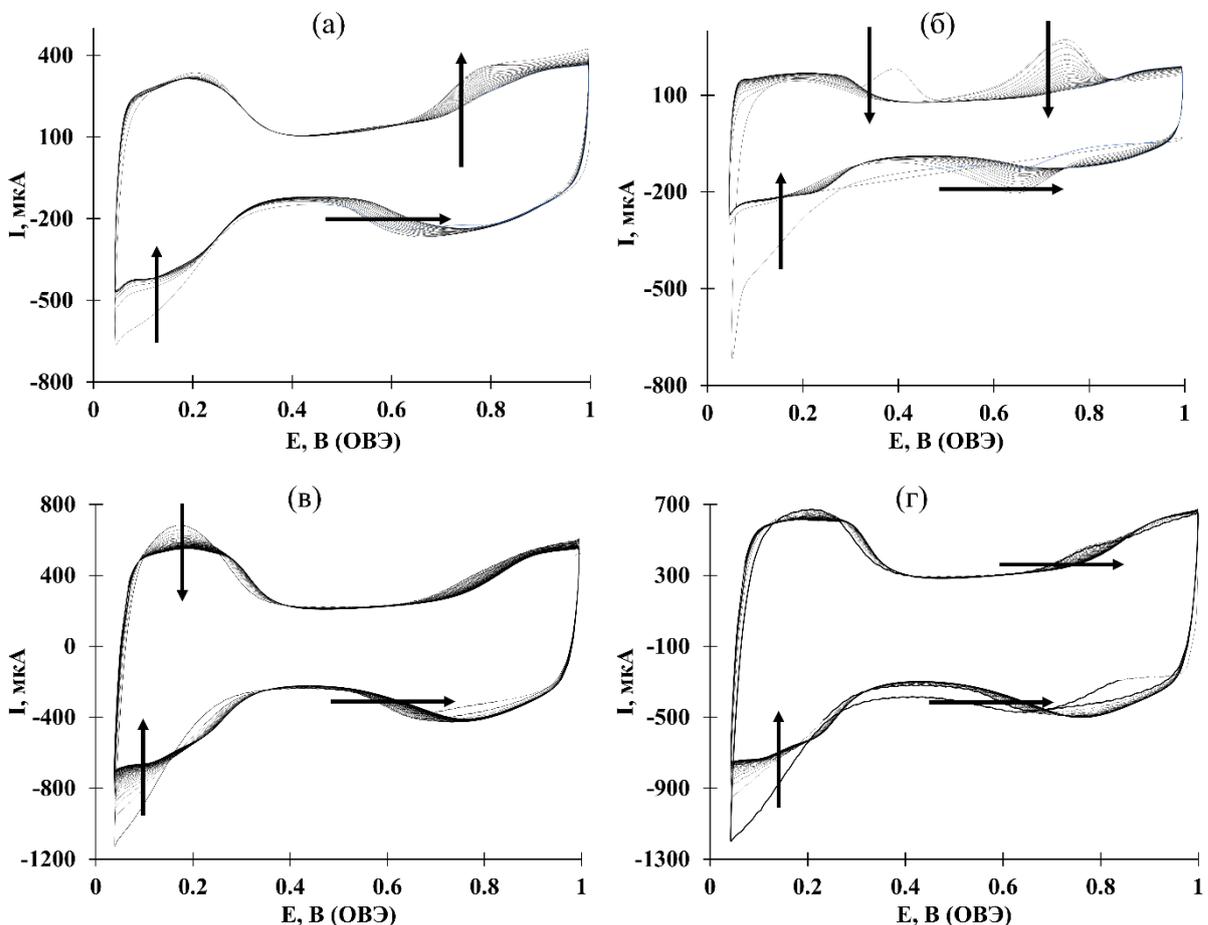


Рисунок 28 – Стадия стандартизации поверхности Pt(Cu)/C (а), Pt(Cu)/C₃₅₀ (б), Pt(Cu)/C_N (в) и Pt(Cu)/C_N_350 (г) катализаторов

По данным ЦВА, измеренных после электрохимической стандартизации (рисунок 29а, в), величина ЭХАП для катализаторов Pt(Cu)/C_N и PtCu/C_N на

носителе, допированном азотом, значительно выше ($50 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt) и $57 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt) соответственно) по сравнению с катализаторами Pt(Cu)/C и PtCu/C на стандартном носителе ($30 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt) и $32 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt)) (таблица 13), что согласуется с данными ПЭМ.

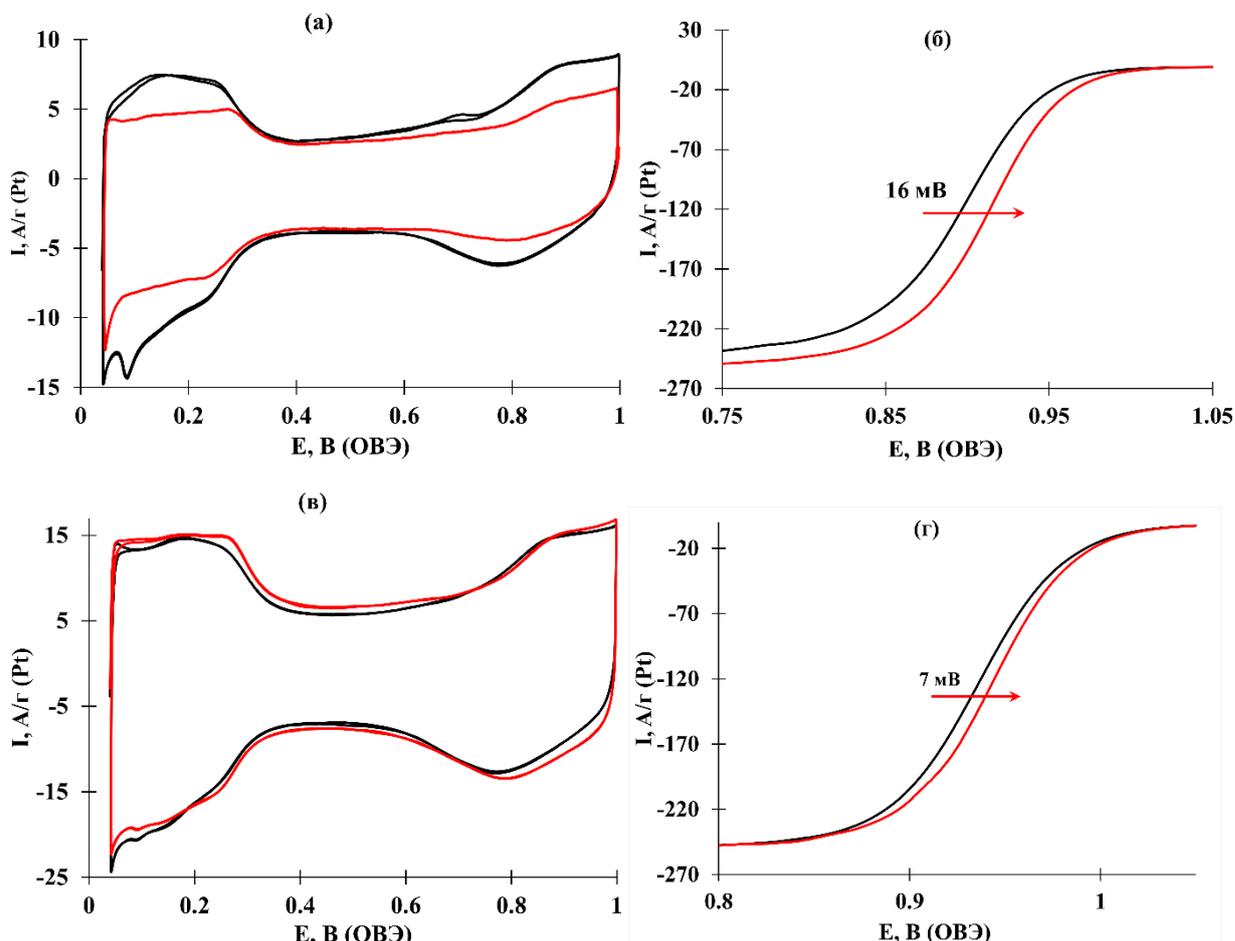


Рисунок 29 – Циклические вольтамперограммы (а, в), вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов при 1600 об/мин (б, г) Pt(Cu)/C (а, б) и Pt(Cu)/C_N (в, г) катализаторов

Также следует отметить, что значение активности в РВК образца Pt(Cu)/C_N значительно выше аналогичного значения всех полученных катализаторов (таблица 13). Важно, что Pt(Cu)/C_N материал на допированном азотом углеродном носителе активнее материала на стандартном носителе не только в расчете на массу платины, но и в расчете на величину ЭХАП (таблица 13), что свидетельствует о большей активности металлической поверхности для Pt(Cu)/C_N материала. Следовательно, большая активность катализатора

Pt(Cu)/C_N связана не только с меньшим средним размером биметаллических НЧ и их более равномерным распределением (рисунок 24), но и с особенностями структуры поверхности биметаллических PtCu НЧ.

Таблица 13. Некоторые электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов

Образец	ω (Pt), %	Состав PtM _x (РФЛА)	ЭХАП, м ² /г (Pt)	i_k , А/г (Pt) (0.9 В)	i_k , А/м ² (Pt) (0.9 В)	E _{1/2} , В
Pt(Cu)/C	18 ± 1	PtCu _{1.2}	30 ± 3	225 ± 22	7.5 ± 0.8	0.89
Pt(Cu)/C_350		PtCu _{1.2}	17 ± 2	321 ± 32	18.9 ± 1.9	0.91
Pt(Cu)/C _N	21 ± 1	PtCu _{1.0}	50 ± 5	886 ± 89	17.7 ± 1.8	0.94
Pt(Cu)/C _{N_350}		PtCu _{1.0}	50 ± 5	1430 ± 143	28.6 ± 2.9	0.94
PtCu/C	20 ± 1	PtCu _{0.9}	32 ± 3	377 ± 38	11.8 ± 1.2	0.91
PtCu/C_350		PtCu _{0.9}	13 ± 1	524 ± 52	40.3 ± 4.0	0.92
PtCu/C _N	18 ± 1	PtCu _{0.9}	57 ± 6	514 ± 51	9.0 ± 0.9	0.91
PtCu/C _{N_350}		PtCu _{0.9}	45 ± 4	819 ± 82	18.2 ± 0.8	0.92
JM20	20 ± 1	Pt	74 ± 7	224 ± 22	3.0 ± 0.3	0.91

Показано, что для материала Pt(Cu)/C_N значение ЭХАП после термической обработки практически не меняется, а для материала Pt(Cu)/C наблюдается снижение значения ЭХАП с 30 до 17 м²/г (Pt). Аналогично для материала PtCu/C_N со структурой НЧ типа твердый раствор после термической

обработки наблюдается не столь значительное уменьшение площади поверхности (от 57 до 45 м²/г (Pt)), по сравнению с катализатором на углеродном носителе Vulcan XC72 (от 32 до 13 м²/г (Pt)). Таким образом, платиномедные катализаторы, полученные на углеродном носителе, допированном азотом, демонстрируют меньшее изменение величины ЭХАП после термической обработки независимо от типа структуры биметаллических НЧ.

Вследствие более сложной структуры «градиентных» НЧ по сравнению с НЧ со структурой твердый раствор для данных катализаторов их величина ЭХАП дополнительно была определена методом окисления хемосорбированного СО. Данный метод позволяет получить информацию не только о величине ЭХАП, но и об особенностях поверхности катализаторов [47,64,131]. Расчет величины ЭХАП по количеству электричества, затраченного на окисление монослоя хемосорбированного СО (рисунок 30а), для исследуемых катализаторов показал хорошую корреляцию результатов с данными, полученными методом адсорбции/десорбции атомарного водорода, и подтвердил высокие значения ЭХАП (около 50 м²/г(Pt)) для Pt(Cu)/C_N катализаторов как до, так и после термической обработки (рисунок 30б).

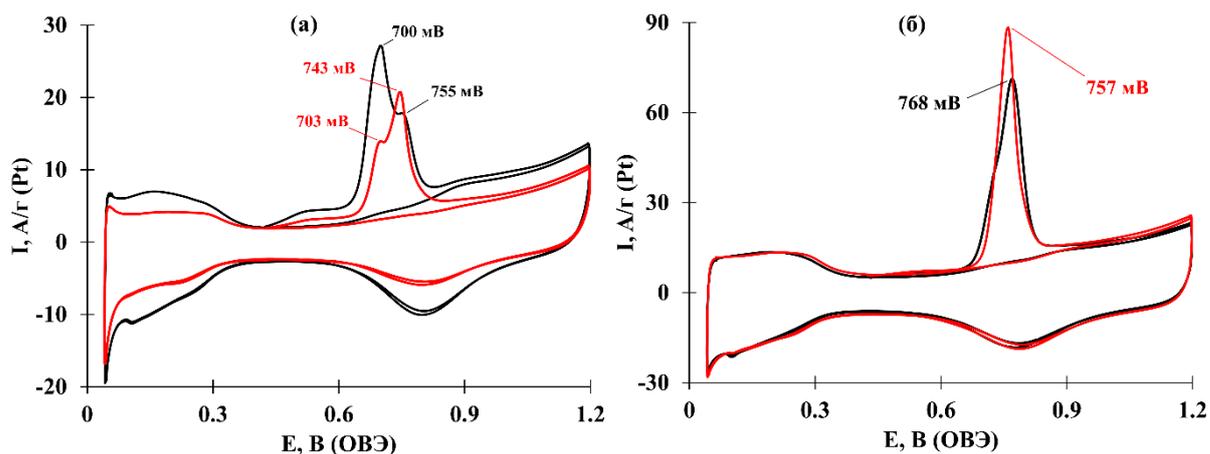


Рисунок 30 – Циклическая вольтамперограмма хемосорбции СО катализаторов Pt(Cu)/C (а) и Pt(Cu)/C_N (б) до (черная) и после термической обработки при 350 °С (красная)

Важно отметить, максимум окисления СО для материала на допированном носителе находится при потенциале на 68 мВ менее положительном, чем максимум окисления СО для материала на Vulcan XC-72, что свидетельствует о различной активности поверхности катализаторов в зависимости от типа используемого носителя. На ЦВА для материала Pt(Cu)/C заметно наличие двух максимумов в области окисления СО при потенциалах 700 и 755 мВ, что может быть связано с целым рядом причин, среди которых неравномерность размера или состава биметаллических НЧ, различная форма НЧ и наличие агломератов [47,64,131]. Для катализатора Pt(Cu)/C_N данная особенность выражена значительно слабее в виде асимметрии пика окисления СО.

Выявлено, что для Pt(Cu)/C_N катализатора, термическая обработка приводит к изменению формы пика окисления СО: после обработки пик становится более симметричным и его максимум смещается в область менее положительных потенциалов на 11 мВ (рисунок 30б). По-видимому, это связано с трансформацией сложной градиентной структуры в более простую и изменению состава поверхности после термической обработки, что подтверждено результатами РФЭС. Для Pt(Cu)/C катализатора термическая обработка приводит к уменьшению площади пика окисления СО, при этом сохраняется наличие двух максимумов окисления СО, интенсивность которых изменяется, что тоже свидетельствует об изменении состава поверхности катализатора при термической обработке.

Сравнение электрохимического поведения биметаллических катализаторов в состоянии «как получено» и после термической обработки показало увеличение удельной активности в РВК катализаторов в расчете на массу платины как для катализатора, полученного на стандартном носителе Vulcan XC-72 (примерно в 1.4 раза), так и на допированном азотом (примерно в 1.6 раза) независимо от типа структуры НЧ. Увеличение удельной активности катализаторов, по-видимому, связано с изменением состава поверхности.

Изменения активности катализаторов до и после термической обработки хорошо видны при сопоставлении величин потенциалов полувольты ($E_{1/2}$). Так для материала Pt(Cu)/C_N после термической обработки величина $E_{1/2}$ увеличивается на 7 мВ, а для материала Pt(Cu)/C на 16 мВ (рисунок 29б, г). Для катализаторов PtCu/C и PtCu/C_N со структурой НЧ типа твердый раствор величина $E_{1/2}$ после обработки увеличивается на 10 и 11 мВ соответственно.

Анализ наклонов кривых Тафеля показал, что для полученных катализаторов (рисунок 31а) в диапазоне потенциалов больше 0.80 В характерен наклон около 60 мВ, что типично для платиносодержащих катализаторов. Следует отметить, что на зависимостях в координатах $E - \ln(j_k)$ заметно, что наиболее активным катализатором в диапазоне потенциалов менее 0.94 В является образец после термической обработки на допированном азотом носителе, немного превышающий по активности Pt(Cu)/C_N катализатор, при этом оба этих материала значительно активнее катализаторов на углеродном носителе Vulcan XC-72 (рисунок 31б).

Стабильность катализаторов оценивали посредством ускоренного стресс-тестирования, в течение 2000 ЦВА в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. В результате деградации во время стресс-теста наблюдается снижение величины ЭХАП и удельной каталитической активности в РВК для всех полученных материалов. Однако катализатор, полученный на углеродном носителе, допированном азотом, обладает более высокими значениями удельной активности после стресс-теста по сравнению с материалом, полученным на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72, в состоянии «как получено». Также катализатор Pt(Cu)/C_{N_350} после термической обработки демонстрирует наибольшую активность в РВК после теста на стабильность по сравнению с катализатором в состоянии «как получено» (рисунок 31б). Одновременно с этим, образец Pt(Cu)/C после термической обработки проявляет наименьшую активность после стресс-теста по сравнению со всеми изученными материалами (рисунок 31г). Таким образом,

значения остаточной активности в РВК можно расположить в следующем порядке $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}_{\text{N}_350} > \text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}_{\text{N}} > \text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}_{350} > \text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$.

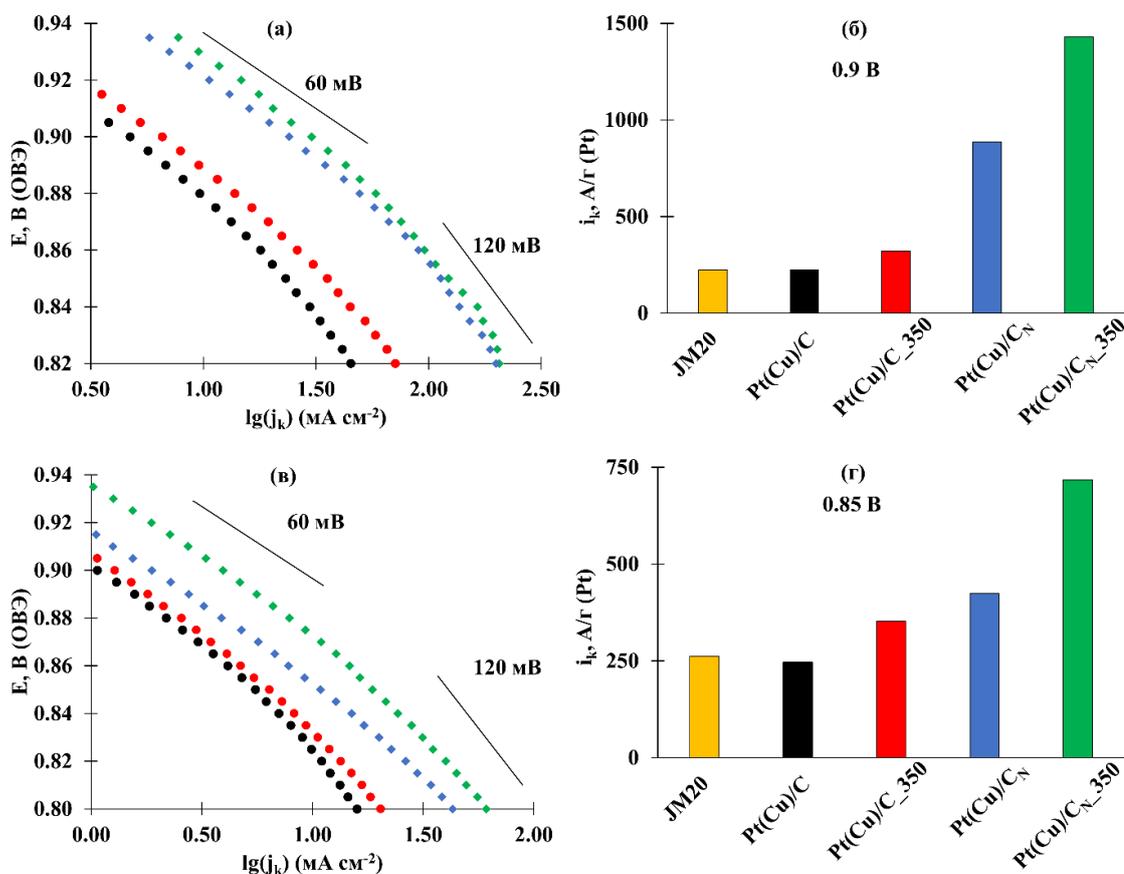


Рисунок 31 – Зависимость Тафеля для материалов Pt(Cu)/C (черный маркер), Pt(Cu)/C_N (синий маркер), Pt(Cu)/C₃₅₀ (красный маркер) и Pt(Cu)/C_{N_350} (зеленый маркер) (а, в) и значения их массовой активности до (б) и после (г) теста на стабильность

Анализ циклических вольтамперограмм до и после теста на стабильность в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В в течение 2000 циклов (рисунок 32) показал, что после стресс-теста происходит уменьшение величины ЭХАП всех катализаторов. Однако для катализатора Pt(Cu)/C₃₅₀ наблюдается наименьшее, среди всех исследованных катализаторов, изменение площади с 17 до 14 м²/г (Pt), что значительно меньше по сравнению с тем же катализатором, не подвергнутым термической обработке. Также для катализатора Pt(Cu)/C_{N_350} наблюдается снижение площади на 50 %, в то время как для катализатора Pt(Cu)/C_N на 64%, что также говорит о позитивном

влиянии термической обработки при 350 °С на стабильность платиномедных катализаторов независимо от типа используемого носителя. Кроме того, после стресс-тестирования наблюдаются изменения в форме ЦВА всех исследуемых катализаторов (рисунок 32). Так, после теста на стабильность на ЦВА были выявлены пологие максимумы в диапазоне потенциалов 0.4–0.8 В, характерные для взаимопревращений в системе хинон-гидрохинон [132], а также уширение двойной области, что связано с окислением поверхности углеродного носителя в процессе стресс-тестирования. В области потенциалов 0.04–0.35 В изменяется вид пиков адсорбции/десорбции сильно и слабо связанного водорода на более выраженные (рисунок 32а, в, г) после стресс-тестирования, возможно вследствие растворения легирующего компонента и изменения формы НЧ [133–135].

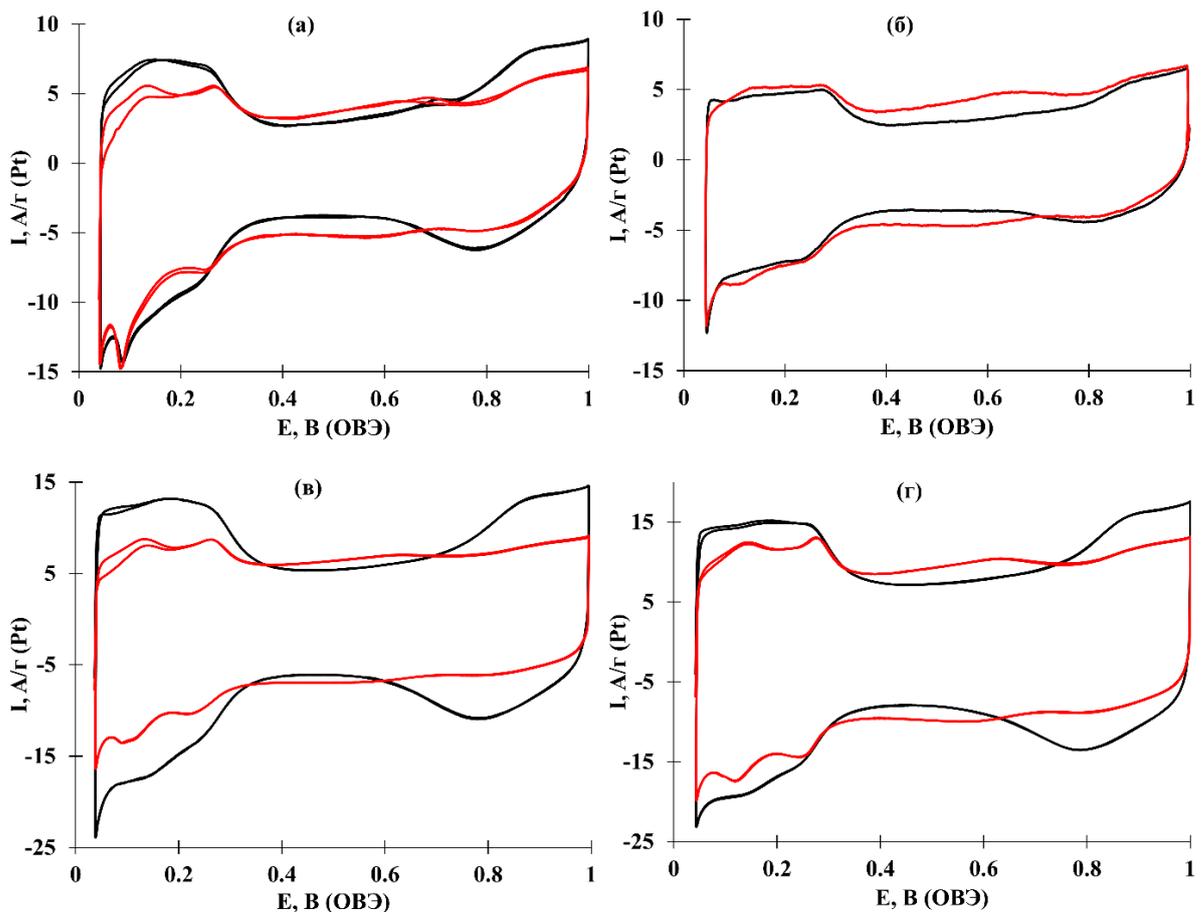


Рисунок 32 – Циклические вольтамперограммы Pt(Cu)/C (а), Pt(Cu)/C₃₅₀ (б), Pt(Cu)/C_N (в) и Pt(Cu)/C_{N_350} (г) катализаторов до (черная) и после ускоренного стресс-тестирования (красная)

Изучение вольтамперных характеристик наиболее активных катализаторов Pt(Cu)/C_N и Pt(Cu)/C_{N_350} в составе мембранно-электродного блока при загрузке платины 0.3 мг/см² (рисунок 33) показало увеличение максимальной удельной мощности от 603 до 696 Вт/г (Pt) после термической обработки, что превосходит характеристики коммерческих Pt/C аналогов JM40 (648 Вт/г (Pt)) и JM20 (661 Вт/г (Pt)). Несоответствие активности катализаторов по данным измерений на ВДЭ в трехэлектродной ячейке и в МЭБ можно объяснить различием в толщинах каталитических слоев [136,137] и необходимостью оптимизации состава чернил для нанесения более эффективных каталитических слоев в случае биметаллических катализаторов на допированном азотом углеродном носителе [136–138].

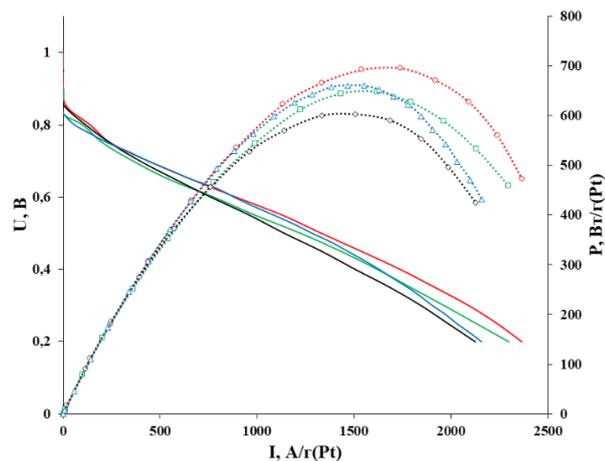


Рисунок 33 – Вольтамперные и мощностные характеристики МЭБ с исследуемыми катализаторами: Pt(Cu)/C_N (черная линия), Pt(Cu)/C_{N_350} (красная линия), коммерческие Pt/C катализатор JM40 (зеленая линия), JM20 (синяя линия)

Таким образом, термическая обработка биметаллических катализаторов, полученных с использованием допированного азотом углеродного носителя, позволяет получить катализатор, функциональные характеристики которого превышают характеристики коммерческого Pt/C аналога. Полученные результаты могут быть использованы при разработке нового поколения электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

Заключение

Проведенное исследование доказало перспективность использования термической обработки для повышения активности и увеличения стабильности ряда биметаллических электрокатализаторов PtM/C, предназначенных для использования в низкотемпературных топливных элементах. Обнаруженный эффект достигается благодаря изменению химического состава поверхности, увеличению степени сплавления металлических компонентов и формированию интерметаллидов.

Изучение влияния термической обработки на характеристики Pt/C и PtM/C катализаторов позволило сформулировать следующие выводы:

1. Установлено, что использование обработки при температурах от 250 до 350 °С для Pt/C катализаторов приводит к укрупнению среднего размера кристаллитов, незначительному уменьшению величины ЭХАП и, в отдельных случаях, к небольшому увеличению стабильности и активности в РВК.
2. Обработка катализатора PtCo/C при 350 °С в инертной атмосфере не вызывает заметного изменения его морфологии, но приводит к увеличению активности, как в расчете на массу платины с 217 до 278 А/г (Pt), так и на величину активной площади поверхности с 5.9 до 8.2 А/м² (Pt). В результате остаточная массовая активность в РВК после стресс-теста в 1.3 раза превышает соответствующее значение для необработанного PtCo/C катализатора. Напротив, термическая обработка PtNi/C катализаторов приводит к фазовой сегрегации металлической фазы и не приводит к увеличению их активности в РВК.
3. Обработка катализаторов PtCu_x/C (где $0.7 \leq x \leq 1.3$) при температуре 350 °С вызывает увеличение среднего размера наночастиц и степени сплавления металлической компоненты, формированию интерметаллидов, уменьшению количества растворенной меди в процессе работы катализатора, увеличению стабильности и удельной активности в расчете на площадь поверхности за счет модификации их поверхности. Как

следствие термическая обработка позволяет получить PtCu/C катализаторы, превышающие коммерческий Pt/C аналог JM40 по активности в РВК в 1.9 раз и по значениям активности после стресс-теста в 2.6 раз.

4. Независимо от типа используемого углеродного носителя термическая обработка PtCu/C катализаторов приводит к трансформации структуры биметаллических наночастиц из градиентной в неупорядоченный твердый раствор и к повышению активности в РВК до 1.6 раз за счет изменения химического состава поверхности. Термическая обработка при 350 °С PtCu/C катализатора на углеродном носителе, допированном азотом, позволила получить материал, обладающий удельной активностью в РВК в 6.4 раза превышающей таковую у коммерческого Pt/C аналога JM20 (Johnon Matthey).

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang, X. Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs / X. Zhang, H. Li, J. Yang, Y. Lei, C. Wang, J. Wang, Y. Tang, Z. Mao // RSC Advances. – 2021. – V. 11. – P. 13316–13328.
2. Mølmen, L. Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells / L. Mølmen, K. Eiler, L. Fast, P. Leisner, E. Pellicer // APL Materials. – 2021. – V. 9. – P. 040702.
3. Zaman, S. Oxygen Reduction Electrocatalysts toward Practical Fuel Cells: Progress and Perspectives / S. Zaman, L. Huang, A.I. Douka, H. Yang, B. You, B.Y. Xia // Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – V. 60. – P. 17832–17852.
4. Xiao, F. Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells / F. Xiao, Y. Wang, Z. Wu, G. Chen, F. Yang, S. Zhu, K. Siddharth, Z. Kong, A. Lu, J. Li, C. Zhong, Z. Zhou, M. Shao // Advanced Materials. – 2021. – V. 33. – P. 2006292.
5. Wu, D. Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives / D. Wu, X. Shen, Y. Pan, L. Yao, Z. Peng // ChemNanoMat. – 2020. – V. 6. – P. 32–41.
6. Wang, X.X. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation / X.X. Wang, M.T. Swihart, G. Wu // Nature Catalysis. – 2019. – V. 2. – P. 578–589.
7. Glüsen, A. Dealloyed PtNi-Core–Shell Nanocatalysts Enable Significant Lowering of Pt Electrode Content in Direct Methanol Fuel Cells / A. Glüsen, F. Dionigi, P. Paciok, M. Heggen, M. Müller, L. Gan, P. Strasser, R.E. Dunin-Borkowski, D. Stolten // ACS Catalysis. – 2019. – V. 9. – P. 3764–3772.
8. Jeyabharathi, C. Time Evolution of the Stability and Oxygen Reduction Reaction Activity of PtCu/C Nanoparticles / C. Jeyabharathi, N. Hodnik, C. Baldizzone, J.C. Meier, M. Heggen, K.L.N. Phani, M. Bele, M. Zorko, S. Hocevar, K.J.J. Mayrhofer // ChemCatChem. – 2013. – V. 5. – P. 2627–2635.

9. Koh, S. Electrocatalysis on Bimetallic Surfaces: Modifying Catalytic Reactivity for Oxygen Reduction by Voltammetric Surface Dealloying / S. Koh, P. Strasser // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V. 129. – P. 12624–12625.
10. Lopez-Haro, M. Atomic-scale structure and composition of Pt₃Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: A STEM–EELS study / M. Lopez-Haro, L. Dubau, L. Guétaz, P. Bayle-Guillemaud, M. Chatenet, J. André, N. Caqué, E. Rossinot, F. Maillard // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – V. 152–153. – P. 300–308.
11. Gan, L. Understanding and Controlling Nanoporosity Formation for Improving the Stability of Bimetallic Fuel Cell Catalysts / L. Gan, M. Heggen, R. O'Malley, B. Theobald, P. Strasser // *Nano Letters*. – 2013. – V. 13. – P. 1131–1138.
12. Lyu, X. Gradient- Concentration Design of Stable Core–Shell Nanostructure for Acidic Oxygen Reduction Electrocatalysis / X. Lyu, Y. Jia, X. Mao, D. Li, G. Li, L. Zhuang, X. Wang, D. Yang, Q. Wang, A. Du, X. Yao // *Advanced Materials*. – 2020. – V. 32. – P. 2003493.
13. Gan, L. Lattice Strain Distributions in Individual Dealloyed Pt–Fe Catalyst Nanoparticles / L. Gan, R. Yu, J. Luo, Z. Cheng, J. Zhu // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2012. – V. 3. – P. 934–938.
14. Askaripour H. Effect of operating conditions on the performance of a PEM fuel cell // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – V. 144. – P. 118705.
15. Liu Z. et al. Pt Alloy Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review / Z. Liu, L. Ma, J. Zhang, K. Hongsirikarn, J. G. Goodwin // *Catalysis Reviews*. – 2013. – V. 55. – № 3. – P. 255–288.
16. 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.

17. Chen J. et al. Recent developments of nanocarbon based supports for PEMFCs electrocatalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 42. – № 8. – P. 1297–1326.
18. Paperzh K.O. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or ordering of primary importance? / K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko, O. A. Safronenko, V.A. Volochaev, I.V. Pankov, V. E. Guterman // *The Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – P. 593–606.
19. Paperzh K.O. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing / K.O. Paperzh, A. S. Pavlets, A.A. Alekseenko, I.V. Pankov, V. E. Guterman // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – № 59. – P. 22401–22414.
20. Paperzh K. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation / K. Paperzh, E. Moguchikh, I. Pankov, S. Belenov, A. Alekseenko // *Inorganics (Basel)*. – 2023. – V. 11. – № 6. – P. 237.
21. Paperzh K. Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts / K. Paperzh, A. Alekseenko, M. Danilenko, I. Pankov, V. Guterman // *ACS Applied Energy Materials*. American Chemical Society. – 2022. – V. 5. – № 8. – P. 9530–9541.
22. Zhu, F. The Asymmetric Effects of Cu 2+ Contamination in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) / F. Zhu, A. Wu, L. Luo, C. Wang, F. Yang, G. Wei, G. Xia, J. Yin, J. Zhang // *Fuel Cells*. – 2020. – V. 20 – P. 196–202.
23. Moriau, L.J. Resolving the nanoparticles' structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts / L.J. Moriau, A. Hrnjić, A. Pavličič, A.R. Kamšek, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, L. Pavko, V.S. Šelih, M. Bele, P. Jovanovič, M. Gatalo, N. Hodnik // *IScience*. – 2021. – V. 24 – P. 102102.
24. Shao, M. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction / M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116 – P. 3594–3657.
25. Kuna, E. Bimetallic nanocatalysts supported on graphitic carbon nitride for sustainable energy development: the shape-structure–activity relation / E. Kuna, D.

Mrdenovic, M. Jönsson-Niedziółka, P. Pieta, I.S. Pieta // *Nanoscale Advances*. – 2021. – V. 3 – P. 1342–1351.

26. Yan, W. Synthesis of PtCu-based nanocatalysts: Fundamentals and emerging challenges in energy conversion / W. Yan, D. Zhang, Q. Zhang, Y. Sun, S. Zhang, F. Du, X. Jin // *Journal of Energy Chemistry*. – 2022. – V. 64 – P. 583–606.

27. Wang, R. Core-Shell-Structured Low-Platinum Electrocatalysts for Fuel Cell Applications / R. Wang, H. Wang, F. Luo, S. Liao // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2018. – V. 1 – P. 324–387.

28. Belenov, S.V. Synthesis of PtCu/C Electrocatalysts with Different Structures and Study of Their Functional Characteristics / S.V. Belenov, V.E. Guterman, N.Yu. Tabachkova, E.A. Moguchikh, A.A. Alekseenko, V.A. Volochaev, N.M. Novikovskiy // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – V. 54 – P. 1209–1221.

29. Alekseenko, A.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, S.V. Belenov, V.S. Menshikov, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko, E.A. Moguchikh // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43 – P. 3676–3687.

30. Lim, T. Preparation of onion-like Pt-terminated Pt–Cu bimetallic nano-sized electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells / T. Lim, O.-H. Kim, Y.-E. Sung, H.-J. Kim, H.-N. Lee, Y.-H. Cho, O.J. Kwon // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 316 – P. 124–131.

31. Herron, J.A. Oxygen Reduction Reaction on Platinum-Terminated “Onion-structured” Alloy Catalysts / J.A. Herron, J. Jiao, K. Hahn, G. Peng, R.R. Adzic, M. Mavrikakis // *Electrocatalysis*. – 2012. – 3 – P. 192–202.

32. Oezaslan, M. Size-Dependent Morphology of Dealloyed Bimetallic Catalysts: Linking the Nano to the Macro Scale / M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134 – P. 514–524.

33. Pavlets, A. Influence of Acid Treatment on the Functional Characteristics of PtCu/C Electrocatalysts / A. Pavlets, A. Alekseenko, A. Nikulin // *Springer Proceedings in Materials*. – 2021. – P. 25–35.

34. Gatalo, M. CO-assisted ex-situ chemical activation of Pt-Cu/C oxygen reduction reaction electrocatalyst / M. Gatalo, L. Moriau, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, M. Grom, T. Galun, P. Jovanovič, A. Pavlišič, M. Bele, N. Hodnik, M. Gaberšček // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 306 – P. 377–386.
35. Jung, J.Y. Synthesis of hollow structured PtNi/Pt core/shell and Pt-only nanoparticles via galvanic displacement and selective etching for efficient oxygen reduction reaction / J.Y. Jung, D. Kim, I. Jang, N.D. Kim, S.J. Yoo, P. Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022.
36. Sohn, Y. Dealloyed PtCu catalyst as an efficient electrocatalyst in oxygen reduction reaction / Y. Sohn, J.H. Park, P. Kim, J.B. Joo // *Current Applied Physics*. – 2015. – V. 15 – P. 993–999.
37. Wang, C., Spendelow J.S. Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells / C. Wang, J.S. Spendelow // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2021. – V. 28. – P. 100715.
38. Ge, X. A 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 // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – V. 23. – № 33. – P. 4156–4162.
39. Chandran, R. Facile Synthesis and Characterization of PtCu Core–Shell and Alloy Nanoparticles / R. Chandran, S. Dharmalingam // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – V. 14. – № 9. – P. 6957–6964.
40. Han, K. Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by ¹³C NMR, TEM, XRD and CV / K. Han, Y. Moon, O. Han, K. Hwang, I. Kim, H. Kim // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – V. 9 – P. 317–324.
41. Hasché, F. In Situ Observation of the Thermally Induced Growth of Platinum-Nanoparticle Catalysts Using High-Temperature X-ray Diffraction / F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser // *ChemPhysChem*. – 2012. – V. 13 – P. 828–834.
42. Chung, D.Y. Correlation between platinum nanoparticle surface rearrangement induced by heat treatment and activity for an oxygen reduction

reaction / D.Y. Chung, Y.-H. Chung, N. Jung, K.-H. Choi, Y.-E. Sung // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15 – P. 13658.

43. Antolini, E. Platinum-based ternary catalysts for low temperature fuel cells // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – V. 74 – P. 324–336.

44. 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 // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 173 – P. 891–908.

45. Li, B. Highly active carbon-supported Pt nanoparticles modified and dealloyed with Co for the oxygen reduction reaction / B. Li, Z. Yan, Q. Xiao, J. Dai, D. Yang, C. Zhang, M. Cai, J. Ma // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 270 – P. 201–207.

46. Wang, Y.-J. A highly efficient PtCo/C electrocatalyst for the oxygen reduction reaction / Y.-J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X.T. Bi, H. Wang // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6 – P. 34484–34491.

47. Luo, L.-M. Enhanced catalytic activity and stability of CoAuPd nanocatalysts by combining methods of heat treatment and dealloying / L.-M. Luo, W. Zhan, R.-H. Zhang, Q.-Y. Hu, Y.-F. Guo, X.-W. Zhou // *Journal of Catalysis*. – 2020. – V. 381. – P. 316–328.

48. Liu, Z. Synthesis of Pt₃Co Alloy Nanocatalyst via Reverse Micelle for Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs / Z. Liu, C. Yu, I.A. Rusakova, D. Huang, P. Strasser // *Topics in Catalysis*. – 2008. – V. 49 – P. 241–250.

49. Kang, Y.S. Effect of post heat-treatment of composition-controlled PdFe nanoparticles for oxygen reduction reaction / Y.S. Kang, K.-H. Choi, D. Ahn, M.J. Lee, J. Baik, D.Y. Chung, M.-J. Kim, S.Y. Lee, M. Kim, H. Shin, K.-S. Lee, Y.-E. Sung // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 303 – P. 234–242.

50. Pryadchenko, V. V. Effect of Thermal Treatment on the Atomic Structure and Electrochemical Characteristics of Bimetallic PtCu Core–Shell Nanoparticles in PtCu/C Electrocatalysts / V. V. Pryadchenko, S. V. Belenov, D.B. Shemet, V. V. Srabionyan, L.A. Avakyan, V.A. Volochaev, A.S. Mikheykin, K.E. Bdoyan, I.

Zizak, V.E. Guterman, L.A. Bugaev // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122 – P. 17199–17210.

51. Zamanzad Ghavidel, M.R. The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts / M.R. Zamanzad Ghavidel, A.H.A. Monteverde Videla, S. Specchia, E.B. Easton // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 230 – P. 58–72.

52. Gatalo, M. Insights into thermal annealing of highly-active PtCu₃/C Oxygen Reduction Reaction electrocatalyst: An in-situ heating transmission Electron microscopy study / M. Gatalo, F. Ruiz-Zepeda, N. Hodnik, G. Dražić, M. Bele, M. Gaberšček // *Nano Energy*. – 2019. – V. 63 – P. 103892.

53. Ortatatlı, Ş. Monitoring the formation of PtNi nanoalloys supported on hollow graphitic spheres using in situ pair distribution function analysis / Ş. Ortatatlı, J. Knossalla, F. Schüth, C. Weidenthaler // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20 – P. 8466–8474.

54. Xiao, F. Impact of Heat Treatment on the Electrochemical Properties of Carbon-Supported Octahedral Pt–Ni Nanoparticles / F. Xiao, X. Qin, M. Xu, S. Zhu, L. Zhang, Y. Hong, S.-I. Choi, Q. Chang, Y. Xu, X. Pan, M. Shao // *ACS Catalysis*. – 2019. – V. 9 – P. 11189–11198.

55. Oezaslan, M. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media / M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159 – P. B444–B454.

56. Yang, W. Lattice Contracted Ordered Intermetallic Core-Shell PtCo@Pt Nanoparticles: Synthesis, Structure and Origin for Enhanced Oxygen Reduction Reaction / Yang W., Zou L., Huang Q., Zou Z., Hu Y., Yang H. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164 – P. H331–H337.

57. Wang, Z. Structurally Ordered Low- Pt Intermetallic Electrocatalysts toward Durably High Oxygen Reduction Reaction Activity / Z. Wang, X. Yao, Y. Kang, L. Miao, D. Xia, L. Gan // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – V. 29 – P. 1902987.

58. Ponomarev, I.I. Preparation and thermal treatment influence on Pt-decorated electrospun carbon nanofiber electrocatalysts / I. I. Ponomarev, O. M. Zhigalina, K. M. Skupov, A. D. Modestov, V. G. Basu, A. E. Sufiyanova, D. Y. Razorenov // *RSC Advances*. – 2019. – V. 9. – № 47. – P. 27406–27418.
59. Kang, Y.S. Facile synthesis of platinum alloy electrocatalyst via aluminum reducing agent and the effect of post heat treatment for oxygen reduction reaction / Y.S. Kang, S.J. Yoo, M.J. Lee, M.-J. Kim, S.Y. Lee, K.-S. Lee, Y.-E. Sung // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41 – P. 22952–22962.
60. Antolini, E. Alloy vs. intermetallic compounds: Effect of the ordering on the electrocatalytic activity for oxygen reduction and the stability of low temperature fuel cell catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 217 – P. 201–213.
61. Xiong, L. Effect of Atomic Ordering on the Catalytic Activity of Carbon Supported PtM (M=Fe, Co, Ni, and Cu) Alloys for Oxygen Reduction in PEMFCs / L. Xiong, A. Manthiram // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152 – P. A697.
62. Jung, W.S. Induced changes of Pt/C in activity and durability through heat-treatment for oxygen reduction reaction in acidic medium / W.S. Jung, J. Lee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42 – P. 22830–22840.
63. Su, Y. Platinum Nanowires: Structural and catalytic evolution upon annealing temperature / Y. Su, M. Feng, C. Zhang, Z. Yan, H. Liu, J. Tang, H. Du // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 164 – P. 182–186.
64. Humphrey, J.J.L. Surface Activation of Pt Nanoparticles Synthesised by “Hot Injection” in the Presence of Oleylamine / J.J.L. Humphrey, S. Sadasivan, D. Plana, V. Celorrio, R.A. Tooze, D.J. Fermín // *Chemistry - A European Journal*. – 2015. – V. 21 – P. 12694–12701.
65. Wettergren, K. High Sintering Resistance of Size-Selected Platinum Cluster Catalysts by Suppressed Ostwald Ripening / K. Wettergren, F.F. Schweinberger, D. Deiana, C.J. Ridge, A.S. Crampton, M.D. Rötzer, T.W. Hansen, V.P. Zhdanov, U. Heiz, C. Langhammer // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14 – P. 5803–5809.

66. Jeon, M.K. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction / M.K. Jeon, Y. Zhang, P.J. McGinn // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55 – P. 5318–5325.
67. 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.
68. Chen, L. Effects of crystal phase and composition on structurally ordered Pt–Co–Ni/C ternary intermetallic electrocatalysts for the formic acid oxidation reaction / L. Chen, J. Zhu, C. Xuan, W. Xiao, K. Xia, W. Xia, C. Lai, H.L. Xin, D. Wang // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – V. 6 – P. 5848–5855.
69. Chaisubanan, N. Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell / N. Chaisubanan, W. Maniwan, M. Hunsom // *Energy*. – 2017. – V. 127 – P. 454–461.
70. Oezaslan, M. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell / M. Oezaslan, P. Strasser // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V. 196 – P. 5240–5249.
71. Konno, N. Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack / N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, Y. Ishikawa // *SAE International Journal of Alternative Powertrains*. – 2015. – V. 4 – P. 2015-01–1175.
72. 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 // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12 – P. 81–87.
73. Lin, R. Synthesis and application of core–shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells / R. Lin, C. Cao, T. Zhao, Z. Huang, B. Li, A. Wieckowski, J. Ma // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 223 – P. 190–198.
74. Kim, J.W. Effects of stabilizers on the synthesis of Pt₃Co_x/C electrocatalysts for oxygen reduction / J. W. Kim, J. H. Heo, S. J. Hwang, S. J. Yoo, J. H. Jang, J. S.

Ha, S.-K. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 19. – P. 12088–12095.

75. Jung, W.S. Effect of Pretreatment on Durability of fct-Structured Pt-Based Alloy Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction under Operating Conditions in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells / W.S. Jung, B.N. Popov // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017 – V. 5 – P. 9809–9817.

76. Wen, Y.-H. Atomic-scale insights into thermal stability of Pt₃Co nanoparticles: A comparison between disordered alloy and ordered intermetallics / Y.-H. Wen, L.-H. Zhang, J.-B. Wang, R. Huang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 776 – P. 629–635.

77. Jung, C. Synthesis of Chemically Ordered Pt₃Fe/C Intermetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability via a Removable Carbon Coating / C. Jung, C. Lee, K. Bang, J. Lim, H. Lee, H.J. Ryu, E. Cho, H.M. Lee // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9 – P. 31806–31815.

78. Belenov, S. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC / S. Belenov, A. Alekseenko, A. Pavlets, A. Nevelskaya, M. Danilenko // *Catalysts*. – 2022. – V. 12 – P. 638.

79. Pryadchenko, V. V. The effect of thermal treatment on the atomic structure of core–shell PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts / V. V. Pryadchenko, S. V. Belenov, D.B. Shemet, V.A. Volochaev, V. V. Srabionyan, L.A. Avakyan, N.Yu. Tabachkova, V.E. Guterman, L.A. Bugaev // *Physics of the Solid State*. – 2017. – V. 59 – P. 1666–1673.

80. Belenov, S. V. Influence of PtCuAu's Nanoparticle Structure on Its Activity in Methanol Oxidation Reaction / S. V. Belenov, V.S. Menschikov, A.K. Nevelskaya, D. V. Rezvan // *Nanotechnologies in Russia*. – 2019. – V. 14 – P. 557–564.

81. Mauer, D. Gram-Scale Synthesis of CoO/C as Base for PtCo/C High-Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction / D. Mauer, S. Belenov,

V. Guterman, A. Nikolsky, A. Kozakov, A. Nikulin, D. Alexeenko, O. Safronenko // *Catalysts*. – 2021. – V. 11 – P. 1539.

82. 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 // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 293 – P. 274–282.

83. Mai, Y. Effect of heat treatment temperature on the Pt₃Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations / Y. Mai, X. Xie, Z. Wang, C. Yan, G. Liu // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2022. – V. 50 – P. 114–121.

84. Zhao, Q. H₂- induced thermal treatment significantly influences the development of a high performance low- platinum core- shell PtNi/C alloyed oxygen reduction catalyst / Q. Zhao, C. Wang, H. Wang, J. Wang, Y. Tang, Z. Mao, K. Sasaki // *International Journal of Energy Research*. – 2020. – V. 44 – P. 4773–4783.

85. Beermann, V. Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt–Ni Nanoparticles by Thermal Annealing – Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes / V. Beermann, M. Gocyla, S. Köhl, E. Padgett, H. Schmies, M. Goerlin, N. Erini, M. Shviro, M. Heggen, R.E. Dunin-Borkowski, D.A. Muller, P. Strasser // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 139. – P. 16536–16547.

86. El-Deeb, H. Microwave-assisted polyol synthesis of PtCu/carbon nanotube catalysts for electrocatalytic oxygen reduction / H. El-Deeb, M. Bron // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 275. – P. 893–900.

87. Nassr, A.B.A.A. PtNi supported on oxygen functionalized carbon nanotubes: In depth structural characterization and activity for methanol electrooxidation / A.B.A.A. Nassr, I. Sinev, W. Grünert, M. Bron // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 142–143. – P. 849–860.

88. Gocyla, M. Shape Stability of Octahedral PtNi Nanocatalysts for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction Studied by in situ Transmission

- Electron Microscopy / M. Gocyla, S. Kuehl, M. Shviro, H. Heyen, S. Selve, R.E. Dunin-Borkowski, M. Heggen, P. Strasser // *ACS Nano*. – 2018. – V. 12. – P. 5306–5311.
89. Cai, X. Effect of heat treatment on the surface structure of Pd@Pt–Ni core-shell catalysts for the oxygen reduction reaction / X. Cai, R. Lin, X. Liu, Y. Zhao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 884. – P. 161059.
90. Babu, P.K. Activation of Nanoparticle Pt–Ru Fuel Cell Catalysts by Heat Treatment: A ^{195}Pt NMR and Electrochemical Study / P.K. Babu, H.S. Kim, S.T. Kuk, J.H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, E.S. Smotkin // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – P. 17192–17196.
91. Hodnik, N. Effect of ordering of PtCu_3 nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction / N. Hodnik, C. Jeyabharathi, J.C. Meier, A. Kostka, K.L. Phani, A. Rečnik, M. Bele, S. Hočevar, M. Gaberšček, K.J.J. Mayrhofer // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – P. 13610–13615.
92. Xing, Z. Structure engineering of PtCu_3/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction / Z. Xing, J. Li, S. Wang, C. Su, H. Jin // *Nano Research*. – 2022. – V. 15. – P. 3866–3871.
93. Wu, B. Effects of annealing temperature of PtCu/MWCNT catalysts on their electrocatalytic performance of electrooxidation of methanol / B. Wu, F. Du, H. Wang, C. Wu, J. Chu, X. Wang, S. Xiong // *Ionics*. – 2022. – V. 28 – P. 369–382.
94. Liu, T. Carbon-supported Pd–Cr bimetallic nanoparticles and their electrocatalytic activity and durability in oxygen reduction reaction / T. Liu, H. Liu, F. Ju, H. Wang, Y. Wang, W. Li // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. – V. 91. – P. 2283–2287.
95. Sahin, N.E. Temperature-dependence of oxygen reduction activity on Pt/C and PtCr/C electrocatalysts synthesized from microwave-heated diethylene glycol method / N.E. Sahin, T.W. Napporn, L. Dubau, F. Kadirgan, J.-M. Léger, K.B. Kokoh // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 203. – P. 72–84.

96. Duan, H. Nanoporous PdCr alloys as highly active electrocatalysts for oxygen reduction reaction / H. Duan, C. Xu // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – V. 18. – P. 4166–4173.
97. Kaewsai D. ORR activity and stability of PtCr/C catalysts in a low temperature/pressure PEM fuel cell: Effect of heat treatment temperature / D. Kaewsai, S. Yeamdee, S. Supajaron, M. Hunsom // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 10. – P. 5133–5144.
98. Maniwan, W. Activity and stability of Pt_xCr/C catalyst for oxygen reduction reaction: Effect of the Pt:Cr ratio and heat treatment atmosphere / W. Maniwan, K. Poochinda, M. Hunsom // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 21404–21414.
99. Min, M. Performance and stability studies of PtCr/C alloy catalysts for oxygen reduction reaction in low temperature fuel cells / M. Min, H. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – P. 17557–17566.
100. Tsyarkin, M. Effect of heat treatment on the electrocatalytic properties of nano-structured Ru cores with Pt shells / M. Tsyarkin, J.L.G. de la Fuente, S. García Rodríguez, Y. Yu, P. Ochal, F. Seland, O. Safonova, N. Muthuswamy, M. Rønning, D. Chen, S. Sunde // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2013. – V. 704. – P. 57–66.
101. Deng, H. Active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes derived from polyaniline / H. Deng, Q. Li, J. Liu, Wang, F. // *Carbon*. – 2017. – V. 112. – P. 219–229.
102. Fu, K. Facile morphology controllable synthesis of PtPd nanorods on graphene-multiwalled carbon nanotube hybrid support as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction / K. Fu, Y. Wang, L. Mao, X. Yang, J. Jin, S. Yang, G. Li // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – V. 108. – P. 187–194.
103. Korchagin, O. Carbon nanotubes doped with nitrogen, modified with platinum or platinum-free for alkaline H₂-O₂ fuel cell / O. Korchagin, V. Bogdanovskaya, I. Vernigor, M. Radina, V. Andreev // *Mater Today Communication*. – 2022. – V. 33. – P. 104584.

104. Alekseenko A. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction / A. Alekseenko, A. Pavlets, E. Moguchikh, M. Tolstunov, E. Gribov, S. Belenov, V. Guterman // *Catalysts*. – 2022. – V. 12. – № 4. – P. 414.
105. Zhou Y. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports / Y. Zhou, K. Neyerlin, T.S. Olson, S. Pylypenko, J. Bult, H.N. Dinh, T. Gennett, Z. Shao, R. O'Hayre // *Energy & Environmental Science*. – 2010. – V. 3. – № 10. – P. 1437.
106. Moguchikh, E.A. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / E.A. Moguchikh, K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko, E.N. Gribov, N.Yu. Tabachkova, N. V. Maltseva, A.G. Tkachev, E.A. Neskornaya, A. V. Melezhik, V. V. Butova, O.I. Safronenko, V.E. Guterman // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2022. – V. 52. – № 2. – P. 231–246.
107. Seo, D.-J. Nitrogen-doped carbon supported platinum catalyst via direct soft nitriding for high-performance polymer electrolyte membrane fuel cell / D.-J. Seo, M.-R. Kim, S.Y. Yang, W.-Y. Choi, H. Choi, S.-W. Choi, M.-H. Lee, Y.-G. Yoon, M.-H. Seo, H. Kim, C.-Y. Jung, T.-Y. Kim // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – V. 43. – № 37. – P. 17873–17879.
108. Lai, L. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction / L. Lai, J.R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C.K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R.S. Ruoff // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – V. 5. – № 7. – P. 7936.
109. Xiong, B. Facile single-step ammonia heat-treatment and quenching process for the synthesis of improved Pt/N-graphene catalysts / B. Xiong, Y. Zhou, R. O'Hayre, Z. Shao // *Applied Surface Science*. – 2013. – V. 266. – P. 433–439.
110. Belenov, S. The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability / S. Belenov, A. Pavlets, K. Paperzh, D. Mauer, V.

Menshikov, A Alekseenko, I. Pankov, M. Tolstunov, V. Guterman // *Catalysts*. – 2023. – V. 13. – P. 243.

111. Pavlets, A.S. Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction / A.S. Pavlets, A.A. Alekseenko, A.V. Nikolskiy, A.T. Kozakov, O.I. Safronenko, I.V. Pankov, V.E. Guterman // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – № 71. – P. 30460–30471.

112. Langford, J.I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function // *Journal of Applied Crystallography*. – 1978. – V. 11. – P. 10–14.

113. Shinozaki, K. Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique / K. Shinozaki, J.W. Zack, S. Pylypenko, B.S. Pivovar, S.S. Kocha // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – P. F1384–F1396.

114. Petkov, V. Deviations from Vegard's law and evolution of the electrocatalytic activity and stability of Pt-based nanoalloys inside fuel cells by in operando X-ray spectroscopy and total scattering / V. Petkov, Y. Maswadeh, J.A. Vargas, S. Shan, H. Kareem, Z.-P. Wu, J. Luo, C.-J. Zhong, S. Shastri, P. Kenesei // *Nanoscale*. – 2019. – V. 11. – P. 5512–5525.

115. Невельская, А.К. Влияние термообработки на микроструктуру и функциональные характеристики PtCu/C-катализаторов / А.К. Невельская, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, А.Ю. Никулин, Н.В. Топорков // *Российские нанотехнологии*. – 2022. – Т. 17. – № 1. – С. 46–56.

116. Belenov, S. The Effect of Pretreatment on a PtCu/C Catalyst's Structure and Functional Characteristics / S. Belenov, A. Nevelskaya, A. Nikulin, M. Tolstunov // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – V. 24. – P. 2177.

117. Alekseenko, A. Activity and Stability of Pt/C and PtM/C Electrocatalysts: In Search of a Compromise / A. Alekseenko, S. Belenov, V. Guterman, R. Lin, N. Tabachkova, V. Volochaev, E. Moguchikh, A. Pavlets, K. Paperj, V. Menschikov // *Advanced Materials*. – 2019. – P. 17–30.

118. El-Deeb, H. Electrochemical Dealloying of PtCu/CNT Electrocatalysts Synthesized by NaBH₄-Assisted Polyol-Reduction: Influence of Preparation Parameters on Oxygen Reduction Activity / H. El-Deeb, M. Bron // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 164. – P. 315–322.
119. Tang, X. Carbon-supported ultrafine Pt nanoparticles modified with trace amounts of cobalt as enhanced oxygen reduction reaction catalysts for proton exchange membrane fuel cells / X. Tang, D. Fang, L. Qu, D. Xu, X. Qin, B. Qin, W. Song, Z. Shao, B. Yi // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 40. – P. 504–514.
120. Menshchikov, V. Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell / V. Menshchikov, A. Alekseenko, V. Guterman, A. Nechitailov, N. Glebova, A. Tomasov, O. Spiridonova, S. Belenov, N. Zelenina, O. Safronenko // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – P. 742.
121. Colón-Mercado, H.R. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells / H.R. Colón-Mercado, B.N. Popov // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 155. – P. 253–263.
122. Okonkwo, P.C. Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review / P.C. Okonkwo, O.O. Ige, E.M. Barhoumi, P.C. Uzoma, W. Emori, A. Benamor, A.M. Abdullah // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 15850–15865.
123. Lindsay B. A study of electrochemically treated PAN based carbon fibres by IGC and XPS / B. Lindsay, M.-L. Abel, J.F. Watts // *Carbon*. – 2007. – V. 45. – № 12. – P. 2433–2444.
124. Ishitani A. Application of x-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber. – 1981. – V. 19. – № 4. – 269–275 p.
125. F'els J.R. Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis / J.R. Pels, F Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – № 11. – 1641–1653 p.
126. Jansen, R.J.J., Van Bekum H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. – 1995. – V. 33. – № 8. – 1027 p.

127. Yamada, Y. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy / Y. Yamada, J. Kim, S. Matsuo, S. Sato // *Carbon*. – 2014. – V. 70. – P. 59–74.
128. Weidenthaler, C. X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC) / C. Weidenthaler, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – V. 88. – № 1–3. – P. 238–243.
129. Artyushkova, K. XPS Structural Studies of Nano-composite Non-platinum Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells / K. Artyushkova, S. Levendosky, P. Atanassov, J. Fulghum // *Top Catal*. – 2007. – V. 46. – № 3–4. – P. 263–275.
130. Wang, Y.-X. Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt–Cu nanocrystals catalysts / Y.-X. Wang, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, T.-H. Chen // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 245. – P. 663–670.
131. Chattot, R. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis / R. Chattot, O. Le Bacq, V. Beermann, S. Köhl, J. Herranz, S. Henning, L. Kühn, T. Asset, L. Guétaz, G. Renou, J. Drnec, P. Bordet, A. Pasturel, A. Eychmüller, T.J. Schmidt, P. Strasser, L. Dubau, F. Maillard // *Nature Materials*. – 2018. – V. 17. – № 9. – P. 827–833.
132. Wang, J. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst / J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 171. – № 2. – P. 331–339.
133. Westsson, E. The Effect of Magnetic Field on Catalytic Properties in Core-Shell Type Particles / E. Westsson, S. Picken, G. Koper // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – V. 8.
134. Sharma, R. Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ECSA) determination of Pt/C through H-adsorption/H-desorption regions of a cyclic voltammogram / R. Sharma, S. Gyergyek, S.M. Andersen // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – V. 311. – P. 121351.

135. Chen, D. Determining the Active Surface Area for Various Platinum Electrodes / D. Chen, Q. Tao, L.W. Liao, S.X. Liu, Y.X. Chen, S. Ye // *Electrocatalysis*. – 2011. – V. 2. – № 3. – P. 207–219.
136. Jiang, J. Thickness effects of a carbon-supported platinum catalyst layer on the electrochemical reduction of oxygen in sulfuric acid solution / J. Jiang, B. Yi // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – V. 577. – № 1. – P. 107–115.
137. Dixit, M.B. Catalyst Layer Ink Interactions That Affect Coatability / M.B. Dixit, B.A. Harkey, F. Shen, K.B. Hatzell // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – № 5. – P. F264–F271.
138. Malek, K. Self-Organization in Catalyst Layers of Polymer Electrolyte Fuel Cells / K. Malek, M. Eikerling, Q. Wang, T. Navessin, Z. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – № 36. – P. 13627–13634.

Благодарности

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Белену С.В. и ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Алексеенко А.А. за ценные советы и участие в обсуждении результатов исследований; младшему научному сотруднику Павлец А.С. за помощь с синтезом биметаллических катализаторов на допированном азотом носителе; младшему научному сотруднику Меньщикову В.С. за проведение испытаний в мембранно-электродном блоке и интерпретацию полученных результатов; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за регистрацию дифрактограмм; старшему научному сотруднику Института Общей физики им. Прохорова РАН к.х.н. Табачковой Н.Ю. и ведущему инженеру центра коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия» Панкову И.В. за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии; ООО «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково) и ЦКП «Высокоразрешенная электронная микроскопия» (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону) за проведение электронной микроскопии и элементного картирования участков поверхности, научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ к.ф.-м.н. Топоркову Н.В. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в материалах, сотруднику НИИ Физики ЮФУ старшему научному сотруднику к. ф.-м. н. Никольскому А.В. за измерение рентгенофотоэлектронной спектроскопии и анализ результатов.