

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

 *На правах рукописи*

Могучих Елизавета Антоновна

**Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности
платиносодержащих электрокатализаторов для
низкотемпературных топливных элементов**

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

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Низкотемпературные топливные элементы.....	14
1.2 Электрокатализаторы для водородовоздушного топливного элемента с протонообменной мембранной.....	15
1.2.1 Платиновые электрокатализаторы.....	16
1.2.2. Биметаллические электрокатализаторы.....	17
1.2.3 Носители электрокатализаторов для НТЭ.....	20
1.3 Деградация электрокатализаторов.....	25
1.4 Методы оценки стабильности электрокатализаторов.....	31
1.5 Способы оценки стабильности электрокатализаторов.....	39
1.6 Подходы к повышению стабильности платиносодержащих электрокатализаторов.....	41
1.6.1 Получение биметаллических катализаторов.....	41
1.6.2 Применение азот-допированных углеродных носителей.....	42
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	45
2.1 Получение углеродных носителей.....	45
2.2 Синтез Pt/C материалов.....	46
2.3 Синтез PtCu материалов.....	46
2.3.1. Синтез PtCu материалов с градиентной структурой.....	46
2.3.2 Синтез PtCu электрокатализаторов со структурой сплав.....	47
2.3.3. Кислотная обработка PtCu электрокатализаторов.....	48

2.4 Методики определения структурных характеристик материалов	48
2.4.1 Определение массовой доли методом гравиметрии	48
2.4.2 Определение размера частиц рентгенографическим исследованием	49
2.4.3 Определение соотношения металлов в биметаллических системах методом рентгенофлуоресцентным анализом	50
2.4.4 Определение элементного состава, химического и электронного состояния атомов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)	50
2.4.5 Определение структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)	51
2.5 Методики определения функциональных характеристик	52
2.5.1 Исследование функциональных характеристик катализаторов электрохимическими методами.....	52
2.5.2 Методика приготовления каталитических чернил	52
2.5.3 Методика определения электрохимически активной площади поверхности по адсорбции и десорбции водорода.....	54
2.5.4 Методика определения электрохимически активной площади поверхности по хемосорбции СО.....	56
2.5.5 Методика определения активности в реакции электровосстановления кислорода	57
2.6 Методика определения деградации материалов методом многократного циклирования (стресс-тестирования).....	58
2.6.1 Определение стабильности углеродных носителей методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона.	58
2.6.2 Определение стабильности методом многократного циклирования в атмосфере аргона.	59
2.6.3 Определение стабильности методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона/кислорода.	60

3. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ PtCu НАНОЧАСТИЦ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	63
3.1 Исследование структурных характеристик PtCu/C	63
3.2 Исследование электрохимического поведения PtCu/C катализаторов	66
3.3 Исследование стабильности PtCu/C катализаторов	68
4.1 Исследование состава и структуры электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей.....	75
4.2 Сравнение электрохимического поведения платиносодержащих электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей	88
4.3 Исследование стабильности углеродных носителей.....	93
4.4 Изучение стабильности платиновых и платиномедных катализаторов.....	94
5. ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ СТРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЯ.....	102
5.1 Влияние состава атмосферы на деградацию Pt/C электрокатализаторов	102
5.1.1 Исследование эволюции морфологии коммерческих Pt/C материалов до и после стресс-тестирования в различных режимах	102
5.1.2. Исследование активности и стабильности коммерческих Pt/C материалов в различных режимах стресс-тестирования	106
5.2 Новый подход к оценке стабильности катализаторов в лабораторных условиях	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	120

Список обозначений и сокращений

ТЭПОМ – топливный элемент с протоннообменной мембранной

МЭБ – мембранно-электродный блок

РВК – реакция восстановления кислорода

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица (ы)

УН – углеродный носитель

УНТ – углеродные нанотрубки

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

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

D_{cp} – средний размер наночастиц, нм

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

ЭХАПⁿ – площадь электрохимически активной поверхности платины после стресс-тестирования, $m^2/g(Pt)$

ne^- – количество электронов участвующих в электрохимической реакции

I_k – кинетический ток, mA

$E_{1/2}$ – потенциал полуволны, В

$I_{\text{масс}}$ – массовая активность А/г(Рt)

$I_{\text{уд}}$ – удельная активность А/м²(Рt)

СТ – относительная стабильность, %

СД – степень деградации, %

Q – количество электричества, прошедшего через катализатор за время стресс-тестирования, Кл/г(Рt)

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Топливные элементы с протоннообменной мембраной (ТЭПОМ) – одна из ключевых составляющих альтернативной энергетики в России и мире. Важнейшей компонентой ТЭПОМ является мембранно-электродный блок (МЭБ), в пористых каталитических слоях которого реализуются токообразующие реакции: электроокисление водорода и электровосстановление кислорода (РВК). Процессы деградации, протекающие в МЭБ, приводят к снижению их мощности. Для широкого коммерческого внедрения ТЭПОМ необходимо повысить ресурс их работы, связанный с сохранением высоких функциональных характеристик его компонентов. Электрокатализаторы, содержащиеся в МЭБ, должны обеспечивать протекание токообразующих реакций, проявляя при этом высокую коррозионно-морфологическую устойчивость. Создание высокостабильных электрокатализаторов, способных длительное время сохранять высокие характеристики, поможет широкому внедрению ТЭПОМ в качестве энергоустановок для различных типов устройств.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждается поддержкой Фонда содействия инновациям (УМНИК №18212ГУ/2022) Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-33-90135), Минобрнауки (соглашение №13.3005.2017/ПЧ; соглашение № БАЗ0110/20-1-04ФХ) и Российского научного фонда (грант № РНФ 20-79-10211, грант № РНФ 213.01-03/2016-7).

Степень разработанности темы исследования

Наночастицы платины и ее сплавов, распределённые по поверхности частиц углеродного носителя, являются материалами, которые наиболее часто используются в качестве катализаторов в мембранно-электродном блоке ТЭПОМ. Высокая стоимость платины является одним из факторов, препятствующим широкому распространению устройств на основе ТЭПОМ. На сегодняшний день к электрокатализаторам предъявляют ряд требований, основное из которых –

сочетание высокой стабильности и активности, необходимое для поддержания высоких функциональных характеристик в процессе работы. Создание Pt-содержащих катализаторов, с низким содержанием драгоценного металла и, в то же время, с высокими активностью и стабильностью, является актуальной задачей. Далее под стабильностью мы будем понимать способность катализатора сохранять площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и масс-активность в РВК, что невозможно без устойчивости к процессам химической и электрохимической деградации. Явления деградации протекают преимущественно на кислородном электроде МЭБ, поэтому внимание в работе посвящено изучению катодных катализаторов. Функциональные характеристики электрокатализаторов связаны с особенностями их микроструктуры, под которой понимается соотношение металлов и особенности их распределения в наночастицах (НЧ), средний размер и равномерность распределения НЧ по поверхности носителя, средний размер кристаллитов, состав и структура носителя.

В работах M. Breitwieser, N. Hodnik и многих других авторов в качестве одного из способов повышения характеристик катодных катализаторов рассматривается замена наночастиц платины биметаллическими наночастицами. Легирование платины некоторыми менее благородными металлами, в частности Cu, способствует увеличению активности платины в РВК за счет промотирующего влияния добавки и повышению стабильности за счёт замедления процессов деградации катализатора. Важной задачей является поиск оптимальной микроструктуры НЧ, позволяющей уменьшить процессы окисления легирующего компонента и, тем самым, способствующей сохранению высоких функциональных характеристик.

Другой подход к увеличению стабильности электрокатализаторов для ТЭПОМ направлен на повышение устойчивости углеродных носителей (УН) к процессам окисления. G.S. Harzer и B. Genorio предлагают использование в качестве носителя углерода, допированного гетероатомами азота. Применение такого носителя может привести к снижению деградации электрокатализаторов за

счет замедления процессов окисления углерода и агломерации НЧ. Однако, совместное влияние азотированного носителя и применение биметаллических НЧ на функциональные характеристики электрокатализаторов для катода ТЭ не было изучено.

Значительное влияние на коррозионно-морфологическую стабильность оказывает микроструктура материала. За счет оптимизации микроструктуры электрокатализаторов возможно повысить их коррозионно-морфологическую стабильность к различным процессам деградации. Таким образом для выяснения механизмов деградации электрокатализаторов в лабораторных условиях важное значение имеют изучение морфологических характеристик материалов до и после стресс-тестирования. Важным аспектом настоящей работы является изучение взаимосвязи между условиями проведения стресс-тестов и механизмами деградации платиносодержащих материалов.

Целью работы являлся поиск оптимальной микроструктуры платиносодержащих электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей, в том числе допированных атомами азота, для повышения коррозионно-морфологической стабильности катодных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- установить характер влияния микроструктуры биметаллических PtCu наночастиц на стабильность катализаторов в различных условиях стресс-тестирования;

- получить ряд Pt/C электрокатализаторов на основе разных углеродных носителей, в том числе допированных атомами азота, и исследовать микроструктуру и электрохимическое поведение;

- оценить влияние природы носителя на функциональные характеристики исследуемых материалов на их основе;

- получить и исследовать микроструктуру и поведение PtCu/C-N катализатора;

- установить взаимосвязь между составом, микроструктурой и электрохимическим поведением полученных электрокатализаторов в токообразующих реакциях, а также сравнить значения их ЭХАП, активности в РВК и коррозионно-морфологической стабильности с таковыми для коммерческих аналогов;

- изучить возможность оценки эффективности электрокатализаторов по количеству электричества, протекающему через электрод за время стресс-тестирования в режиме импульсного изменения потенциала.

Научная новизна работы:

Методами совместного и последовательного восстановления прекурсоров металлов в углеродных суспензиях получены новые PtCu/C электрокатализаторы с различной структурой НЧ, демонстрирующие более высокую стабильность по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами с аналогичным содержанием платины.

Показано, что совместное использование углерода, модифицированного атомами азота, в качестве носителя для Pt и PtCu НЧ позволяет получить электрокатализаторы с улучшенными электрохимическими характеристиками в РВК в кислых средах и высокой коррозионно-морфологической стабильностью. Причиной повышения функциональных характеристик послужило прочное закрепление НЧ на поверхности УН, обусловленное изменением электронного строения носителя в результате его допирования атомами азота. Установлено, что синергетический эффект от позитивного влияния легирования платины медью и наличия азота в структуре носителя позволяет получить высокостабильный электрокатализатор.

Предложен подход, расширяющий возможности оценки стабильности электрокатализаторов в условиях многократного наложения на электрод прямоугольных импульсов потенциала: расчет количества электричества,

затраченного на протекание электрохимических процессов за время стресс-тестирования, позволяет получить дополнительную информацию об эффективности каталитических систем и кинетике их деградации.

Теоретическая значимость результатов работы состоит в развитии представлений о влиянии микроструктуры биметаллических PtCu НЧ на электрохимическое поведение и деградацию катализаторов. В частности, установлено, что «луковичная» структура НЧ способствует уменьшению селективного растворения меди из биметаллических наночастиц в процессе стресс-тестирования.

Показано, что под влиянием атомов азота, интеркалированных в углеродный носитель, возрастает равномерность распределения нанесенных наночастиц платины, что повышает активность катализаторов в РВК и устойчивость к деградации в различных режимах стресс-тестирования.

Практическая значимость исследования. Развита новые подходы к получению высокостабильных электрокатализаторов, связанные с оптимизацией структуры биметаллических наночастиц и использованием углеродных носителей, допированных азотом. Получены новые платиносодержащие электрокатализаторы, превышающие коммерческие аналоги по стабильности и активности. Проведено сравнение и дана оценка применимости различных лабораторных протоколов стресс-тестирования для оценки стабильности Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов.

Методы исследования. Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов. Для исследования электрохимического поведения использовали циклическую вольтамперометрию и вольтамперометрию с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), а также импульсную вольтамперометрию. Для аттестации состава и структурно-морфологических характеристик образцов были использованы: гравиметрический анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с

элементным картированием локальной поверхности образца (ПЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (метод Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ)), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Положения, выносимые на защиту:

1. Нанесенные на углерод платиномедные материалы, полученные методами жидкофазного синтеза, являются высокостабильными электрокатализаторами реакции электровосстановления кислорода. Их повышенная, по сравнению с Pt/C катализаторами, стабильность обусловлена большим размером наночастиц, усилением их адгезии к поверхности углеродного носителя и снижением каталитического влияния на окисление углеродного носителя в зоне контакта с наночастицами.

2. Применение в качестве носителя углеродного материала, допированного атомами азота, позволяет получить Pt/C-N и PtCu/C-N катализаторы, сочетающие высокие активность в РВК и стойкость к деградации в различных режимах стресс-тестирования. Допирование углерода азотом усиливает адгезию НЧ платины к носителю, что препятствует отрыву или перемещению наночастиц по поверхности носителя, а также их агрегации.

3. Применение методики стресс-тестирования катализаторов, заключающейся в многократном наложении на электрод прямоугольных импульсов потенциала, дает дополнительные возможности для оценки их эффективности. Суммарное количество электричества, прошедшее через электрод за время стресс-тестирования, позволяет получить информацию об эффективности каталитических систем.

Личный вклад соискателя в работу заключается в выполнении экспериментальной части исследования: синтезе ряда образцов, проведении комплекса электрохимических измерений, анализе результатов физико-химических и электрохимических исследований. Автором совместно с научным руководителем сформулированы задачи работы и выбраны методы исследования,

проведена интерпретация полученных экспериментальных данных и сформулированы выводы. Публикации написаны в соавторстве.

Степень достоверности и апробация результатов

Экспериментальные исследования проводились с использованием современного оборудования. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. Согласование экспериментальных данных, полученных при комплексном использовании современных физических и физико-химических методов исследования, а также применение современных теоретических представлений и подходов при их интерпретации подтверждают достоверность результатов. Полученные экспериментальные результаты не противоречат, а в частных случаях согласуются с данными, известными из литературы.

Материалы диссертации доложены автором на российских и международных конференциях: PHENMA Advanced Materials, International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (2020, 2021); «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи 2019, 2021, 2023); Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка 2022); Четвертый байкальский материаловедческий форум (г. Улан-Уде, о. Байкал 2022). Всероссийская конференция «Достижения и перспективы химии» (г. Ростов-на-Дону, 2021).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей в изданиях, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science, и рекомендуемых ВАК РФ, в 9 тезисах докладов на научных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 5 глав, заключения, списка литературных источников. Она изложена на 142 страницах, содержит 54 рисунка, 17 таблиц. Список используемых источников содержит 182 наименования.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Низкотемпературные топливные элементы

Водородо-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) является одним из наиболее распространенных типов низкотемпературных топливных элементов. Принцип работы водородо-воздушного топливного элемента представлен на рисунке 1.1. Катодное и анодное пространства, содержащие каталитические слои, разделены протонообменной мембраной.

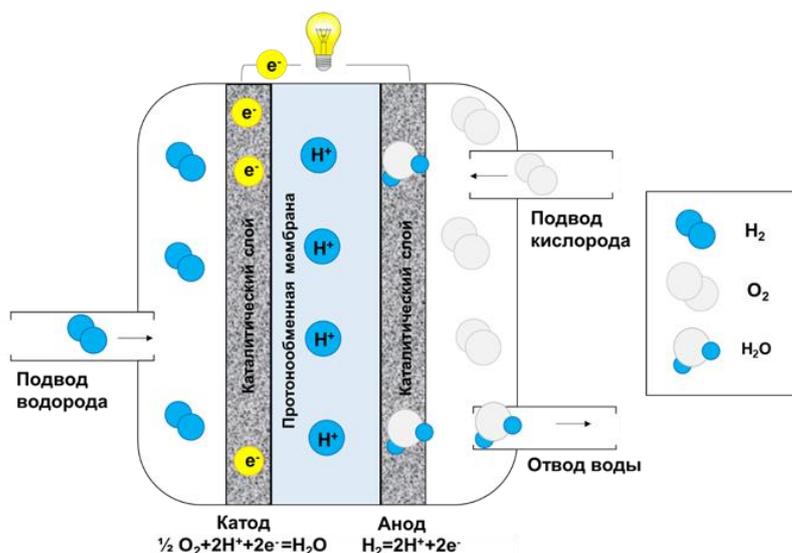
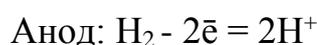


Рисунок 1. 1 – Схема работы водородо-воздушного топливного элемента

Каталитический слой представляет собой смесь электрокатализатора (Pt/C или PtM/C) и иономера в определенных пропорциях. На поверхности наночастиц платины в составе электрокатализатора протекают основные токообразующие реакции. В результате таких реакций на аноде при окислении водорода образуются электроны и передаются через углеродный носитель во внешнюю цепь, а образовавшиеся протоны через протонообменную мембрану поступают в катодное пространство, где реализуется реакция восстановления кислорода [1]:



Большинство работ направлено на улучшение функциональных характеристик катодных материалов, поскольку электрохимическое восстановление кислорода является сложным многостадийным процессом (рис. 1.2), который сопровождается выделением различных побочных продуктов.

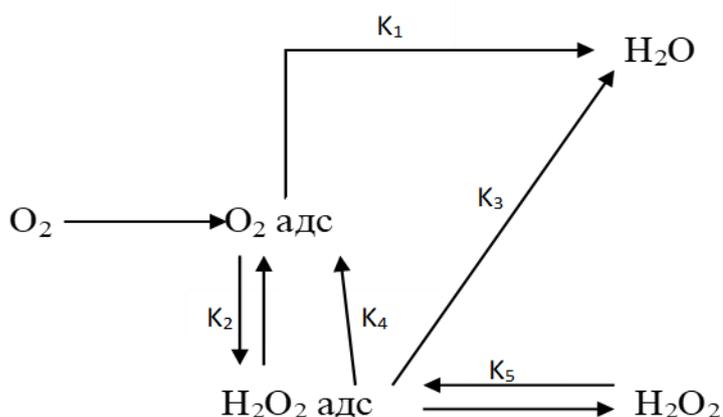


Рисунок 1.2 – Суммарный механизм протекания реакции электровосстановления кислорода

Исходя из выше представленной схемы видно, что реакция может протекать с восстановлением кислорода до воды при присоединении четырех электронов (K_1), до перекиси водорода с участием двух электронов (K_2), восстановление перекиси водорода до воды, двухэлектронная реакция (K_3). K_4 соответствует процессу химического разложения перекиси водорода на поверхности электрода. А K_5 – десорбции H_2O_2 с поверхности электрода в объём раствора [2, 3].

1.2 Электрокатализаторы для водородовоздушного топливного элемента с протонообменной мембранной

Электрокатализаторы для ТЭПОМ представляют собой наночастицы платины или ее сплавов, равномерно нанесённые на подложку, обладающую высокой электропроводностью. В качестве носителя чаще всего используется пористую углеродную сажу.

Выделяют несколько типов электрокатализаторов, отличающихся по составу металлических наночастиц:

- монометаллические (Pt, Pd);
- биметаллические (PtRu (для анода ТЭПОМ) и PtM, где M=Co, Ni, Cu);
- триметаллические (в состав наночастиц входит платина и два легирующих компонента);
- бесплатиновые.

На сегодняшний день применение бесплатиновых катализаторов возможно только в щелочных средах. На катоде ТЭПОМ кислая среда и высокое перенапряжение обуславливают применение только катализаторов на основе платины.

1.2.1 Платиновые электрокатализаторы

Наиболее перспективными катализаторами для топливных элементов с протонообменной мембраной принято считать Pt/C материалы, представляющие собой наночастицы платины, равномерно распределенные на поверхности углеродного носителя (УН) [2-4]. Возможность формировать на развитой поверхности материала-носителя множество наночастиц платины позволяет значительно увеличить площадь поверхности катализатора, по сравнению с платиновой чернью [5]. С другой стороны, обладая высокой термодинамической стабильностью, платина даже в наноразмерном состоянии сохраняет относительно высокую устойчивость к коррозии в условиях эксплуатации в ТЭПОМ.

Для обеспечения высокой производительности ТЭПОМ электрокатализаторы должны обладать набором функциональных характеристик [1, 5-9]:

- высокой площадью электрохимически активной поверхности (ЭХАП);
- повышенной активностью в токообразующих реакциях;
- повышенной стабильностью в ходе работы ТЭ;
- высокой электронной проводимостью;
- повышенной толерантностью к отравлению СО (для анода ТЭПОМ);
- пористостью.

Все указанные параметры напрямую связаны со структурно-морфологическими характеристиками катализатора основные из которых:

- малый средний размер кристаллитов / малый средний размер наночастиц (2 – 3 нм);
- узкое размерное распределение наночастиц;
- равномерное распределение НЧ по поверхности носителя;

Управляя размерами, формой и распределением Pt на поверхности углеродного носителя можно оказывать влияние и на электрохимические характеристики материалов.

Известно, что уменьшение размера наночастиц (в условиях отсутствия агломерации) приводит к увеличению площади электрохимически активной поверхности [4, 5, 10-13]. Одновременно с этим, стабильность Pt/C, как правило, снижается при увеличении ЭХАП [4, 9, 14-16]. В своих работах [9, 17-19] авторы показали, что электрокатализаторы, характеризующиеся средним размером НЧ менее 2 нм являются термодинамически неустойчивыми и имеют большую склонность к деградации, чем материалы с НЧ размером 3-5 нм. Материалы содержащие более крупные НЧ характеризуются низкими значения ЭХАП и сниженной активностью в РВК.

Необходимость достижения компромисса между активностью и стабильностью электрокатализатора при сохранении высокой площади поверхности, поиск способов получения микроструктуры Pt/C с оптимальным сочетанием нескольких характеристик обуславливают продолжающиеся попытки совершенствования методов синтеза платиносодержащих катализаторов [4, 19, 20].

1.2.2. Биметаллические электрокатализаторы

Реакция электровосстановления кислорода (РВК), протекающая в катодном пространстве мембранно-электродного блока топливных элементов, характеризуется многостадийностью процесса, а также параллельным образованием промежуточных продуктов и сопровождается повышенным

перенапряжения в системе, а, следовательно для ее реализации требуется большая нагрузка платины в каталитическом слое [8,14, 21-23]. На сегодняшний день известно, что электрокатализаторы на основе биметаллических наночастиц могут характеризоваться более высокой активностью в РВК в сравнении с чистой платиной [8, 21-25]. Такие материалы могут стать перспективными для использования в топливных элементах как с точки зрения снижения содержания дорогостоящего драгоценного металла, так и ускорения протекания РВК в катодном пространстве топливного элемента [22, 23, 25].

Выделяют ряд причин позитивного влияния легирующего компонента d-металла (так называемый «эффект лиганда») на функциональные характеристики электрокатализаторов:

- уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt в наночастице облегчает прохождение процесса адсорбции молекул кислорода в ходе РВК [24, 26, 27];

- изменение энергии свободных d-орбиталей, облегчающее процесс адсорбции молекул кислорода на поверхности катализатора [25-28];

- увеличение площади электрохимически активной поверхности (дефектности поверхности) наночастиц за счет селективного растворения легирующего компонента в процессе функционирования катализатора [8, 25, 26].

В качестве легирующего компонента часто выбирают различные d-металлы (Cu, Ni, Co). Большая часть работ посвящена изучению электрокатализаторов на основе PtCu наночастиц, которые часто считаются модельными системами, т.к. способы их синтеза достаточно просты для реализации и дают возможность получения материалов заданного состава [24, 27-31]. Кроме того, платиномедные наночастицы характеризуются высокой активностью в реакциях восстановления кислорода и окисления метанола [32].

Одним из основных недостатков биметаллических электрокатализаторов с легирующим благородным металлом является возможность селективного растворения легирующего компонента в процессе функционирования мембранно-электронного блока в следствии кислой среды на катоде ТЭПОМ. Катионы

растворенного d-металла осаждаются на концевых группах мембраны, в результате чего происходит понижение её протонной проводимости, приводящее к деградации и, как следствие, снижению производительности ТЭПОМ [25, 29-30].

Выделяют несколько типов биметаллических электрокатализаторов, различающихся по типу структуры наночастиц:

- твердый раствор (сплав) [24];
- оболочка-ядро (ядро из d-металла и платиновая оболочка) [34];
- послойные наночастицы (структура типа «луковица» с различными слоями) [30];
- градиентные (постепенное изменение числа атомов компонентов от ядра к оболочке) [35].

Большинство работ посвященных исследованию биметаллических катализаторов для катода ТЭПОМ направлены на получение и исследование материалов на основе НЧ со структурой твердый раствор, которые получают одновременным восстановлением прекурсоров платины и d-металла [8, 33-34].

Для уменьшения воздействия на мембрану катионов растворяющихся металлов в последнее время особое внимание уделяется получению сложных биметаллических структур типа оболочка-ядро или с градиентной структурой [34, 35]. Поскольку реакции протекают только на поверхности наночастиц, платиновая оболочка должна иметь оптимальную толщину. Многие исследователи отмечают, что если поверхностный слой платины будет тонким, то возможно нарушение однородности и постепенное растворение ядра из неблагородного металла [24, 29]. При увеличении толщины оболочки пропадает так называемый «эффект лиганда», а внутренние атомы Pt закрыты и не способны участвовать в электрохимических процессах, что приводит к неэффективному использованию драгоценного металла [33-35].

Как уже было отмечено ранее независимо от типа структуры биметаллических НЧ, в процессе работы происходит растворение легирующего компонента с поверхности. Дополнительная стадия химической или

электрохимической обработки биметаллических катализаторов способствует не только удалению атомов незащищённого d-металла с поверхности НЧ, но и как следствие изменению структуры НЧ: появлению поверхностных дефектов, образованию пористой поверхности для крупных НЧ. Многие исследования [36] показывают, что для катализаторов на основе платины с частично удаленным легирующим компонентом, характерно повышение активности в РВК.

1.2.3 Носители электрокатализаторов для НТЭ

Как было отмечено ранее электрокатализатор состоит из НЧ платины или её сплавов, нанесённых на углеродный носитель. Носитель в платиносодержащих системах играет важную роль в протекании каталитических реакций. За счет высокой электропроводности он обеспечивает отвод электрона во внешнюю цепь, который в дальнейшем генерируется в энергию. Так же носитель обеспечивает электронный контакт НЧ платины и/или ее сплавов, на поверхности которых протекают основные токообразующие реакции.

Носитель для электрокатализаторов характеризуется [37-38]:

- оптимальной площадью поверхности (по БЭТ не больше 1500 м²/г);
- оптимальной пористостью (наличие мезопор, наличие микропор диаметром более 3 нм);
- электропроводностью;
- оптимальной гидрофильностью/гидрофобностью поверхности;
- коррозионной устойчивостью.

В качестве носителя могут быть использованы:

- углеродная сажа [37];
- углеродные нанотрубки [39];
- углерод допированной различными гетероатомами (S, B, P, N) [40-43]
- композитные носители [44];
- некоторые оксиды металлов [45];

Углеродные материалы характеризуются различным соотношением размера и количества пор, определяющим величину значения площади поверхности носителя [37-40]. В ряде исследований отмечается, что наночастицы металла, находящиеся в микропорах порах носителя, могут быть недоступны для токообразующих реакций [46, 47]. Таким образом, при получении платиносодержащих электрокатализаторов важно подобрать углеродный носитель с оптимальной площадью поверхности [37, 40]. Наиболее широко применимым носителем для производства коммерческих импортных катализаторов является высокодисперсный углерод марки Vulcan XC-72 с площадью поверхности 270-290 м²/г [48].

На сегодняшний день актуальной задачей является создание альтернативных носителей для платиносодержащих наночастиц, повышающих активность и стабильность катализатора и позволяющих снизить загрузку благородного металла и обеспечивающих оптимальные свойства каталитического слоя (гидрофобность/гидрофильность, пористая структура и др.) [37].

Графеноподобные материалы и их производные рассматриваются в качестве перспективных носителей для электрокатализаторов. Графен, впервые полученный методом механического расслоения [38], находит широкое применение в системах накопления энергии благодаря своим превосходным физико-химическим свойствам: высокой удельной поверхности (до 2600 м²/г), высокой тепло- и электропроводности, коррозионной стойкости и механической прочности (до 130 ГПа) [49-54]. К сожалению, плоскость графена инертна и не имеет достаточного количества дефектов, которые могли бы выступать в качестве активных центров для протекания электрохимических реакций или зарождения наночастиц [45]. Ещё одна проблема заключается в том, что за счет взаимодействия между отдельными слоями графена происходит их агрегация, в частности, при изготовлении порошковых материалов. В результате, применяя листы графена в качестве носителя, достаточно проблематично добиться равномерного нанесения наночастиц платины на него.

Платиновые катализаторы на основе углеродных нанотрубок (УНТ) могут демонстрировать более высокую стабильность по сравнению с традиционно используемыми катализаторами на сажевых носителях [55]. Адгезия НЧ платины к поверхности нанотрубок может быть улучшена посредством создания искусственных дефектов или интеркаляции гетероатомов в структуру нанотрубок [55]. Аналогичные подходы могут быть использованы и для графена. Тем не менее, высокая стоимость производства углеродных нанотрубок, как и проблемы их агрегации при формировании пористых каталитических слоев, не позволяют рассматривать этот тип носителей в качестве перспективного материала для коммерческого использования при создании электрокатализаторов.

Со временем развивается направление, связанное с управлением внутренних свойств углеродных материалов за счет внедрения в их структуру ряда гетероатомов, таких как N, P и F [41-43, 56-63]. Однако механизм влияния допированного углеродного носителя на каталитическую активность НЧ Pt сложен и до сих пор остается малоизученным.

Считается, что в модифицированных гетероатомами (B, N, S или P) углеродных носителях происходит перераспределение электронной плотности, благодаря чему увеличивается число активных центров для осаждения наночастиц Pt [59, 61, 64-67]. Это позволяет достичь более высокой активности и стабильности электрокатализаторов в РВК и других реакциях по сравнению с аналогами на основе сажи или графеноподобных материалов без легирования.

Среди легированных различными гетероатомами углеродные материалы, азотированные углероды демонстрируют хорошую электронную проводимость [64, 65]. Авторы [64] утверждают, что азот стал наиболее изученным легирующим гетероатомом для углеродистых электродных материалов за последние несколько лет.

В последние годы были опубликованы обзорные статьи, в которых основное внимание уделялось различным областям применения материалов на основе модифицированных атомами азота углеродов в качестве самостоятельных

каталитических систем для щелочных ТЭ [70-74] и углеродных подложек для водородо-воздушных топливных элементов [64, 65].

Повышенное внимание к углеродным материалам допированным азотом связано с тем, что включение атомов азота с более высокой электроотрицательностью (3.04) по сравнению с углеродом (2.55) в структуру графена или его производных приводит к перераспределению заряда на его поверхности и появлению дефектов и структурных искажений [75]. Эти факторы приводят к благоприятным условиям для появления активных центров для роста НЧ платины и для адсорбции O_2 . Схематическое изображение распространенных конфигураций азота, допированного в структуру углерода рисунок 1.3.

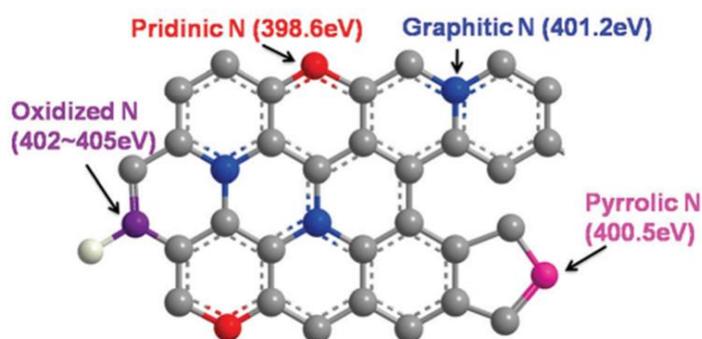


Рисунок 1.3 – Схематическое изображение распространенных конфигураций N-C связей [68]

В ряде случаев углерод допированный азотом используется в качестве бесплатинового катализатора в щелочных средах. Внедрение азота в сотовую структуру углерода индуцирует активные центры, которые могут участвовать в разрыве O-O-связей молекул кислорода [68, 72]. Основные механизмы РВК в легированных азотом наноструктурах известны, однако существуют большие разногласия в отношении каталитической эффективности различных функциональных групп азота.

Допирование азотом углеродных носителей проводят тремя различными способами. Первый способ представляет собой введение атома азота *in situ* в углеродный каркас при формировании графитовой плоскости с помощью таких процессов, как химическое осаждение из паровой фазы [74]. Данный подход часто

используют, чтобы получить высокое содержание азота в углеродных материалах (до 7 ат.%). Однако данный метод невозможно масштабировать. Вторым подходом является высокотемпературный нагрев графитового углерода, углеродных нанотрубок, графена и фуллерена в смеси с азотсодержащими веществами в инертной атмосфере [75]. Графитовая сетка является очень устойчивой структурой, поэтому интеркаляция атомов азота в углеродную структуру очень сложный процесс. Третий метод представляет собой прямой пиролиз богатых азотом органических прекурсоров с четко определенной N-содержащей структурой, таких как графитовый нитрид углерода [76] или меламин [77]. Последний подход является наиболее популярным и широко используемым в настоящее время из-за его простоты. Однако прямой пиролиз азотсодержащих соединений при высокой температуре часто приводит к потере активных форм азота (пиридиновые и пиррольные группы) и не позволяет контролировать пористость структуры углерода. Все это приводит к уменьшению образования активных центров [76].

Возникающие активные центры, с одной стороны, сами способны выступать в качестве центров электрохимических реакций, например восстановления кислорода [77], а, с другой стороны, способствуют повышению активности [41, 73] и стабильности [74] наночастиц Pt на поверхности легированного C-N носителя. Содержание N более 7 ат.% приводит к низкой электронной проводимости легированных углеродных материалов. Несмотря на повышенную стабильность к окислению, такие системы, не предназначены для использования в качестве носителя платиносодержащих электрокатализаторов.

Исследователи стремятся получать допированные углеродные носители с содержанием азота 3-7 ат.% [40]. Отмечено, что N-функциональные группы пиридиновые и графитовые вносят вклад в перераспределение электронной плотности углеродного носителя, за счет чего происходит образование активных центров на его поверхности для закрепления и роста НЧ платины [68].

1.3 Дегградация электрокатализаторов

Стабильностью называют способность материалов сохранять свои функциональные характеристики в процессе длительного электрохимического эксперимента [14, 19, 20, 29]. Как известно, в процессе работы ТЭПОМ наблюдается постепенное снижение производительности, вызванное деградацией компонентов. Дегградация платиносодержащих катализаторов в ТЭПОМ зависит от нескольких параметров, связанных как с условиями работы мембранно-электродного блока, так и со структурой, и составом электрокатализатора. Считается, что стабильность платиносодержащих катализаторов определяется их устойчивостью к процессам деградации во время работы и связана со структурно-морфологическими характеристиками: размером НЧ, их распределением по поверхности подложки и типом носителя.

Выделяют два основных механизма деградации Pt/C и PtM/C материалов, связанных с НЧ Pt или PtM (отрыв, растворение, агломерация, переосаждение) и с окислением углеродного носителя, которое в литературе часто называют «коррозией» носителя (Рис. 1.4) [20, 81-84].

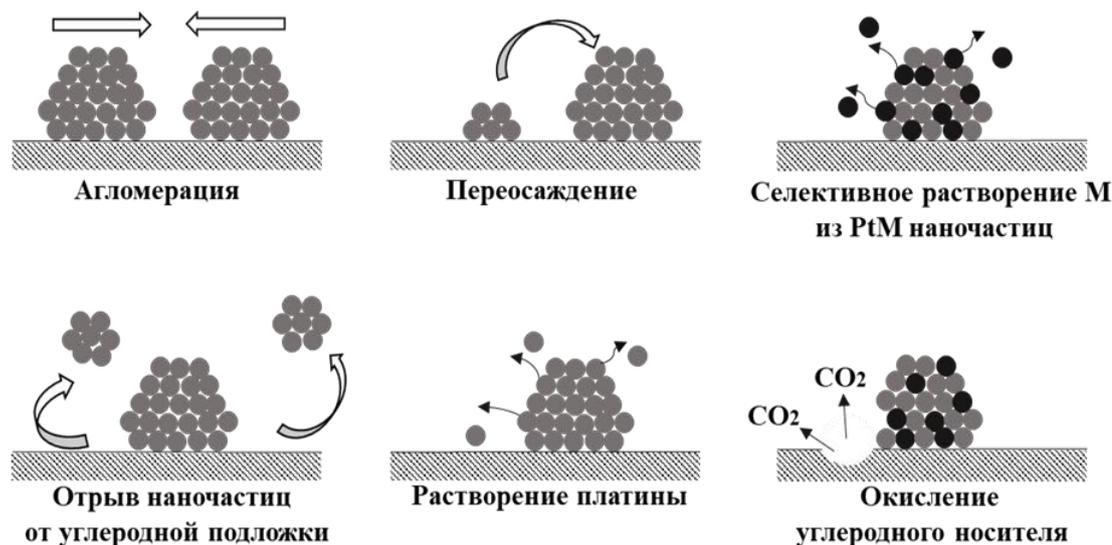


Рисунок 1.4 – Механизмы деградации Pt/C и PtM/C электрокатализаторов в процессе работы в ТЭПОМ

Группа исследователей под руководством Х. Ангерштейн-Козловской [85] подробно описали механизм растворения платины и образования её оксида в зависимости от значения потенциала. На рисунке 1.5 изображен предполагаемый механизм.

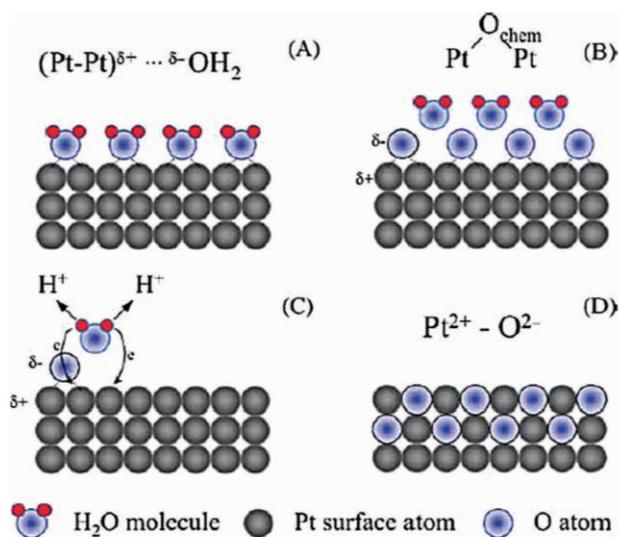
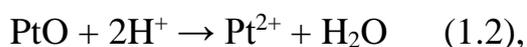


Рисунок 1.5 – Механизм образования оксида платины [85]

Авторы [85] утверждают, что растворение атомов платины с поверхности НЧ и образование её оксида происходит при высоких потенциалах (> 1.15 В). В данных условиях в водных растворах электролитов происходят процессы по механизму, представленному на рисунок 1.5, в результате которого адатомы O_{chem} замещают поверхностные атомы платины, образуя поверхностную решетку Pt-O (рис. 1.4D) [85]. В работе [86] авторы показали, что растворение платины зависит и от кристаллографической ориентации. Показано, что при низком потенциале 0.65 В происходит растворение на краях грани Pt(111). При потенциале 0.95 В происходит пассивация поверхности металла за счет образования оксидной плёнки, в результате чего растворение уменьшается. Процесс растворения усиливается при потенциале 1.15 В. Напротив для грани (110) растворение уменьшается с увеличением потенциала из-за образования на их поверхности пассивного оксидного слоя. В своем исследовании авторы показали, что грани платины, которые являются наиболее активными в РВК (111) и (100), имеют более высокую тенденцию к растворению и являются наименее стабильными [86].

В общем виде растворение наночастиц Pt и легирующего d-металла в процессе деградации Pt/C и PtM/C можно представить следующими уравнениями [85]:



Диапазон потенциалов и условия тестирования оказывают влияние на деградацию электрокатализаторов. Так в потенциодинамических условиях (циклическая вольтамперометрия с треугольной формой развертки потенциала) растворение платины происходит быстрее, чем по сравнению с потенциостатическими условиями (прямоугольные импульсы с выдержкой на верхнем и нижнем потенциалах, хронопотенциометрия) [87]. Авторы [88] сообщили, что скорость растворения платины при потенциодинамическом циклировании на 3–4 порядка выше, чем скорость этого процесса, определенная для потенциостатических условий.

Несколькими научными группами [88, 89] изучалась зависимость скорости растворения платины во время потенциодинамического циклирования от значений верхних потенциалов и различных скоростей развёртки потенциала. Скорость растворения увеличивалась с повышением верхнего предела потенциалов [90]. Обнаружено, что образующаяся оксидная пленка заметно замедляет растворение [88]. Растворение увеличивалось при переходе к потенциалу 1.2 В. При дальнейшем увеличении потенциала после накопления монослоя PtO скорость растворения НЧ уменьшается. С. Мицусима и соавторы [91,92] изучили скорость растворения платины в серной кислоте во время потенциодинамического циклирования с четырьмя различными профилями потенциодинамической развёртки. Среди них медленная катодная треугольная развертка (анодная 20 мВ/ и катодная 0.5 мВ/с) показала значительно высокую скорость растворения платины; в других потенциодинамических режимах скорость растворения была значительно

меньше. Авторы считают, что повышенное растворение платины во время медленного катодного хода происходит за счёт катодного растворения.

При работе топливного элемента в области низких потенциалов преимущественно протекает деградация электрокатализаторов, связанная не с растворением НЧ платины, а с их миграцией по углеродному носителю, которая приводит к их агломерации. Этот механизм роста частиц сказывается на размерном распределении НЧ, которое сдвигается в область больших размеров, за счет уменьшения доли малых НЧ (менее 1.5 нм) [93, 94].

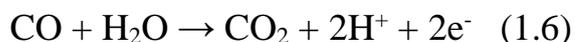
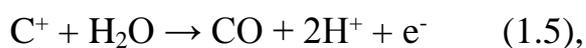
К деградации электрокатализатора также приводит процесс переосаждения платины с более мелких на более крупные частицы. Это явление связано с тем, что более мелкие частицы преимущественно растворяются в процессе стресс-тестирования, поскольку их химический потенциал выше, чем у более крупных наночастиц [95]. Растворенные атомы платины перемещаются к поверхности более крупных частиц через электролит/иономер, а электроны переносятся через углеродную подложку. Таким образом, платина осаждается на поверхности более крупных частиц. По мере уменьшения размера частиц их химический потенциал увеличивается, и, следовательно, растворение ускоряется, что приводит к усиленному росту крупных НЧ. А. Хонджи и соавторы [96] показали, что размер частиц платины начинает увеличиваться при потенциалах выше 0.8 В, что свидетельствует о том, что растворение и повторное осаждение платины является основным механизмом роста частиц при высоких потенциалах. Группа исследователей под руководством А. Виркаса [95] обнаружили, что электронно-проводящие носители, такие как сажа, оказывают большое влияние на данный процесс. Авторы показали, что рост НЧ платины не наблюдался, в случае если в качестве подложки использовался непроводящий электрический ток Al_2O_3 , потому что отсутствовал перенос электронов через иономер/носитель. Растворение-переосаждение платины на углеродных носителях считается аналогом механизма созревания Оствальда [97]; однако этот механизм, сопровождает

электрохимические реакции, и поэтому его иногда называют «электрохимическим созреванием по Оствальду» [96].

Сложно определить отдельный вклад процессов агломерации и переосаждения НЧ, влияющих на снижение ЭХАП. Однако в нескольких работах отмечено, что переосаждение характеризуется образованием асимметричного размерного распределения НЧ с «хвостом» в сторону малых размеров. Миграция и агломерация НЧ, напротив, имеет «хвост» размерного распределения в сторону крупных частиц. Некоторые исследователи [98-100] наблюдали бимодальное размерное распределение НЧ во время циклирования, тем самым полагая, что сочетание этих двух процессов вносит свой вклад в деградации материалов.

В ряде работ выделяют такой процесс как механический отрыв частиц из-за плохой адсорбции на поверхности углеродного носителя как отдельный механизм деградации электрокатализаторов [20, 29, 81]. Отрыв НЧ может быть как самопроизвольным, так и следствием окисления углеродного носителя.

Считается, что процесс окисления углеродного носителя вносит наиболее существенный вклад в деградацию материалов. Этот процесс может вызвать электрическую изоляцию и агрегацию наночастиц платины, что приводит к снижению ЭХАП и активности в РВК. В водных растворах общая реакция углеродной «коррозии» представлена в уравнениях (1.4 – 1.6) [101, 102]:



Стандартный потенциал реакции окисления углеродного носителя составляет 0.207 В (уравнение 1.6). Это указывает на то, что углерод может термодинамически окисляться уже при потенциалах выше 0.207 В. В меньшей степени, реакция окисления углерода до угарного газа (уравнение 1.5) [102] может протекать при стандартном потенциале 0.518 В. Отметим, что наночастицы платины на носителе катализируют процесс окисления углерода [103].

Скорость окисления углерода при потенциалах ниже 0.9 В достаточно мала при типичных рабочих температурах ТЭПОМ (60–90°C). Несмотря на малую скорость окисления, длительная эксплуатация может привести к уменьшению количества углерода в слоях катализатора. Кроме того, в режиме работы ТЭПОМ включение/выключение, когда электродные потенциалы чрезвычайно высоки, происходит быстрая деградация углеродных носителей, а также металлических НЧ.

Скорость окисления УН зависит от:

- типа углерода;
- рабочего потенциала;
- температуры;
- влажности;
- равномерности распределения потоков газа.

Матиас и соавторы [104] изучали кинетику углеродной коррозии в зависимости от температуры, потенциала и времени. По результату их исследования 5 мас.% углеродной ацетиленовой сажи (KetjenBlack) окисляется в течение нескольких тысяч часов при напряжении холостого хода (0.9 В). Высокие потенциалы возникают на катоде и аноде во время процесса запуска/остановки и водородного голодания. Следовательно, углеродные носители интенсивно окисляются, вследствие чего НЧ платины теряют электрический контакт и происходит снижение производительности всего устройства.

Известно, что стабильность Pt/C электрокатализаторов тем больше, чем больше средний размер наночастиц и массовая доля платины в катализаторе [4, 84, 105]. В процессе работы ТЭПОМ, электрокатализатор содержащий крупные НЧ деградирует в меньшей степени за счет практически полного отсутствия процессов, связанных с перемещением НЧ по поверхности подложки, агрегации, агломерации и растворения мелких наночастиц платины за счет их прочного закрепления на углеродном носителе и больше термодинамической стабильности крупных частиц. Однако, такие материалы характеризуются и малой площадью электрохимически активной поверхности, и активностью в РВК [106-108].

Катализаторы, содержащие НЧ платины размером менее 2 нм подвержены деградации в большей степени за счет большего вклада процесса окисления углеродного носителя, повышенная скорость которого может быть связана с каталитической активностью НЧ платины, которые ускоряют процесс окисления углерода [4, 20, 81]. По-видимому, в первую очередь окисляться будет поверхность носителя, непосредственно контактирующая с частицей платины, что приводит к полному отрыву НЧ, и как следствие уменьшению ЭХАП.

Переход на биметаллические наночастицы позволяет снизить степень деградации получаемых электрокатализаторов [8, 29, 30]. Известно, что d-металл стабилизирует систему за счет того, что определенная доля наночастиц платины, находящаяся на поверхности легирующего компонента, не имеет непосредственного контакта с углеродной подложкой, что снижает каталитическое воздействие благородного металла на окисление углеродного носителя [8, 25, 30, 109].

Использование модифицированных углеродных носителей, также может уменьшить вклад окисления подложки в общую деградацию катализатора и повысить его стабильность. Для обеспечения длительного срока службы ТЭПОМ рассматриваются альтернативные носители, включая углеродные нанотрубки [39], оксиды [44, 45], карбиды, углерод допированный различными гетероатомами (P, B, N) [41-43, 59, 61]. Такие материалы имеют некоторые преимущества по сравнению с углеродной сажей, но также имеют проблемы и ограничения, препятствующие их применению в качестве катодных носителей в ТЭПОМ [40, 64, 65].

1.4 Методы оценки стабильности электрокатализаторов

Существуют различные подходы к оценке стабильности электрокатализаторов. Наиболее эффективными методами считается тестирование катализаторов в собранном топливном элементе. Второй подход представляет собой тестирование в единичном МЭБ. Оба метода тестирования являются испытаниями, требующими затрату большого количества ресурсов (материалы для

сборки МЭБ, использование H_2 , длительные испытания более 5000 часов).

Третий подход к оценке стабильности катализаторов представляет собой испытания в лабораторных условиях, которые называются ускоренными стресс-тестами. Для экспресс оценки новых материалов используются различные протоколы лабораторного стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке. Было предложено множество различных протоколов (Табл. 1.1), большинство из которых направлено на оценку ресурса работы катодного электрокатализатора ТЭПОМ. Министерство энергетики США утвердило протоколы стресс-тестов, которые стали эталонными стандартами для выборочной оценки стабильности в мировом сообществе [110, 111]:

1 – протокол «катализатора», который проводится в узком диапазоне потенциалов до 1.0 В, применяется для исследования деградации, связанной в большей степени с процессами реорганизации поверхности и/или растворения НЧ) (Табл. 1.1);

2 – протокол носителя, который реализуется диапазоне потенциалов от 1.0 В. Протокол применяется для исследования деградации, связанной с окислением углеродного носителя;

3 – смешанный протокол проводится в широком диапазоне потенциалов, чаще всего до 1.2 или 1.4 В, для изучения деградации, связанной в большей степени с процессами реорганизации поверхности и/или растворением НЧ и окислением углеродного носителя.

Для стресс-тестов, проводимых в лабораторных условиях, важную роль играет диапазон потенциалов, скорость развертки, состав электролита, среды и температура [112]. Многие авторы утверждают, что вклад каждого из вышеперечисленных процессов деградации неравносильный и зависит от области потенциалов стресс-теста [8,20, 112-115]. В литературе [49-51, 83, 84, 105, 112] выделяют две основные области потенциалов для исследования деградации платиносодержащих электрокатализаторов (Рис. 1.6). В диапазоне до 1.0 В преимущественно протекают процессы деградации, связанные с

преобразованием металлических наночастиц, распределённых по поверхности носителя. При потенциалах выше 1.0 В, большой вклад вносят процессы, приводящие к деградации материала за счет окисления углеродного носителя [4, 20, 81, 84, 105, 107, 115], в ходе которого может происходить, как изоляция частей самой подложки с нанесенным на нее катализатором, так и отрыв наночастиц металла, потеря электронного контакта и, следовательно, снижение ЭХАП и активности в РВК [107,108].

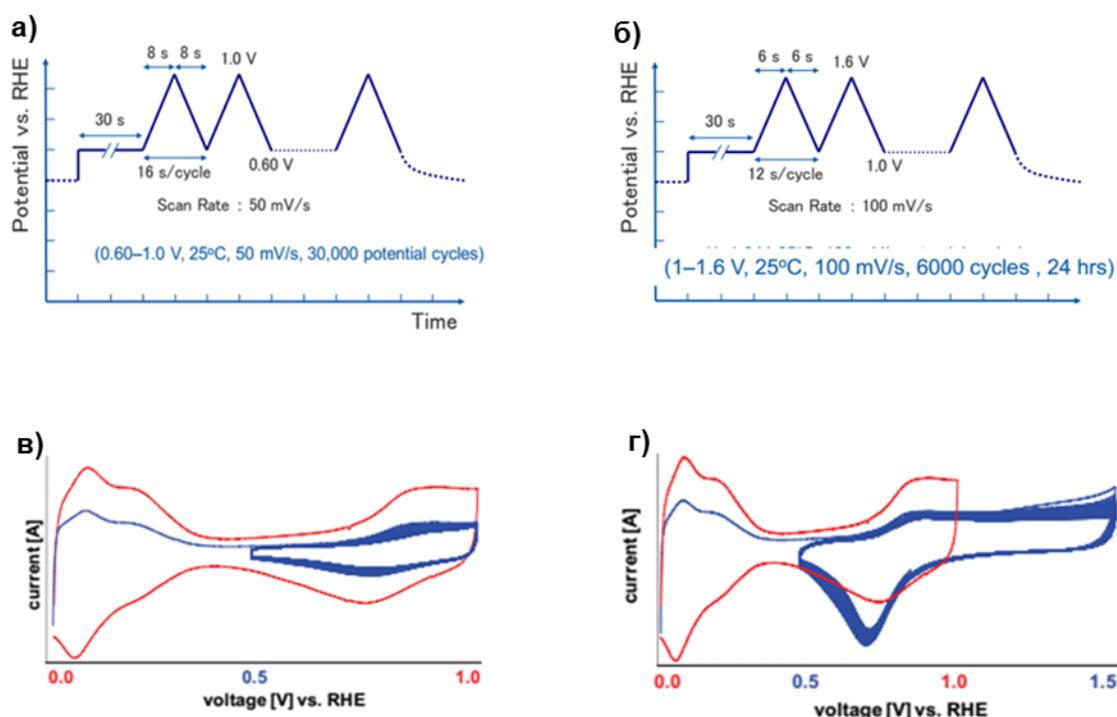


Рисунок 1.6 – Схема представления протоколов для определения стабильности платиносодержащих электрокатализаторов и носителя [116]: протокол катализатора (а, в); протокол носителя (б, г) представляющие собой циклическую вольтамперометрию с треугольной формой развертки потенциала

Несмотря на то, что оценку деградации принято делать по изменению конкретных электрохимических характеристик (ЭХАП или активность в РВК), корреляция между деградацией в трехэлектродной ячейке и реальной деградацией в МЭБ по-прежнему остается важной задачей, над решением которой активно работают различные группы исследователей [117, 118]. Отметим, что прямая корреляция между этими методами оценки стабильности невозможна, поскольку

при тестировании в МЭБ одновременно возникают несколько механизмов деградации, связанных с изменением структуры катализатора, мембраны и газодиффузионного слоя. Эти процессы накладываются друг на друга, в результате чего фиксируется суммарная деградация системы. Поэтому в таких условиях сложно оценить устойчивость конкретного компонента в условиях такого тестирования. Интерпретация результатов осложняется высокой вариативностью работы системы. Тестирование в МЭБ ограничивается диапазоном рабочего напряжения системы [119], а также контролируется процедура запуска/остановки, избегая как напряжения холостого хода, так и попадание воздуха в анодное пространство [120].

В последнее время в различных работах [115, 121] описаны протоколы стресс-тестирования, которые имеют верхний потенциал ниже 1 В. Тестирование материалов в данных условиях имеет щадящий режим, поскольку в данном диапазоне окисление углеродного носителя протекает в меньшей степени. Так же отметим целесообразность применения узкого диапазона потенциалов (до 1.0 В) при тестировании биметаллических электрокатализаторов для предотвращения селективного растворения легирующего компонента [25].

М. Учимура и С. Коча в своём исследовании показали, что растворение Pt происходит быстрее при более медленной скорости катодной развертки, а не во время удержания высокого потенциала. Растворение Pt во время импульсного режима с верхним потенциалом 0.95 В было незначительным [122].

Таблица 1.1 Различные протоколы стресс-тестирования Pt-содержащих катализаторов в трехэлектродных ячейках

№	Диапазон потенциалов, В(ОВЭ)	Число циклов	Условия эксперимента			Исследуемые материалы	Скорость развертки мВ/с	Источник
			Температура	Электролит	Атмосфера			
Метод многократного циклирования								
1	0.4 – 1.0	5000	23°C	0.1 М HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt@HGS, Pt/Vulcan	100	[81]
2	0.6 – 1.2	10800	23-25°C	0.5M H ₂ SO ₄ ; 0.57M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C (PtM/C)	100	[82]
3	0.6 – 1.05	5000	23°C	0.1 М HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	PtNi/C	100	[93]
4	0.0 – 0.9	5000	23°C	0.1 М HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt ₃ Co/C	100	[84]
5	0.4 – 1.4	500	23°C	0.1 М HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C PtCo/C	200	[108]
6	0.6 – 1.0	10000	23°C	0.1 М HClO ₄	атм. O ₂	Pt ₃ Ni/C	50	[106]

7	0.5 – 1.0	1000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	PtFe/C(50:50)	100	[107]
8	0.5 – 1.0	30000	80 °C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt ₂₅ Cu ₇₅ Pt ₂₀ Cu ₂₀ Co ₆₀	100	[108]
9	0.05 – 1.4	3000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	1000	[123]
10	0.0 – 1.2	1500	23°C	0.5 M H ₂ SO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	50	[124]
11	0.0 – 1.2	2000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	2000	[134]
12	0.6 – 1.2	4000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	500	[112]
13	0.4 – 1.0	10800	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C PtNi/C	1000	[125]
14	0.4 – 1.4	10800	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C PtNi/C	1000	[125]
15	0.6 – 1.0	10000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. N ₂	PtNi/C	100	[126]
16	0.6 – 1.0	20000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. Ar	Pt/C	100	[112]
17	1.0 – 1.5	27000	23°C	0.1 M HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	500	[135]

18	0.6 – 1.1	10000	23°C	0.1 М НСlO ₄	атм. Н ₂ /N ₂	PtNi/C NiAuPtNi/C	100	[133]
Метод многократного повторения прямоугольных импульсов								
19	0.4 & 1.0	10000	23°C	0.1 М НСlO ₄	атм. O ₂	Pt/C PtNi/C	Выдержка потенциалов 3 с	[127]
20	0.6 & 0.95	1000	23°C	0.1 М НСlO ₄	атм. Н ₂ /N ₂	Pt/C	Выдержка потенциалов 30 с	[128]
21	0.87 & 1.2	30 000	80°C	-	атм. Н ₂ /O ₂ 100% влажность	Pt/C PtCo/C	Выдержка потенциалов 30 с. (МЭБ)	[104]
22	0.4 & 0.9	7000	23°C	0.1 М НСlO ₄	атм. Н ₂ /N ₂	PtCu/C	Выдержка потенциалов 3 с	[26]
23	0.6 & 1.0	9000	23°C	0.1 М НСlO ₄	атм. Н ₂ /N ₂	Pt/C	Выдержка потенциалов 3 с	[135]

Хроноамперометрический метод

24	1.5	1600 мин	23°C;	0.1 М HClO ₄	атм. H ₂ /N ₂	Pt/C	-	[112]
25	0.5	10 мин	20°C.	0.5 М H ₂ SO ₄ +0.5 М CH ₃ OH,	атм. Ar	PtRu/C Pt/C	-	[130]
26	0.7	60 мин.	20°C.	0.1 М HClO ₄ +2 М CH ₃ OH	атм. Ar,	PtRu/Vulcan PtRu/FWCNT PtRu/GNF	-	[131]
27	0.4	34 мин.	20°C.	0.5 М H ₂ SO ₄ +2 М CH ₃ OH	атм. Ar	PtRu/C	-	[132]

В недавней работе Т. Нагай и соавторов был предложен новый протокол СТ [127], соответствующий режиму “включение-выключение” ТЭПОМ. Данный стресс-тест основан на наложении многократных импульсов в окне потенциалов 0.4–1.0 В в электролите, насыщенном кислородом, в то время как большинство стресс-тестов предлагают использовать электролит, насыщенный аргоном (Табл.1.1).

Метод хроноамперометрии используется в основном для определения толерантности к продуктам окисления спиртов и органических кислот, для анодных катализаторов и катализаторов для спиртовых топливных элементов [130-132]. Однако авторы [129] в своем исследовании данный режим использует в качестве дополнительного метода стресс-тестирования для комплексной оценки механизмов деградации в совокупности со стандартными протоколами.

1.5 Способы оценки стабильности электрокатализаторов

Устойчивость платиносодержащих катализаторов к деградации определяется по изменению параметров, характеризующих электрохимическое поведение до и после стресс-тестирования (СТ). Чаще всего это ЭХАП и активность в РВК [133].

В публикациях можно встретить параметр относительной стабильности (по ЭХАП или масс-активности), который рассчитывается по отношению значение, полученных после стресс-тестирования к исходным характеристикам [128, 112].

$$\frac{\text{ЭХАП}_{\text{после СТ}}}{\text{ЭХАП}_{\text{исходное}}} \quad [128],$$

Изменение характеристик количественно рассчитывается как степень деградации, которая представляет собой отношение изменения электрохимических характеристик к исходным [112]. Авторы [135] в своем исследовании рассчитывают общую скорость деградации:

$$\text{Общая скорость деградации (мВ/ч)} = \frac{E_{\frac{1}{2}\text{-исходный}} - E_{\frac{1}{2}\text{-после СТ}}}{T},$$

где $E_{\frac{1}{2}}$ – потенциал полуволы,

T – общее время стресс-теста.

В научных публикациях с результатами стресс-тестирования катализаторов редко встречаются данные об оценке состава, структурных и морфологических характеристик после деградации. Изучение таких параметров как изменение среднего размера кристаллитов и наночастиц, изменение особенности их распределения по носителю, определение количества растворенного легирующего компонента в биметаллических катализаторах после СТ является важным этапом для понимания происходящих процессов (Рис. 1.7).

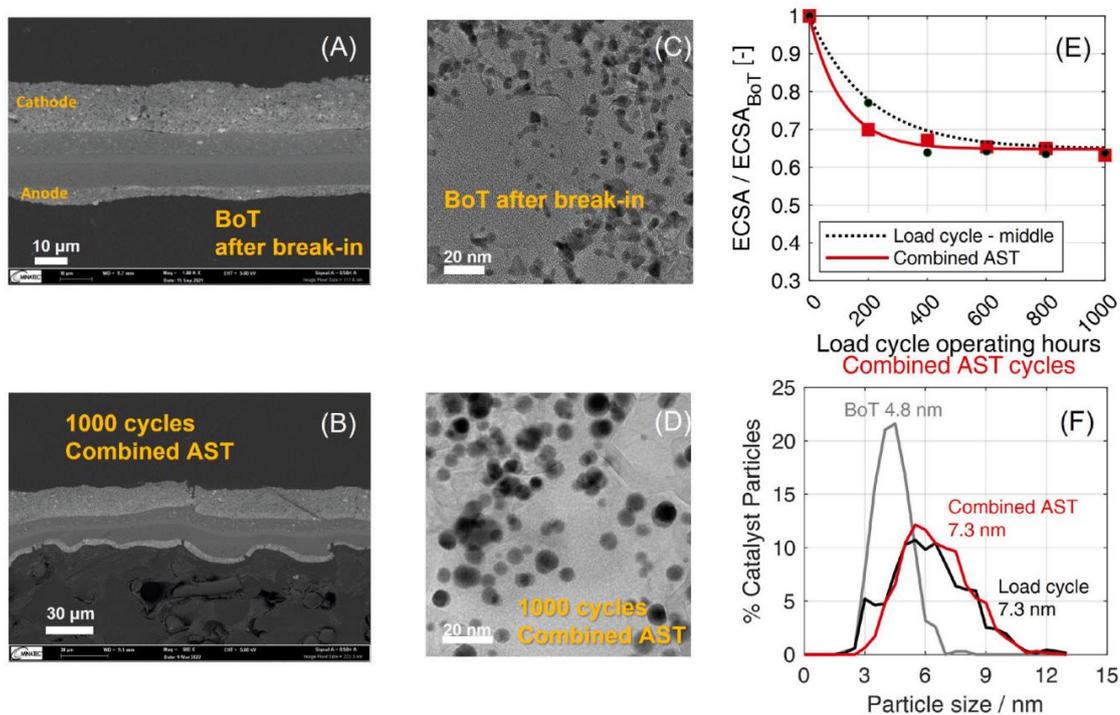


Рисунок 1.7 – Изображения сканирующей электронной микроскопии среза МЭБ после стадии активации (А); СЭМ-изображение среза МЭБ после стресс-тестирования 1000 циклов (В); ПЭМ-изображение каталитического слоя после стадии активации (С); ПЭМ-изображение каталитического слоя после стресс-тестирования 1000 циклов (D); Изменение ЭХАП в процессе стресс-тестирования: сравнение комбинированного протокола стресс-теста в ячейке и в МЭБ (Е). Размерное распределение НЧ Pt в исходном материале (серый), после 1000 циклов комбинированного стресс-теста в ячейке (красный) и после 1000 часов работы в МЭБ (черный) (F). [128]

Применение современного комплексного ПЭМ исследования с возможностью элементного картирования методом элементного картирования после СТ необходимо для анализа деградации катализаторов с целью прогнозирования их поведения в процессе эксплуатации [128].

1.6 Подходы к повышению стабильности платиносодержащих электрокатализаторов

1.6.1 Получение биметаллических катализаторов

Одним из путей повышения стабильности электрокатализаторов является легирование платины различными переходными металлами (Cu, Ni, Co). Наночастицы PtM, нанесенные на углеродный носитель обладают высокой начальной активностью в РВК, объяснение которой подробно описано вышеупомянутыми фундаментальными эффектами в разделе 1.2.2. За счет размерного эффекта биметаллические НЧ при близкой загрузке платины показывают стабильность выше, чем Pt/C.

В зависимости от размера, состава, структуры и морфологии, а также от условий стресс-тестирования, агломерация биметаллических наночастиц может протекать по разным механизмам [28, 136] М. Оэзаслан и соавторы [137] показали, что большое содержание меди в составе НЧ способствует преимущественному образованию частиц со структурой оболочка-ядро размером до 30 нм и пористых частиц со структурой типа «швейцарского сыра» или «губчатая структура» с размером более 30 нм в процессе стресс-тестирования. Подобный эффект наблюдали и Снайдер и соавторы [136] для наночастиц PtNi, в которых наночастицы размером более 13 нм приводят к образованию пористых структур. Селективное растворение биметаллических НЧ в насыщенной кислородом электролите, приводит к образованию структуры ядро-оболочка, которая, как правило, проявляла более высокую электрокаталитическую активность в РВК и характеризуется устойчивостью к агломерации [8].

В различных исследованиях [8, 25, 35, 138] говорится о том, что условия синтеза позволяют контролировать структуру и состав получаемых

биметаллических электрокатализаторов, за счет чего можно повысить их активность в РВК и стабильность. Таким образом получение биметаллических НЧ, с оптимальным составом и структурой и равномерно распределенных по поверхности носителя может помочь достичь превосходной активности в РВК в сочетании с повышенной стабильностью.

1.6.2 Применение азот-допированных углеродных носителей

В ряде работ сообщается, что допирование углерода гетероатомами может приводить к росту стабильности нанесенных платиновых электрокатализаторов РВК в кислых электролитах [139]. Влияние гетероатомов, интеркалируемых в графеновые слои носителя, удобно изучать на графене, экстраполируя затем результат на более крупные и сложно организованные частицы углеродного материала. Так, например, установлено, что допирование графена азотом приводит к увеличению энергии связи наночастиц драгоценных металлов с подложкой [140-142]. Атомные радиусы N (70 пм) и углерода C (77 пм) очень близки. Это означает, что атом N может заменять атом C, и сравнительно легко проникнуть в структуру графенового слоя. Благодаря сильным ковалентным N-C взаимодействиям, структура N-легированного углерода более стабильна [143]. Интеркаляция азота в углерод, как правило, проводится при высоких температурах и может сопровождаться графитизацией углерода [139]. Сама по себе графитизация также может повышать стабильность носителя и нанесенных платиновых катализаторов. В то же время процессы интеркаляции гетероатомов в структуру углерода, сопровождающиеся повышением степени графитизации приводят к снижению площади поверхности носителя, в связи с чем для модификации используются углеродные материалы с изначально высокой площадью поверхности.

Следует отметить, что электрокатализаторы на основе N-допированных углеродных носителей позволяют формировать равномерный каталитический слой при сборке мембранно-электродных блоков (МЭБ) топливных элементов. За счет кулоновского взаимодействия Нафiona и азотсодержащих групп на поверхности катализатора улучшается распределение кислорода и подвод протонов к

наночастицам платины [144]. Исследователи отмечают такие важные характеристики углеродных носителей как соотношение мезо-, микро- и макропор, а также указывают на влияние N-допирования на изменение размера пор [145]. В [146] установлено, что снижение доли микропор в углеродном носителе позволяет снизить сопротивление, связанное с транспортировкой O_2 в процессе работы топливного элемента, тогда как сведение к минимуму объема макропор способствует более равномерному распределению тонкой пленки иономера, обеспечивая лучший перенос протонов. Изменение соотношения пор различных размеров в углеродах марок Vulcan XC-72 [65] и Ketjenblack [64] может быть достигнуто именно за счет N-допирования исходных углеродных носителей при высокой температуре.

Существует много различных работ, связанных с увеличением стабильности электрокатализаторов за счет легирования платины различными d-металлами и получения би- и триметаллических систем с различной микроструктурой. Активно изучается влияние различных носителей в том числе и допированных азотом на стабильность платиновых электрокатализаторов. Комбинация этих двух подходов повышения стабильности электрокатализаторов была предложена и изучена в рамках данного исследования.

Анализ статей, посвященных получению и исследованию катализаторов с высокими функциональными характеристиками [40, 107 - 109], показывает, что авторы акцентируют внимание на достижении либо высокой активности, либо высокой стабильности материалов. Высокие значения площади электрохимически активной поверхности, являющиеся необходимым условием достижения высокой масс активности катализаторов, негативно отражаются на коррозионно-морфологической стабильности материалов. В то же время открытым остается вопрос об «идеальной» микроструктуре электрокатализатора обеспечивающей оптимальное сочетание активности и стабильности материалов. Под микроструктурой НЧ рассматривается размер, состав частиц, особенность распределения компонентов в биметаллических системах, таких как сплав,

«луковичная» структура, а также распределение частиц на поверхности носителя. Получение «идеальных» катализаторов является насущной технологической задачей. В поиске путей их синтеза большое значение приобретает процесс выявления причин, благодаря которым могут (или не могут) существовать стабильные каталитические материалы, обладающие при этом высокой активностью.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Получение углеродных носителей

Модификация носителя, представляющего собой ацетиленовую сажу Ketjenblack-EC600jD (AkzoNobel) азотом в вертикальном U-образном кварцевом реакторе с использованием пиридина в качестве прекурсора была проведена Грибовым Е.Н. и соавторами на базе Новосибирского государственного университета [40]. При комнатной температуре аргон, насыщенный парами ацетонитрила, пропускали через реактор, заполненный углеродным носителем. Условия последующего синтеза были следующими: давление паров пиридина 18 мм рт.ст., температура реактора 840°C, расход газа 0.3 см³/с, продолжительность 120 минут. Модификацию носителя Ketjenblack-EC600jD пироуглеродом проводили в том же реакторе с использованием 5 мол. % этилена в растворе газообразного аргона с температурой реактора 780°C, расходом 0.7 см³/с и продолжительностью процедуры 50 мин, как это подробнее описано в [40] Ранее было показано, что азот на поверхности носителя присутствует в основном в виде пиридиновых и пиррольных форм [40].

N_ПА-800 – коммерческий образец, предоставленный НаноТехЦентр, г. Томбов, представляющий собой углеродный «нанолистья», допированные гетероатомами азота 3% ат. масс.

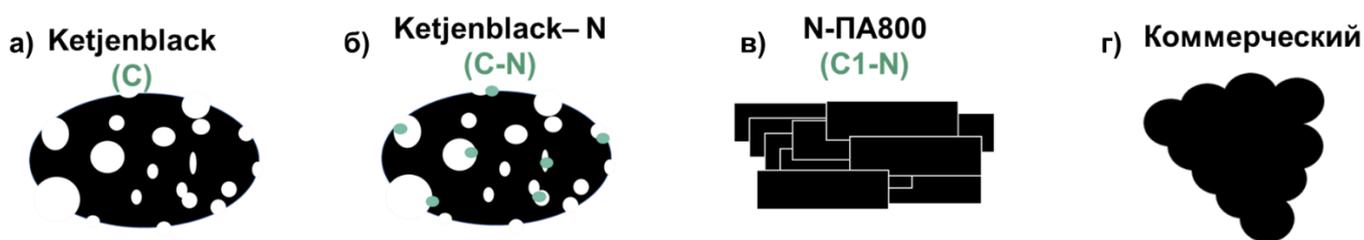


Рисунок 2.1 – Схематическое представление и аббревиатура используемых носителей ацетиленовая сажа Ketjenblack-EC600jD (а); ацетеленовая сажа Ketjenblack-EC600jD допированная гетероатомами азота (б); углеродный «нанолистья», допированные гетероатомами азота (в); коммерческий носитель (г)

2.2 Синтез Pt/C материалов

Навеску углеродного носителя массой 0.15 г помещали в 18 мл этиленгликоля ($C_2H_4(OH)_2$) (Высший сорт, 99.8%, Вектон, ГОСТ 19710–83). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке (ИКА С-MAG HS 7) в течение 15 мин, после чего помещали в гомогенизатор ультразвуковой (SX-SONIC 1200N1935) на 1 мин при амплитуде 50% и мощности 750 Вт. Далее при постоянном перемешивании добавляли расчетное количество раствора платинохлороводородной кислоты (массовая доля Pt 37.85%, Аурат, ТУ 2612-034-00205067-2003) с концентрацией 17.9 мг(Pt)/мл, 5 мин перемешивали и добавляли 0.5 М NaOH (х.ч.) ($n(OH)/n(Pt) = 12$). Смесь переносили в круглодонную колбу объемом 100 мл. При постоянном перемешивании добавляли 1 мл формальдегида (сорт высший, 37.5%, Акватест, ГОСТ 1625-2016). Далее в инертной атмосфере повышали температуру до 80°C и выдержали реакционную смесь при постоянном перемешивании в течение 2 часов. После самопроизвольного охлаждения суспензии в течение 40 минут продукт отфильтровывали, многократно промывая фильтрат порциями изопропилового спирта и бидистиллированной воды. Катализаторы выдерживали 1 час в сушильном шкафу (SNOL 58/350) при 80°C, затем 12 часов в эксикаторе над P_2O_5 (х.ч.).

2.3 Синтез PtCu материалов

2.3.1. Синтез PtCu материалов с градиентной структурой

Метод получения образцов с последовательным восстановлением металлов осуществляли в 4 стадии при температуре 22-24°C (рисунок 2.2).

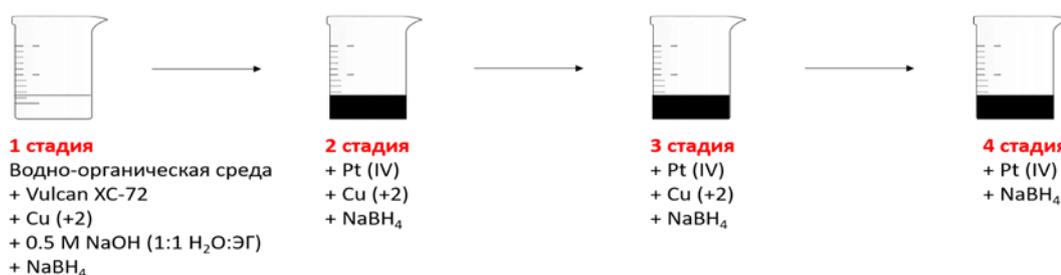


Рисунок 2.2 – Постадийная схема синтеза Pt(Cu)/C материалов [35]

На первой стадии получали наночастицы меди на поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72 (Cabot Corporation) восстановлением ионов Cu^{2+} в щелочной среде (pH 9-10) из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) избытком боргидрида натрия (х.ч.). На второй стадии добавляли в суспензию прекурсор платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (массовая доля Pt 37.85%, Аурат, ТУ 2612-034-00205067-2003) и меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и проводили восстановление боргидридом натрия. На третьей стадии добавляли увеличенное количество прекурсора платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и сниженное количество прекурсора меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) затем проводили восстановление боргидридом натрия до Pt^0 и Cu^0 . На четвертой стадии в суспензию добавляли только прекурсор Pt ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и проводили восстановление боргидридом натрия для формирования платиновой оболочки (Рис. 2.3)

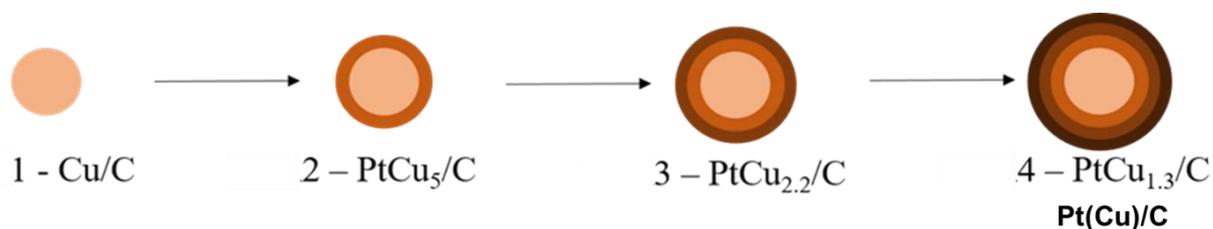


Рисунок 2.3 – Состав и схематическое изображение архитектуры Pt(Cu) наночастиц, формируемых на каждой из 4х стадий последовательного синтеза «градиентного» Pt(Cu)/C катализатора [35]

2.3.2 Синтез PtCu электрокатализаторов со структурой сплав

Синтез платинородных катализаторов со структурой сплав, проводили на углеродных носителях Vulcan XC-72 (Cabot Corporation) и N-допированном KetjenBlack EC DJ-600. Для этого навески носителей диспергировали в 30 мл этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) (Высший сорт, 99.8%, Вектон, ГОСТ 19710–83). Затем добавляли в каждую из суспензий рассчитанное количество прекурсоров платины ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (массовая доля Pt 37.85%, Аурат, ТУ 2612-034-00205067-2003) и меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (х.ч.) с концентрацией 6.74 мг(Pt)/мл и 5.1 мг(Cu)/мл соответственно. Далее pH суспензий повышали до 10 водным раствором 0.5 М NaOH (ЧДА, 98%, Компонент-Реактив, ГОСТ 4328–77) и добавляли восстанавливающий агент - 0.5 М раствор боргидрида натрия NaBH_4 (х.ч.), взятый в четырехкратном избытке. Смесь выдерживали в течение часа при комнатной

температуре и постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Затем продукты отфильтровывали и многократно промывали порциями изопропилового спирта C_3H_8O (осч 11-5 ОП-1, Экос-1, ТУ 2532-064-44493179-01) и бидистиллированной воды. Полученные катализаторы сутки сушили в эксикаторе над P_2O_5 (х.ч.).

2.3.3. Кислотная обработка PtCu электрокатализаторов

Далее полученные образцы подвергли кислотной обработке. Для этого выдержали материалы 1 М растворе HNO_3 (ХЧ, 65%, ВЕКТОН, ГОСТ 4461–77) в течение трех часов при перемешивании и комнатной температуре для получения делегированной структуры за счёт удаления атомов меди и оксида меди с поверхности катализаторов.

В ходе исследования было важно сравнивать характеристики образцов, полученные разработанным способом синтеза, с коммерческими аналогами (Е-ТЕК (Е-ТЕК 20% Pt) и JM (Johnson Matthey, 20% Pt)).

2.4 Методики определения структурных характеристик материалов

2.4.1 Определение массовой доли методом гравиметрии

Метод гравиметрии заключается в определении массовой доли металла по изменению масс до и после опыта. Предварительно керамические тигли прокаливали в муфельной печи (UED-7-10D, Россия) при температуре 800 °С. После полного остывания их взвешивали, фиксируя массу ($m_{\text{тигля}}$) и наполняли навеской катализатора $m_{\text{навески}} \approx 0,02\text{г}$. Затем тигли снова погружали в печь при той же температуре и оставляли на 40 мин. По истечению времени тигли с металлической компонентой остужали до комнатной температуры и фиксировали массу остатка ($m_{\text{ост}}$). Массовую долю вычисляли по формуле (2.1):

$$\omega = \frac{m_{\text{тигля+ост}} - m_{\text{тигля}}}{m_{\text{навески}}} \times 100\% \quad (2.1)$$

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

2.4.2 Определение размера частиц рентгенографическим исследованием

Для определения среднего размера кристаллитов использовался метод рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы Pt/C материалов регистрировали в интервале углов $2\theta = 15^\circ\text{--}75^\circ$ на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Switzerland) с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре. Рентгенограммы для исследуемых образцов записаны в интервале углов $15^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$ методом пошагового сканирования с шагом перемещения детектора 0.02° и временем экспозиции в каждой точке 4 секунды (рисунок 2.4). Расчет $D_{\text{ср}}$ проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера (2.2) [147].

$$D_{\text{ср}} = \frac{k \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2),$$

где λ - длина волны;

$D_{\text{ср}}$ - среднеобъемный размер частиц;

$K = 0,89$ – константа Шеррера;

β – полная ширина на половине высоты;

θ - Брэгговский угол отражения $[hkl]$.

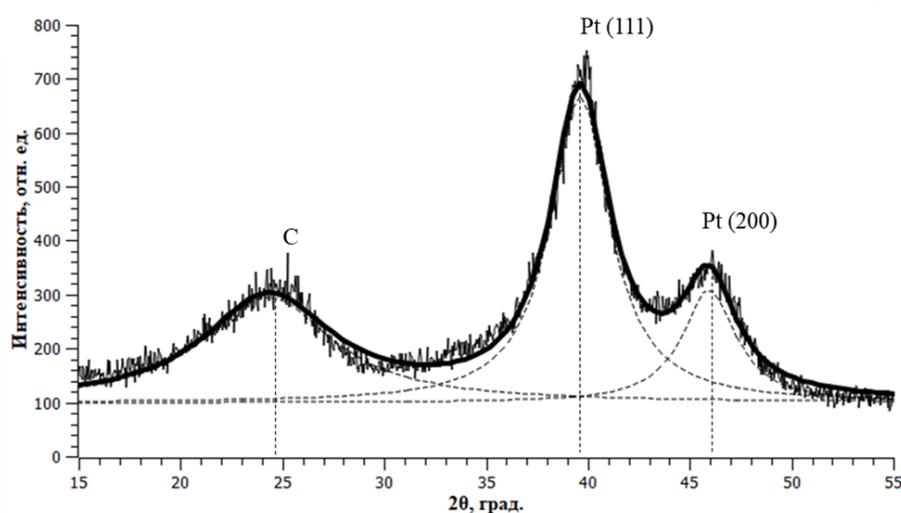


Рисунок 2.4 –Пример фитования рентгеновской дифрактограммы в программе SciDevis

2.4.3 Определение соотношения металлов в биметаллических системах методом рентгенофлуоресцентным анализом

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

2.4.4 Определение элементного состава, химического и электронного состояния атомов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

Все РФЭ спектры получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250 с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения Al Ka – линии с энергией 1486.6 эВ. Минимально разрешаемый интервал энергий, определенный по дублету Ag 3d_{5/2,3/2}, не превышал 0.6 эВ. Обработка спектров проводилась с использованием встроенного ПО Advantage™. В рамках обработки спектров при вычитании фона использовалась форма Smart, РФЭ линии аппроксимировали L/G Mix функциями (30 % Lorencian, 70% Gaussian). Образцы в порошкообразном состоянии наносились на Carbon Tape, прикремлённой на стандартный образец держатель спектрометра. На рисунке 2.5 в качестве примера представлен обзорный спектр образца Pt-C1-N.

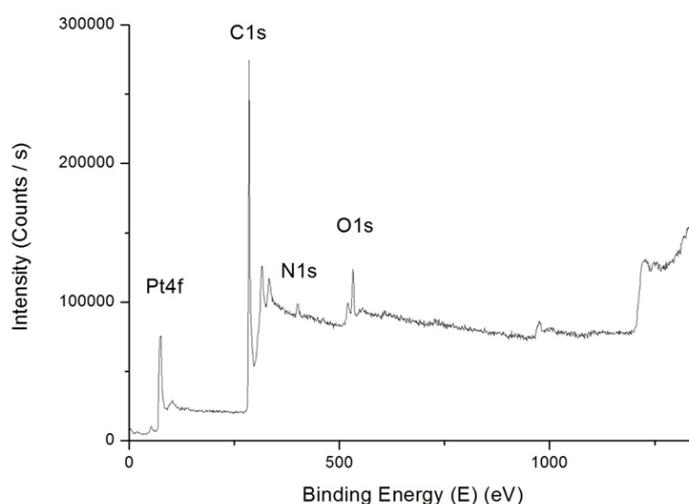


Рисунок 2.5 – Обзорный рентгеновский фотоэлектронный образец Pt-C-N

2.4.5 Определение структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотографии получали с помощью микроскопа JEM-2100 и JEM-F200 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком, после чего наносили полученную суспензию на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, и в течение 20 минут высушивали на воздухе при комнатной температуре. Гистограммы размерного распределения наночастиц платины в катализаторах строили по результатам определения размеров не менее 400 частиц, случайно выбранных на изображениях ПЭМ. Дополнительно проводили элементное картирование локальных участков поверхности материалов для определения расположения атомов Pt, Cu, O и C на полученных картах.

2.5 Методики определения функциональных характеристик

2.5.1 Исследование функциональных характеристик катализаторов электрохимическими методами

Для проведение электрохимических исследований, полученных образцов использовались бипотенциостат Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA), потенциостате VersaSTAT3. Исследование электрохимического поведения катализаторов проводили в стандартной трехэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. Далее все потенциалы в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ). Все измерения проводили в 0.1 М растворе HClO_4 в атмосфере аргона (в.ч. 99.998%, Глююус, ТУ 6-21-12-94). Для насыщения ячейке кислородом использовался концентратор кислорода Армед 7F-1L.

2.5.2 Методика приготовления каталитических чернил

Исследования функциональных характеристик электрокатализаторов проводят на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Для этого приготовленные каталитические чернила наносят на торец ВДЭ для формирования тонкого равномерного слоя. Качество слоя и его толщина оказывают значительное влияние на электрохимические характеристики катализаторов.

Подбор состава чернил, от которого зависит, качество слоя является очень важной составляющей любого исследования. Низкие значения электрохимических характеристик могут быть связаны с транспортными потерями газа, происходящих на макро- и микроуровне каталитических чернил, которые возникают в случае некачественно нанесённого каталитического слоя (Рис. 2.6). Микроструктура и расположение материала в каталитическом слое на торце вращающегося дискового электрода имеют важное значение для обеспечения эффективного массопереноса, хорошей каталитической активности.

В процессе выполнения диссертационного исследования было использовано две методики приготовления каталитических чернил. Методика №1 отличается более высокой загрузкой платины на электроде. В последствии работы методика была улучшена и оптимизирована (Методика №2) для возможности наносить равномерный слой каталитических чернил на торец ВДЭ.

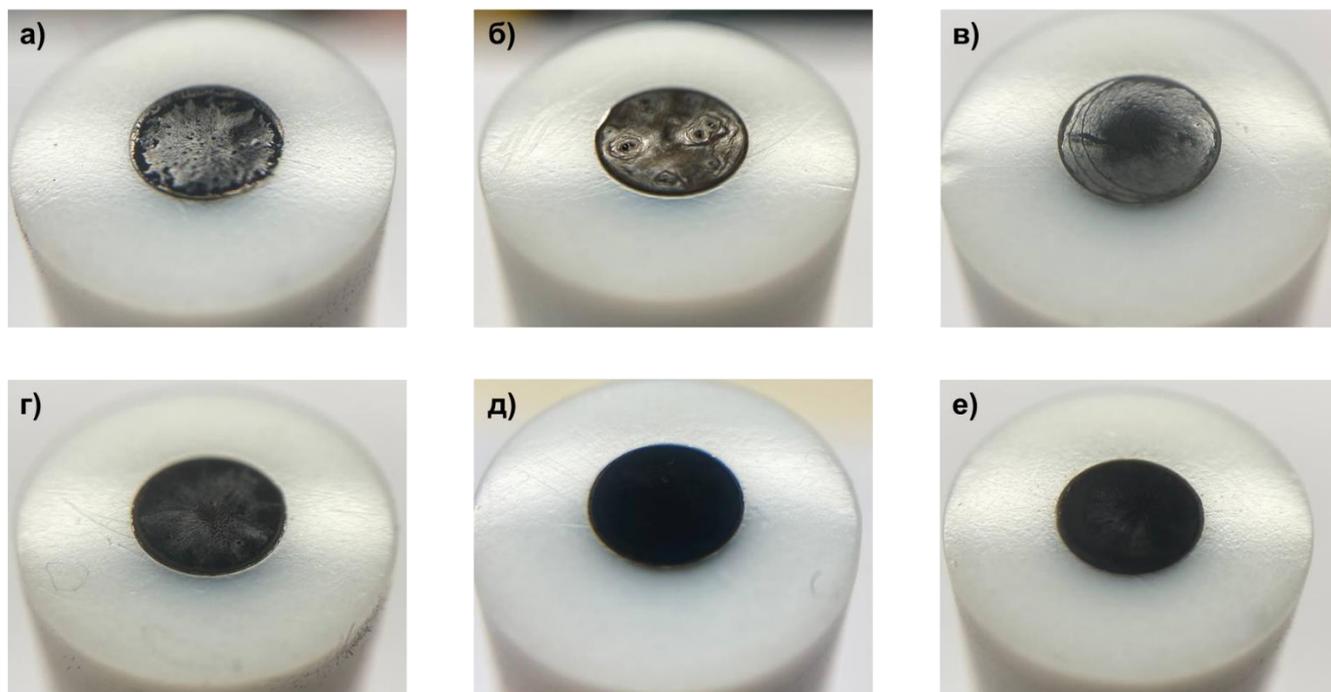


Рисунок 2.6 – Примеры фотографий не качественного (а-в); качественного (г-е) каталитического слоя на торце ВДЭ

Методика №1

Для нанесения слоя катализатора на стеклографитовый электрод готовили «каталитические чернила». Для этого к навеске катализатора (0,0060 г) добавляли 100 мкл водной эмульсии полимера Nafion® 0.5% и 900 мкл изопропилового спирта. Затем в течении 5 минут суспензию подвергали диспергированию в ультразвуковой ванне, после чего 10 минут перемешивали на механической мешалке. Далее, не прекращая перемешивание, отбирали аликвоту «чернил» объемом 6 мкл и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного электрода площадью 0.196 см², контролируя вес капли. Для закрепления слоя катализатора, остающегося на электроде после высыхания капли,

наносили 6 мкл 0.05 % эмульсии Nafion®, после чего электрод вновь высушивали на воздухе в течение 15 минут.

Методик №2

Каталитические чернила использовали для нанесения тонкого слоя катализатора на стеклографитовый электрод. Суспензию катализатора (каталитические чернила) получали, добавляя к навеске 0.0060 г каждого из образцов 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Затем суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 минут при контроле температуры не выше 15⁰С. Перед нанесением суспензии стеклоуглеродный торец вращающегося дискового электрода полировали, затем промывали в изопропиловом спирте. Алликвоту «чернил» объемом 6 мкл отбирали с помощью микродозатора при непрерывном перемешивании и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного электрода площадью 0.196 см², после чего электрод высушивали на воздухе в течение 15 минут при вращении 700 об/мин. Таким образом, исследуемый электрод представлял собой равномерный пористый слой катализатора, закрепленный на торце вращающегося дискового электрода.

При приготовлении суспензии каталитических «чернил» массу образца рассчитывали таким образом, чтобы при последующем нанесении катализатора на электрод масса платины составляла 20 мкг(Pt)/см². Затем добавляли 1% водную эмульсию полимера Nafion®, деионизированную воду и изопропиловый спирт (о.с.ч.).

2.5.3 Методика определения электрохимически активной площади поверхности по адсорбции и десорбции водорода

Перед измерением электрохимически активной площади поверхности катализатора электролит насыщали аргоном в течение 30 минут. Далее проводили стандартизацию электрода, задавая 100 циклов развертки потенциала в диапазоне от 0.03 до 1.26 В (глава 3); 0.03 до 1.2 В (глава 4); 0.03 до 1.0 В (глава 5) со скоростью 200 мВ/с (рисунок 2.7).

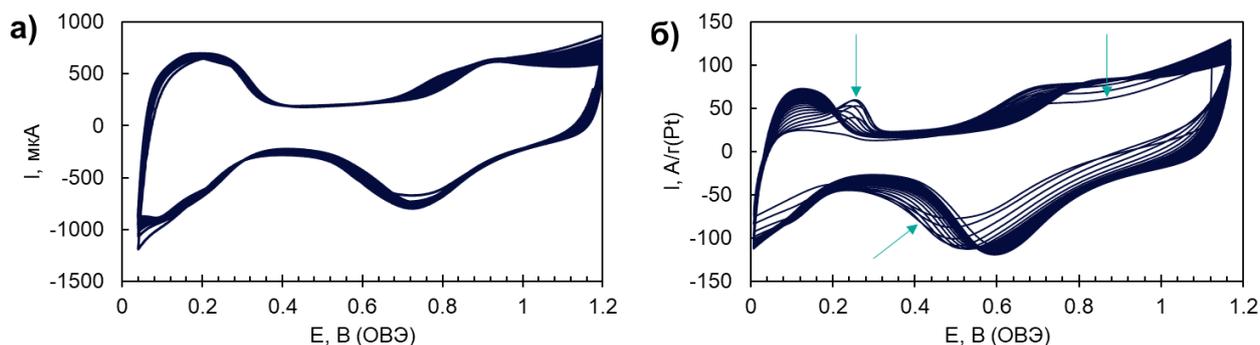


Рисунок 2.7 – Стандартный вид циклических вольтамперограмм стадии подготовки а) Pt/C материал; б) PtCu/C материал (стрелками показаны пики растворения меди)

Для измерения начального значения ЭХАП на неподвижном электроде регистрировали 2 циклических вольтамперограммы со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.04 - 1.20 В (глава 3, 4); 0.03 – 1.00 В (глава 5). Расчет площади электрохимически активной поверхности образцов (ЭХАП₀) проводили по второй циклической вольтамперограмме, рассчитывали по количеству электричества, затраченного на десорбцию Q' и адсорбцию Q'' (рисунок 2.8) водорода по формуле 2.3.

$$\text{ЭХАП} = \frac{(Q' + Q'')}{m_{Pt} \cdot 0,21}, \quad (2.3)$$

где m_{Pt} – масса платины на электроде

0.21 мКл/см² – количество электричества, затраченное на адсорбцию водорода на 1 см².

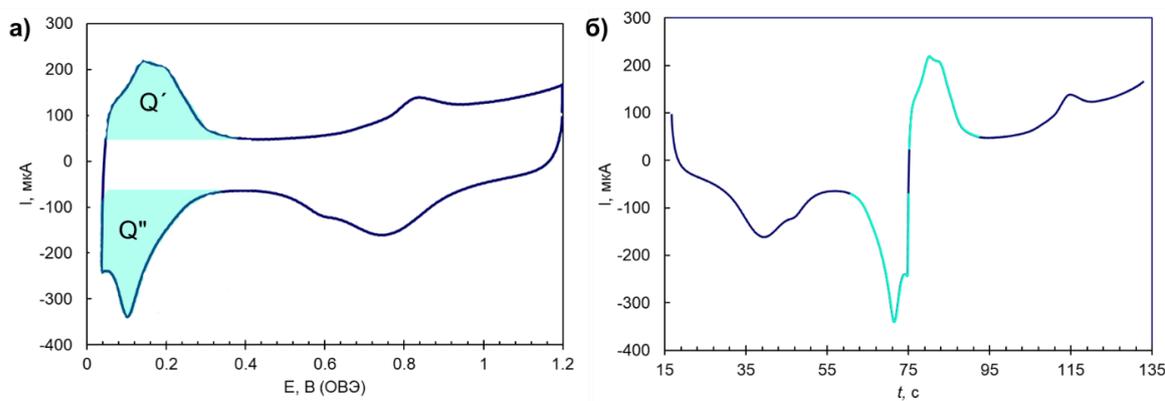


Рисунок 2.8 – Циклические вольтамперограммы, представленные в координатах, а) ток – потенциал; б) ток – время

2.5.4 Методика определения электрохимически активной площади поверхности по хемосорбции СО

При потенциале 0.1 В в течение 20 минут электролит продували оксидом углерода (II), полученным разложением HCOOH в концентрированной H₂SO₄ при повышенной температуре. После продувки электролита СО, газ был заменен на аргон, после чего электролит продувался этим газом в течение 40 минут при том же потенциале. После была проведена регистрация вольтамперной кривой от 0.1 до 1.25 В, а затем регистрация 2-х ЦВА в диапазоне от 1.25 до 0.04 В при скорости сканирования 20 мВ/с. Расчет электрохимически активной площади поверхности платины (ЭХАП_{СО}) вели по согласно формуле (2.4):

$$\text{ЭХАП}_{\text{СО}} = \frac{Q_{\text{СО}}}{420 * m(\text{Pt}) * 1000} \quad (2.4)$$

где, ЭХАП_{СО} – площадь активной поверхности платины (м²/г(Pt)), Q_{СО} – количество электричества, затраченное на окисление монослоя хемосорбированного СО (мкКл), 420 - заряд, необходимый для окисления монослоя СО на 1 см² поверхности платины (мкКл/см²), m(Pt)- загрузка платины на электроде (г). Величину количества электричества, пошедшего на окисление монослоя СО, определяли при регистрации циклических вольтамперограмм, как площадь под пиком на первом участке ЦВА (Рис. 2.9).

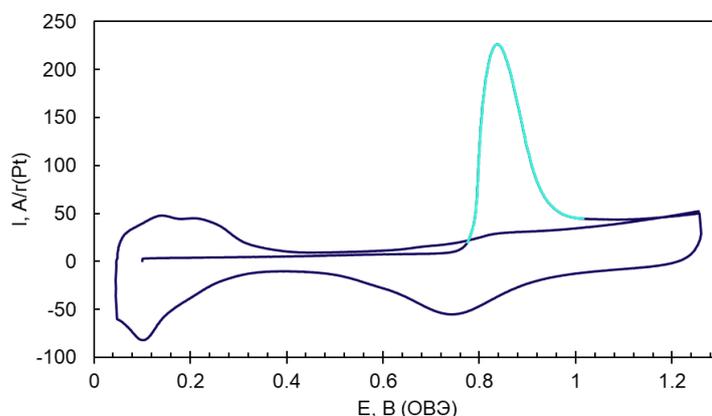


Рисунок 2.9 – Циклическая вольтамперограмма, представленная в координатах ток – потенциал

2.5.5 Методика определения активности в реакции электровосстановления кислорода

При сравнении каталитической активности образцов в РВК, электролит насыщали кислородом в течение 40 минут, после чего снимали кислородные кривые при различных скоростях вращения электрода 400; 900; 1600; 2500 об/мин.

При построении вольтамперограмм с линейно разверткой потенциалов необходим был предварительный пересчет тока и потенциала (Рис. 2.10 а).

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

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

где $I(O_2)$ – ток, регистрируемый в кислородной атмосфере (кислородная кривая);

$I(Ar)$ – ток, регистрируемый в атмосфере аргона (аргоновая кривая);

E – потенциал относительно обратимого водородного электрода;

E_i – измеренный потенциал при выбранном значении тока;

$E_{хсэ}$ – потенциал хлорид серебряного электрода сравнения, равный 0.208 В;

$E_{овэ}$ – потенциал обратимого водородного электрода в 0.1 М хлорной кислоте, равный 0.059 В;

R – сопротивление системы не больше 25 Ом.

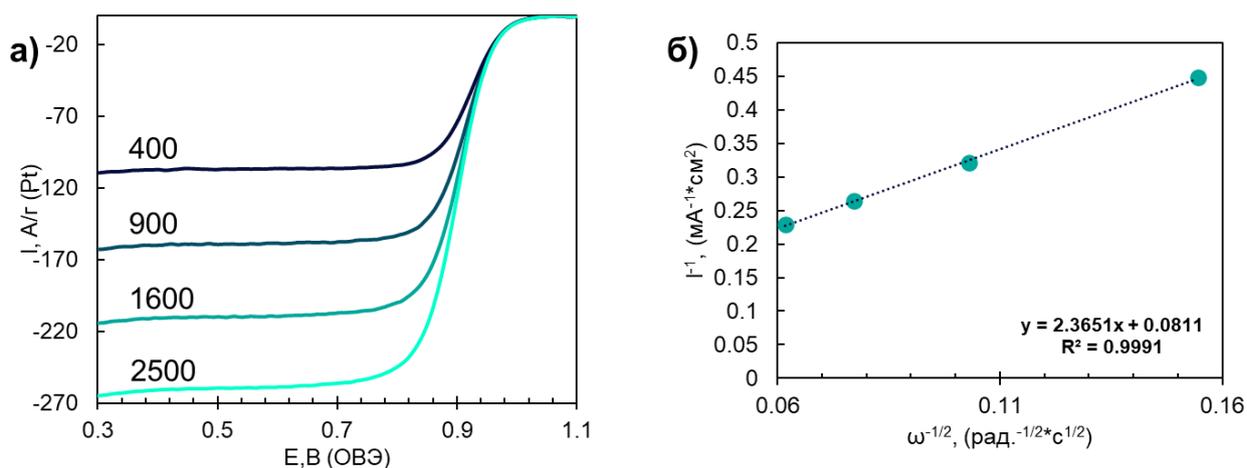


Рисунок 2.10 – Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для Pt/C катализатора в 0.1 М HClO₄ насыщенном O₂, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 400-900-1600-2500 об/мин (а); Зависимость Коутецкого – Левича для Pt/C катализатора (б)

На рисунке 2.10 а представлена серия вольтамперных кривых, с линейной разверткой потенциала, полученных при различных скоростях вращения дискового электрода. На вольтамперограммах можно выделить три характерных участка: область диффузионного контроля (предельного диффузионного тока) $E \leq 0.8$ В; область смешенного контроля $0.8 \leq E \leq 0.95$ В; область кинетического контроля $E \geq 0.95$ В. Используя зависимость Коутецкого – Левича для Pt/C катализаторов, находили значения кинетических параметров, полученных образцов:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B \cdot n \cdot \sqrt{\omega}} \quad (2.7)$$

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

где i – ток на дисковом электроде,

i_k – кинетический ток,

i_d – диффузионный ток,

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.

Измеряя ток при нескольких скоростях вращения дискового электрода, строили зависимость в координатах $1/I_{yd} - \sqrt{\omega}$ (Рис. 2.10 б). При $E = 0.9$ В находили значение кинетического тока, экстраполируя прямую на ось ординат ($\omega = \infty$, $\sqrt{\omega} = 0$, диффузионные затруднения отсутствуют), и по углу наклона прямых находили кинетические параметры материалов.

2.6 Методика определения деградации материалов методом многократного циклирования (стресс-тестирования)

2.6.1 Определение стабильности углеродных носителей методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона.

Перед началом каждого стресс-теста проводили 100 циклов электрохимической предподготовки поверхности материалов на неподвижном

электроде, изменяя потенциал в диапазоне 0.04 - 1.2 В со скоростью 200 мВ/с в атмосфере Ar, при температуре 22 – 23°C. После этого на неподвижном электроде регистрировали 2 циклических вольтамперограммы со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с в том же диапазоне потенциалов.

Для контроля деградации углеродных материалов в кислых растворах они были подвергнуты многократному циклированию потенциала в диапазоне значений 1.4 В - 0,8 В, с выдержкой при каждом значении потенциала, соответственно, 50 с и 10 с [148, 149]. Общая продолжительность стресс-теста составила 36 минут. Измерение количества электричества (Q) прошедшего при высоких (1,4 В) и низких (0,8 В). «Коррозия» носителя рассчитывалась с учетом токов заряд/разряда двойнослойной области по формуле 2.9.

$$Q_{\text{корр.}} = \frac{Q_{1.4} - Q_{0.8}}{Q_{0.8}} \quad (2.9) [148].$$

2.6.2 Определение стабильности методом многократного циклирования в атмосфере аргона.

Стресс-тесты проводили методом ЦВА, периодически измеряя значения ЭХАП, по абсолютным величинам и характеру изменения которых оценивали стабильность катализаторов. Перед началом каждого стресс-теста проводили 100 циклов электрохимической подготовки поверхности материалов на неподвижном электроде, изменяя потенциал в диапазоне 0.04 - 1.2 В со скоростью 200 мВ/с в атмосфере Ar, при температуре 22 – 23°C. После этого на неподвижном электроде регистрировали 2 циклических вольтамперограммы со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с в том же диапазоне потенциалов. Расчет площади электрохимически активной поверхности образцов (ЭХАП⁰) проводили по второй циклической вольтамперограмме. Стабильность катализаторов оценивали методами стресс-тестирования, основанными на многократном вольтамперометрическом циклическом изменении потенциала со скоростью 100 мВ/с (а) в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В и (б) в течение 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В. Измерения проводили в 0.1 М

растворе HClO_4 насыщенном аргоном, при 25°C . При проведении 5000 циклов после каждых 500 циклов (а при проведении 1000 циклов после каждых 100 циклов) регистрировали две ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.02 - 1.2 В. По второй ЦВА проводили расчет ЭХАП так, как это описано ранее. Стабильность (СТ) оценивали по абсолютному и относительному изменению ЭХАП электрокатализатора в ходе и по завершению стресс-теста по формуле 2.10.

$$\text{СТ} = \frac{\text{ЭХАП}^n}{\text{ЭХАП}^0} * 100\% \quad (2.10)$$

где n – число проведенных циклов;

ЭХАП^0 – начальная электрохимически активная площадь поверхности платины.

Степень деградации (СД) электрокатализаторов в стресс-тестировании является обратной величиной стабильности и рассчитывается по формуле 2.11 и 2.12:

$$\text{СД} = 100\% - \text{СТ} \quad (2.11)$$

$$\text{СД} = a + k*n \quad (a \Rightarrow 0), \quad (2.12)$$

где k – скорость деградации

2.6.3 Определение стабильности методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона/кислорода.

Перед началом каждого стресс-теста проводили 100 циклов электрохимической предподготовки поверхности материалов на неподвижном электроде, изменяя потенциал в диапазоне 0.04 – 1.0 В со скоростью 200 мВ/с в атмосфере Ar , при температуре 22 – 23°C . После этого на неподвижном электроде регистрировали 2 циклических вольтамперограммы в диапазоне потенциалов 0.05 – 1.05 В со скоростью развертки потенциала 50 мВ/с при вращении 50 об/мин [112]. Расчет площади электрохимически активной поверхности образцов (ЭХАП^0) проводили по второй циклической вольтамперограмме [38]. Для этого в атмосфере кислорода на неподвижном электроде в диапазоне потенциалов 0.4 – 1.0 В с

выдержкой по 3 секунды на крайних потенциалах регистрировали 10000 циклов и через каждые 1000 циклов измеряли ЭХАП как это подробнее описано в [114].

Устойчивость к деградации материалов оценивали по изменению активности в реакции электровосстановления кислорода по формуле 2.13:

$$CT = \frac{I_{\text{масс}}^{10\,000}}{I_{\text{масс}}^0} * 100\% \quad (2.13),$$

где $I_{\text{масс}}^0$ – начальное значение каталитической активности в РВК;

$I_{\text{масс}}^{10000}$ – значение каталитической активности в РВК после 10000-циклов тестирования.

Степень деградации рассчитывается по формуле 2.11:

Протокол выбранных режимов и условий проведения стресс-теста представлен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 Протоколы исследования Pt/C и PtCu/C катализаторов

Диапазон потенциалов, В (ОВЭ)	Общее количество циклов	Количество циклов между промежуточными ЭХАП	Условия эксперимента
0.6 – 1.0	5000	500	22 – 23 °С, 0.1М HClO ₄ ; атмосфера Ar, многократное циклирование
0.6 – 1.4	500	100	
0.6 – 1.6	500	100	
0.6 – 1.0	1000	100	60 °С, 0.1М HClO ₄ ; атмосфера Ar, многократное циклирование
0.4 – 1.0	10 000	-	22 – 23 °С, 0.1М HClO ₄ ; атмосфера Ar, прямоугольные импульсы
0.4 – 1.0	10 000	-	22 – 23 °С, 0.1М HClO ₄ ; атмосфера O ₂ , прямоугольные импульсы

Для каждого режима стресс-тестирования представлены схемы эксперимента на рисунке 2.11.

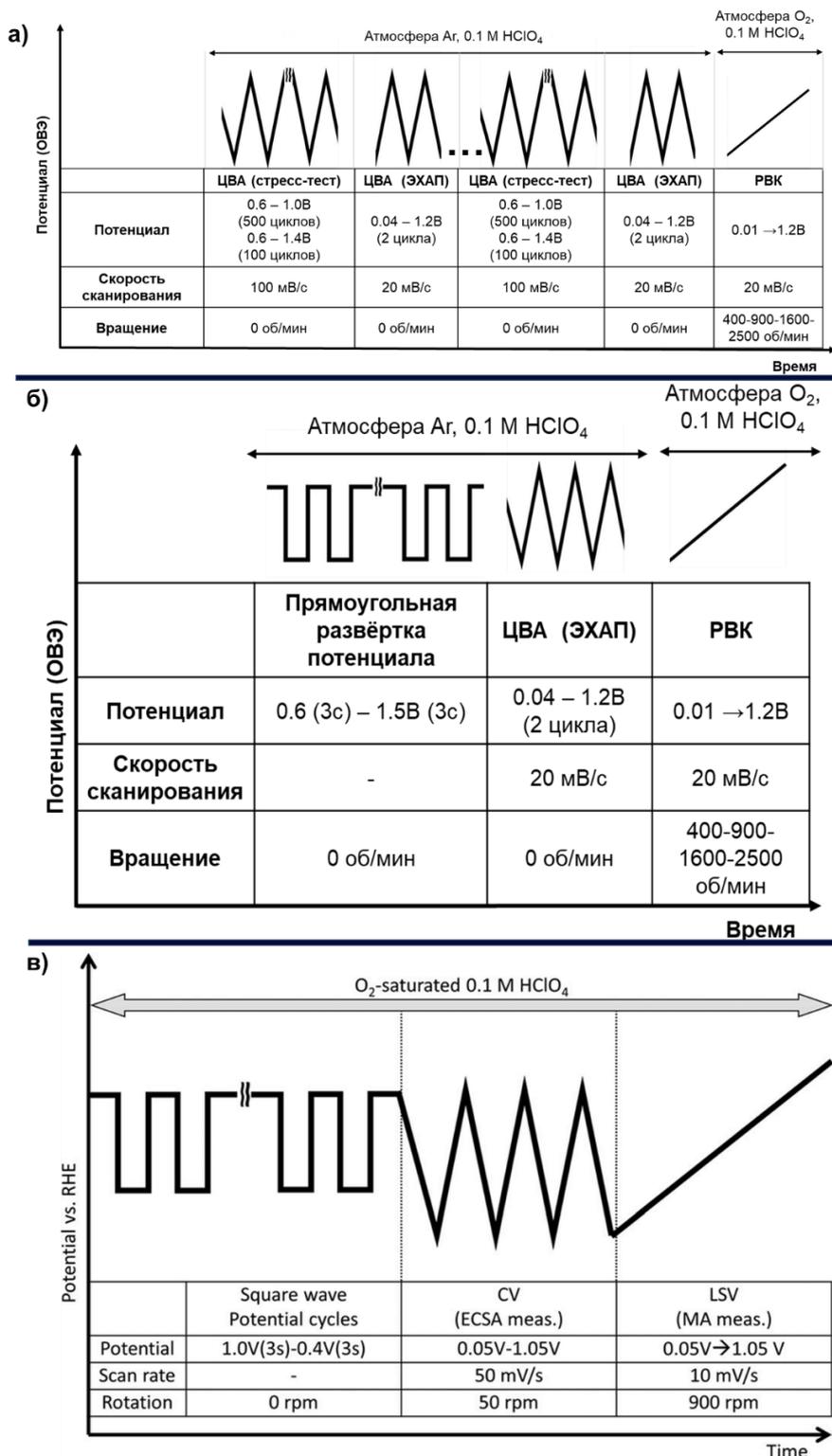


Рисунок 2.11 – Схема проведения эксперимента а) методом многократного циклирования в атмосфере Ar; б) прямоугольные импульсы в атмосфере Ar ; в) прямоугольные импульсы в атмосфере O₂ [127]

3. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ PtCu НАНОЧАСТИЦ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

3.1 Исследование структурных характеристик PtCu/C

Платиномедный материал, полученный одностадийным методом синтеза при одновременном восстановлении прекурсоров, представлял собой электрокатализатор, содержащий наночастицы с микроструктурой «твёрдый раствор» (образец PtCu/C). Многостадийным методом синтеза (См. глава 2 раздел 2.) был получен биметаллический платиномедный электрокатализатор со сложной «луковичная» структурой (образец Pt(Cu)/C) [35]. Для сравнения были взяты коммерческие платиновые катализаторы JM20 (JM) и E-ТЕК20 (E-ТЕК) с массовой долей платины близкой к синтезируемым образцам (Табл. 3.1).

Состав полученных нами образцов оказался близок к расчётному значению: массовая доля металлов в PtCu/C и Pt(Cu)/C образцах составляет 28% и 29% при содержании платины 21% и 20%, соответственно (Табл. 3.1). Результаты рентгенофлуоресцентного анализа подтвердили, что соотношение металлов в образцах близко к расчётному значению 1:1. Небольшое отклонение, наблюдаемое для Pt(Cu)/C, обусловлено потерей доли обогащенных платиной НЧ, образующихся в ходе многостадийного синтеза, в процессе их сорбции на углеродном носителе.

На микрофотографиях платиномедных катализаторов, полученных методом ПЭМ (Рис. 3.1), имеется большое число малых по размеру (2 – 4 нм) наночастиц. В образце Pt(Cu)/C наблюдаются также крупные наночастицы или агрегаты наночастиц, размером 10-15 нм. Учитывая многостадийную методику получения Pt(Cu)/C катализатора, а также наличие в этом материале НЧ, заметно различающихся по размеру (Рис. 3.1a), можно предположить, что часть прекурсоров на каждой последующей стадии синтеза расходуется не только на рост частиц, образовавшихся на предыдущей стадии, но и на формирование новых наночастиц, состав которых определяется содержанием платины и меди в маточном растворе.

Таблица 3.1 Характеристики состава и структуры исследуемых катализаторов

Материал	Состав Металлической компоненты (РФЛА)		$\omega(M)$, %	$\omega(Pt)$, %	Положение максимума (111)	Параметр кристаллической решетки, Å	Состав по Вегарду	Средний диаметр НЧ, нм (ПЭМ)
	Исходный	После стандартизации						
Pt(Cu)/C	PtCu _{1.2}	PtCu _{0.7}	29± 0.4	20± 0.4	41.1	3.806	PtCu _{0.60}	3.9± 0.4
PtCu/C	PtCu _{1.0}	PtCu _{0.5}	28± 0.4	21± 0.4	40.9	3.824	PtCu _{0.46}	3.2 ± 0.3
E-ТЕК	Pt	Pt	20± 0.4	20± 0.4	39.9	3.920	-	2.2 ± 0.2
JM	Pt	Pt	20± 0.4	20± 0.4	39.9	3.920	-	2.5 ± 0.3

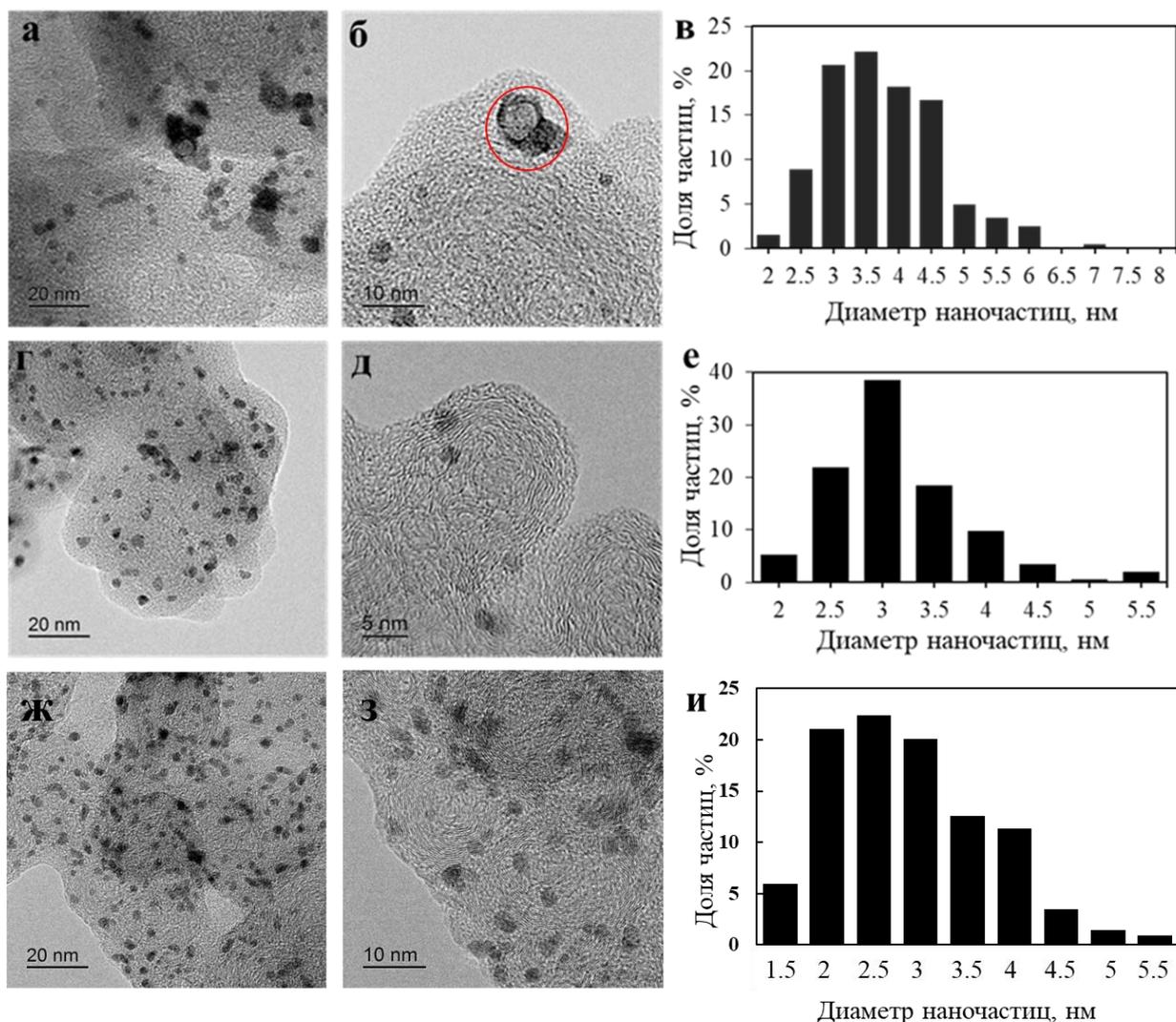


Рисунок 3.1 - Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов Pt(Cu)/C (а-б), PtCu/C (г-д), JM20 (ж-з) и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах

Отметим, что у некоторого количества крупных частиц в образце Pt(Cu)/C отчетливо различима структура «оболочка-ядро» (Рис. 3.1б), однако для НЧ размером 2-3 нм идентификация платиновой оболочки по данным ПЭМ невозможна. Также сложно идентифицировать послойное распределение компонентов в случае формирования наночастиц с градиентной структурой, в которых концентрация платины от ядра к поверхности частиц должна нарастать более равномерно, чем в «классических» НЧ со структурой «оболочка-ядро». Для коммерческих образцов Pt/C средний размер наночастиц по результатам ПЭМ 2.0 - 2.2 нм.

3.2 Исследование электрохимического поведения PtCu/C катализаторов

В процессе электрохимической стандартизации на ЦВА исследуемых платиноуглеродных и биметаллических катализаторов наблюдается рост и последующая стабилизация значений силы тока (Рис. 3.2), что обусловлено развитием и очисткой поверхности катализаторов. Характер изменения вида ЦВА биметаллических катализаторов сходен. Установление стационарных значений тока происходит в течении первых двадцати циклов для всех образцов. Наличие пологих максимумов анодного тока в области потенциала ~ 0.5 В на первых циклах развертки потенциала может быть связано с селективным растворением атомов меди из твердого раствора Pt-Cu (Рис. 3.2 а, б) [150]. Отметим, что часть меди в катализаторах в состоянии «как получено» может содержаться в виде рентгеноаморфных оксидов, нельзя исключать и возможное растворение таких оксидов на стадии стандартизации катализаторов.

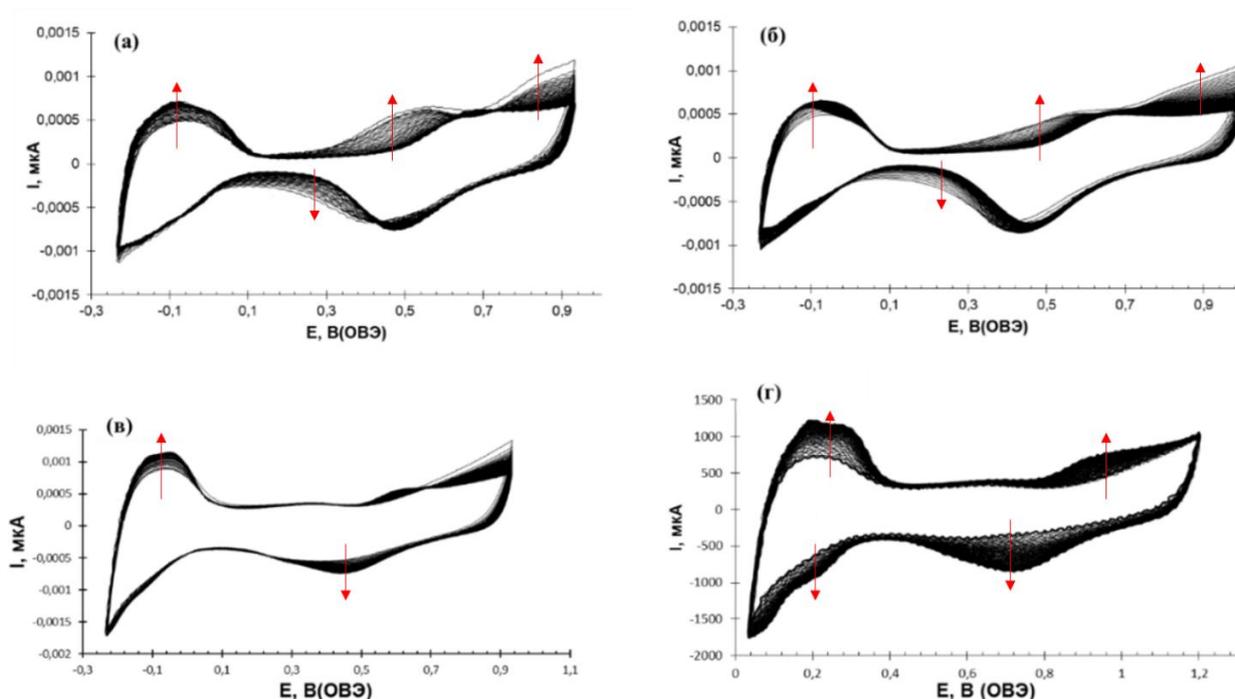


Рисунок 3.2 – Циклические вольтамперограммы металлоуглеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования: Pt(Cu)/C (а); PtCu/C (б); E-ТЕК (в); JM (г). 100 циклов. Скорость развертки потенциала - 200 мВ/с. 0.1М раствор HClO_4 насыщенный Ar

Анализ состава катализаторов после стандартизации показал снижение содержания медного компонента, обусловленное растворением значительной доли меди. В случае материала с «луковичной» структурой изменение происходит от PtCu_{1.2} до PtCu_{0.7}, а для катализатора со структурой сплав с PtCu_{1.0} до PtCu_{0.5} (Табл. 3.1).

Катализатор Pt(Cu)/C характеризуется высоким значением ЭХАП₀, близким к значениям коммерческих Pt/C образцов (Табл. 3.2). При этом образец Pt(Cu)/C содержит наночастицы со средним размером около 4 нм (Рис. 3.1), в то время как размер НЧ платины в коммерческих образцах составляет около 3 нм. Этот факт косвенно подтверждает неоднородность структуры PtCu наночастиц, обусловленную преимущественной локализацией атомов платины в их поверхностных слоях и/или существенным развитием поверхности наночастиц в результате селективного растворения меди. Значение ЭХАП⁰ оказалось наименьшим для образца PtCu/C (Табл. 3.2).

Таблица 3.2 Исходные электрохимические характеристики исследуемых PtCu/C и Pt/C катализаторов

Материал	ЭХАП ⁰ , м ² /г(Pt) (Н _{адс} /дес)	E _{1/2} , В (ОВЭ)	число e	I _{уд} , А/г (Pt)	I _{масс} , А/м ² (Pt)
Pt(Cu)/C	96±10	0.93	3.7	218±22	2.3±0.2
PtCu/C	75±7	0.91	4.1	167±17	2.2±0.2
Е-ТЕК	87±9	0.91	3.9	118±12	1.3±0.1
JM	98±10	0.90	3.9	156±16	1.5±0.2

3.3 Исследование стабильности PtCu/C катализаторов

Изучение стабильности катализаторов первоначально проводили в режиме тестирования 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В. Оба биметаллических электрокатализатора демонстрируют более высокую стабильность, чем коммерческие Pt/C образцы (рисунок 3.3 а), что хорошо согласуется с литературными данными [151]. Мы полагаем, что биметаллические НЧ более прочно закреплены на поверхности углеродного носителя и их склонность к отрыву и агломерации меньше, чем у НЧ Pt [152]. По результатам исследования деградации коммерческих Pt/C материалов в режиме многократного циклирования установлено, что образцы сохраняют около 60% своей ЭХАП (Табл. 3.3, Рис. 3.3б).

Отметим, что в процессе стресс-тестирования платиномедных катализаторов в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В происходит растворение еще некоторого, относительно небольшого количества легирующего компонента (Табл. 3.3). Тем не менее, большая часть доступной для контакта с электролитом меди растворяется на первых 100 циклах стандартизации. Степень деградации всех катализаторов в процессе стресс-теста растет пропорционально числу циклов (Рис. 3.3в), что хорошо описывается уравнением (11) (См. раздел «2.14.2 Определение стабильности методом многократного циклирования в атмосфере аргона»):

При этом значение скорости деградации (константа k в уравнении (11)) растет в ряду Pt(Cu)/C < PtCu/C < JM < E-ТЕК. В итоге минимальное снижение активной поверхности платины по итогам стресс-теста – 18% продемонстрировал образец Pt(Cu)/C, площадь которого изменилась от 96 м²/г(Pt) до 79 м²/г(Pt). Для остальных исследованных образцов изменение ЭХАП составило 25-31% (Рис. 3.3 а, б).

Еще одним способом оценки стабильности в ходе стресс-тестирования является сравнение активности катализаторов в РВК до и после стресс-теста. По результатам исследования активность катализаторов на основе биметаллических наночастиц снижается гораздо меньше, чем у коммерческих Pt/C образцов (Рис. 3.3 г). При этом образец E-ТЕК демонстрирует высокую деградацию активности в РВК, несмотря на сохранение достаточно высокой площади поверхности [152]. Изменение вида потенциодинамической поляризационной кривой после стресс-

тестирования в диффузионной области образца Pt(Cu)/C может быть связано с изменением морфологии слоя катализатора (углеродного носителя) в процессе теста на стабильность (Рис. 3.3 г). Остаточная активность в РВК катализаторов, прошедших стресс-тестирование, уменьшается в ряду Pt(Cu)/C>PtCu/C>>JM>E-ТЕК (врезка на Рис. 3.3 г).

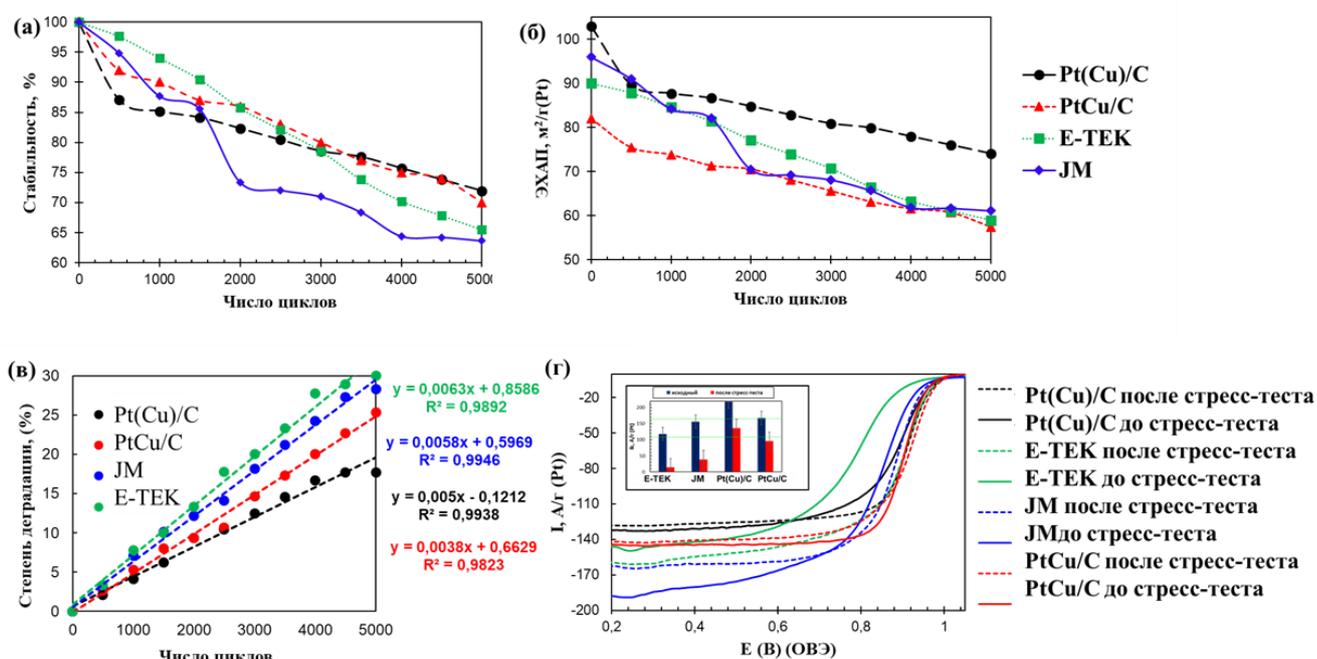


Рисунок 3.3 – Зависимость относительной стабильности ($\frac{\text{ЭХАП}^n}{\text{ЭХАП}^0} * 100\%$, где n – количество циклов) от количества циклов в ходе стресс-теста (а) и ЭХАП (б) от числа циклов. Изменение степени деградации PtCu/C и Pt/C материалов в ходе стресс-тестирования (в). Потенциодинамические поляризационные кривые в РВК для PtCu/C и Pt/C материалов до и после стресс-тестирования (г). Врезка – значения масс-активности катализаторов до и после стресс-тестирования при потенциале 0.9 В. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В (ОВЭ); 5000 циклов; 23°C

Расширение диапазона потенциалов стресс-тестирования до 0.6-1.4 В, как и ожидалось, привело к увеличению скорости деградации катализаторов. ЦВА биметаллических образцов, измеренные до начала и после окончания стресс-тестирования (Рис. 3.4 в, г) характеризуются уширением двойнослойной области (Рис. 3.4 а, б). ЦВА платиноуглеродных катализаторов отображают существенные последствия деградации материалов, проявляющиеся в исчезновении характерных

для платины водородных и кислородных областей (Рис. 3.4 в, г). Различия в поведении между Pt/C и платиномедными образцами усиливаются по сравнению со стресс-тестированием в узком диапазоне потенциалов: после 500 циклов стабильность катализаторов Pt(Cu)/C и PtCu/C составила 82 и 72%, в то время как для JM и E-ТЕК – 20 и около 10% (Рис. 3.5 а). При изменении верхнего потенциала стресс-тестирования до 1.4 В для платиномедных систем сохраняется линейный характер зависимости степени деградации от числа циклов (Рис. 3.5 в), однако скорость деградации, которая характеризуется величиной константы k (См. глава 2, раздел 2.6.2 уравнение 2.12) повышается для платиномедных катализаторов, в 11 и в 5 раз для Pt(Cu)/C и PtCu/C соответственно. Тем не менее, Pt(Cu)/C и в этом режиме проявляет максимальную стабильность, а по увеличению устойчивости к деградации в условиях стресс – тестирования в широком диапазоне потенциалов исследованные катализаторы располагаются в ряд E-ТЕК < JM << PtCu/C < Pt(Cu)/C. Остаточное значение ЭХАП после стресс-теста и относительная стабильность платиномедных катализаторов оказываются в 4 – 8 раз выше, чем у Pt/C (Табл. 3.3, Рис. 3.5 б).

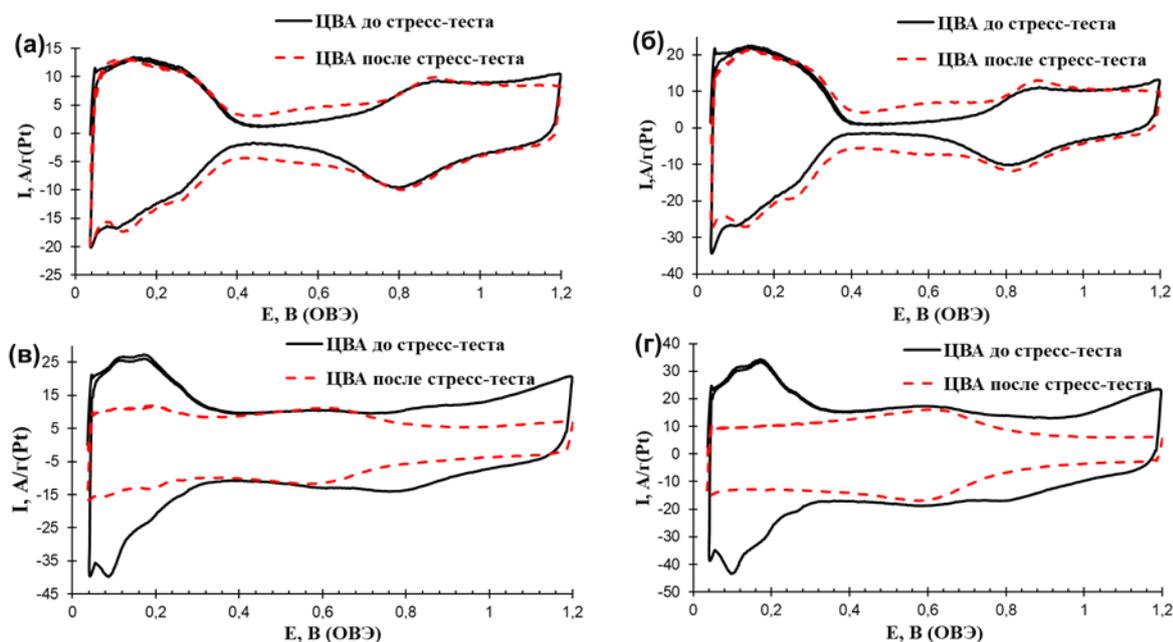


Рисунок 3.4 – Циклические вольтамперограммы PtCu/C и Pt/C электрокатализаторов до и после завершения стресс-теста. а) Pt(Cu)/C (структура оболочка-ядро); б) PtCu/C (сплав); в) Pt/C (JM); г) Pt/C (E-ТЕК). Диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В (ОВЭ), 500 циклов; 0.1М раствор HClO₄ насыщенный Ar

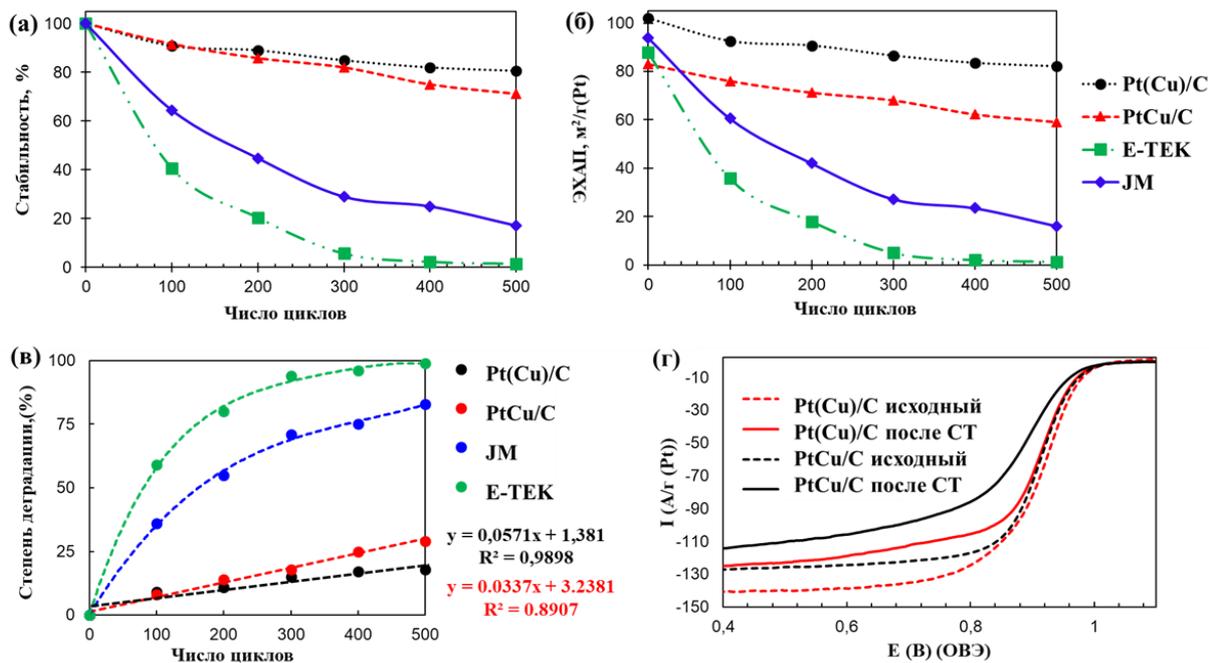


Рисунок 3.5 – Зависимость относительной стабильности ($\frac{\text{ЭХАП}^n}{\text{ЭХАП}^0} * 100\%$, где n – количество циклов) от количества циклов в ходе стресс-теста (а) и ЭХАП (б) от числа циклов. Изменение степени деградации PtCu/C и Pt/C материалов в ходе стресс-тестирования (в). Потенциодинамические поляризационные кривые в РВК для PtCu/C и Pt/C материалов до и после стресс-тестирования (г). Диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В (ОВЭ); 1000 циклов; 23°C; 0.1М раствор HClO₄ насыщенный Ag

Ранее уже было отмечено, что при потенциалах выше 1.0 В платина катализирует процесс окисления углеродного носителя в зоне непосредственного контакта с ним, что облегчает отрыв НЧ. По-видимому, наличие атомов меди на границе раздела наночастица/носитель снижает каталитическую активность металла по отношению к реакции окисления углерода. Кроме того, платиномедные НЧ, имеющие больший размер, чем НЧ платины, прочнее закреплены на поверхности носителя, что улучшает связность с углеродом даже в условиях его прогрессирующей деградации. Селективное растворение меди становится более интенсивным, чем в условиях «мягкого» тестирования, а различие в составе биметаллических катализаторов после стресс-теста почти исчезает (Табл. 3.3).

В литературе встречается описание оценки стабильности электрокатализаторов при изменении потенциала в еще более широком диапазоне значений 0.6 – 1.6 В [153]. Результаты проведенного нами стресс-тестирования биметаллических катализаторов в данных условиях, представлены на рисунке 3.6.

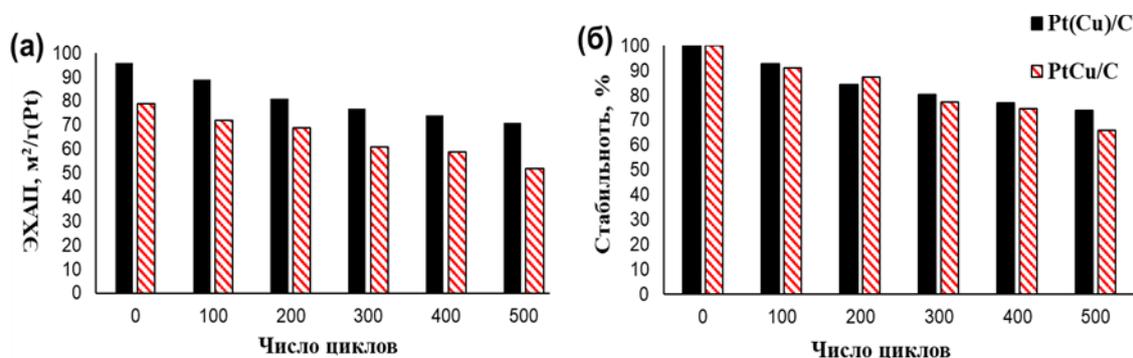


Рисунок 3.6 – Гистограммы изменения ЭХАП от количества циклов (а); изменение относительной стабильности от количества циклов (б) образцов в ходе стресс-теста. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.6 В (ОВЭ) 0.1М раствор HClO₄, насыщенный Ag

Расширение диапазона циклирования (от 0.6 до 1.6 В) привело к некоторому понижению стабильности, но не изменило характер протекающих явлений (Рис. 6). Pt(Cu)/C катализатор продемонстрировал несколько более высокую стабильность, нежели PtCu/C (Рис. 6, Табл. 3). Отметим, что результаты, полученные нами в таком режиме тестирования, хорошо коррелируют с данными [133], согласно которым относительная стабильность PtCu/C катализаторов составила 65-75% после 500 циклов вольтамперометрического стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.6 В.

Известно, что в процессе функционирования низкотемпературного топливного элемента с протонообменной мембраной рабочая температура достигает 60-80°C. Нами было изучено поведение катализаторов в условиях стресс-тестирования при повышенной температуре. Для этого при 60°C проводили 1000 циклов развертки потенциала в диапазоне 0.6 – 1.0 В (Табл. 3.3, Рис. 3.7). Отметим, что в ходе стресс-теста оба образца после первых 200 циклов показывали увеличение ЭХАП. Наблюдаемое явление связано с особенностями реорганизации

поверхности наночастиц, сопровождающими ускоренное растворение меди и обуславливающими увеличение площади поверхности платины, доступной для адсорбции/десорбции атомарного водорода. Значение ЭХАП Pt(Cu)/C материала за 400 циклов практически не изменилось (Рис. 3.7 а), а за 1000 циклов уменьшалось незначительно.

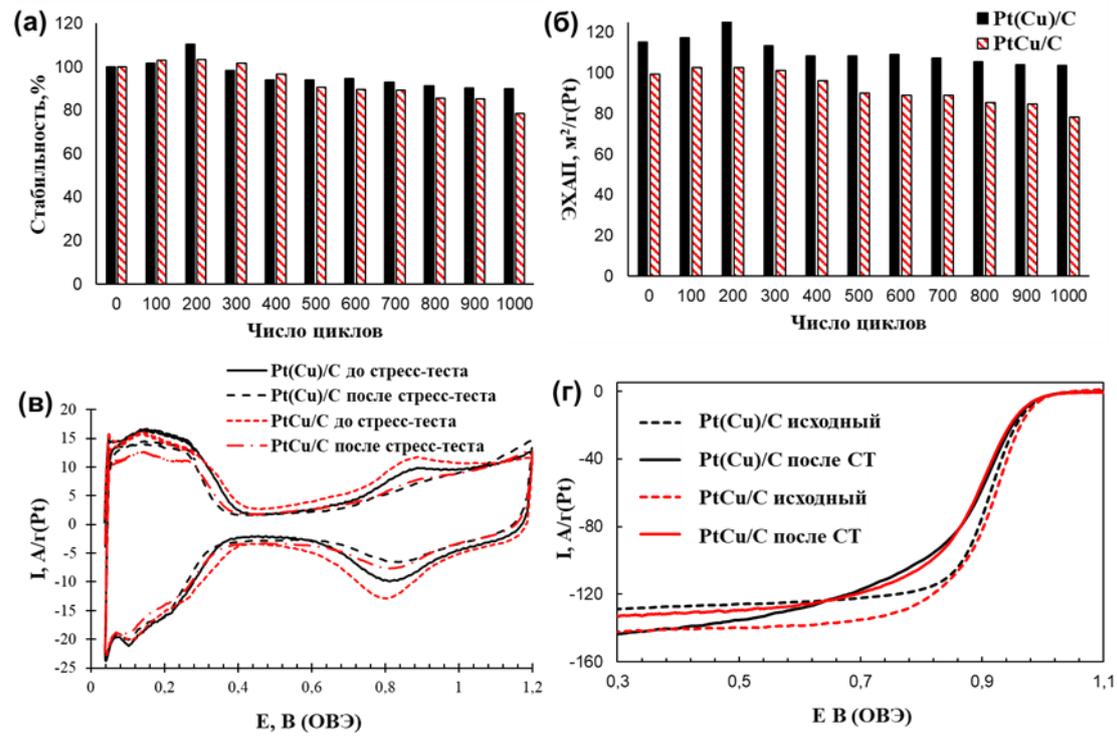


Рисунок 3.7 – Изменение относительной стабильности (а) и ЭХАП (б) образцов в ходе стресс-теста. платиномедных катализаторов в ходе стресс-теста при 60°C. Циклические вольтамперограммы Pt(Cu)/C и PtCu/C катализаторов до и после проведения стресс-теста (в). Потенциодинамические поляризационные кривые в РВК для PtCu/C материалов до и после стресс-тестирования (г). Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В (ОВЭ). 0.1М раствор HClO₄

Для PtCu/C материала после 300 циклов стресс-тестирования наблюдается монотонное снижение значений ЭХАП. Отметим, что в условиях тестирования при повышенной температуре на ЦВА образцов наблюдается существенное снижение значений токов в кислородной области (Рис. 3.7 в). При этом двойнослойная область ЦВА оставалась практически неизменной (Рис. 3.7), что может быть косвенным подтверждением стабильности углеродного носителя в данных

условиях измерений. Температура оказалась фактором, наиболее существенно влияющим на интенсивность селективного растворения меди из наночастиц: составы Pt(Cu)/C и PtCu/C электрокатализаторов после стресс-тестирования соответствуют формулам PtCu_{0.4} и PtCu_{0.3}, соответственно.

Таблица 3.3 Сводная таблица результатов стресс-тестирования PtCu/C и Pt/C материалов

Материал	Стабильность, %	E _{1/2} , В (ОВЭ)	I _{масс} , А/м ² (Pt)	Состав после стресс- тестирования
После стресс-тестирование 0.6-1.0 В (5000 циклов), 23°С				
Pt(Cu)/C	82	0.90	1.9±0.2	PtCu _{0.6}
PtCu/C	70	0.89	1.3±0.1	PtCu _{0.4}
Е-ТЕК	68	0.80	1.2±0.1	Pt
JM	64	0.86	1.5±0.2	Pt
После стресс-тестирование 0.6-1.4 В (500 циклов), 23°С				
Pt(Cu)/C	79	0.92	2.1	PtCu _{0.5}
PtCu/C	79	0.89	1.2±0.1	PtCu _{0.3}
Е-ТЕК	>10	-	-	Pt
JM	15	-	-	Pt
После стресс-тестирование 0.6-1.0 В (1000 циклов), 60°С				
Pt(Cu)/C	96	0.92	2.4±0.2	PtCu _{0.4}
PtCu/C	83	0.91	2.3±0.2	PtCu _{0.3}

Селективное растворение меди в процессе функционирования биметаллического катализатора создаст предсказуемые проблемы, связанные с отравлением полимерного компонента мембранно-электродных блоков катионами металла и снижением его протонной проводимости. Мы полагаем, что удаление из катализаторов «слабо связанной» меди может быть проведено не только электрохимически, но и посредством предварительной обработки в кислотах. Именно постобработанные материалы с пониженным содержанием меди и высокоразвитой поверхностью платины представляют наибольший интерес в качестве перспективных каталитических систем для НТЭ [152].

4. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

4.1 Исследование состава и структуры электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей

Для определения влияния морфологии носителя на характеристики платиносодержащих электрокатализаторов был использован ряд различных углеродных материалов (Табл. 4.1). Важными параметрами, характеризующими углеродные носители, являются их площадь поверхности и средний диаметр пор (Табл. 4.1). Как было указано ранее, высокотемпературное допирование углеродного носителя атомами азота сопровождается уменьшением площади его поверхности. Для носителя Ketjenblack EC600jD после его допирования наблюдается снижение S от 1400 до 250 м²/г (Табл. 4.1).

Таблица 4.1. Некоторые структурные характеристики углеродных носителей

Название носителя	Марка углеродного носителя	Тип углеродного носителя	$S_{\text{пов.}}(\text{C})$, м ² /г	Производитель	Положение максимума на РФА, 2Θ , град.
C1	Ketjenblack EC600jD	ацетиленовая сажа	1400 [64]	Akzo Nobel	24.0
C1-N	Ketjenblack EC600jD-N	N-легированная ацетиленовая сажа	200-250 [40]	[40]	25.3
C2-N	N_ПА-800	N-легированный графен	270	НаноТех Центр	26.1

По рентгенограммам углеродных носителей видно, что допирование углерода азотом приводит к смещению положения характерного для углерода максимума на дифрактограмме в сторону больших углов (Рис. 4.1 а). Значение 2θ «углеродного» максимума растет в ряду C1 < C1-N < C2-N от 24.2 до 25.2 градусов (Рис. 4.1 а).

На основе выбранных носителей методом жидкофазного синтеза в водно-органической среде были получены Pt/C и PtCu/C электрокатализаторы (См. главу 2). Массовая доля платины ($\omega(\text{Pt})\%$) в полученных образцах составила от 20% до 23% (Табл. 4.2), что близко к теоретически рассчитанному значению (См. глава 2 раздел 2.2). При этом катализаторы Pt/C1-N и Pt/C2-N на основе частиц Ketjenblack-N и N-легированного графена, содержат большую долю металлической компоненты [154-156], чем Pt/C1, что может быть обусловлено более сильным электронным взаимодействием активных центров носителя с НЧ.

В ряде работ [64, 65] доказано, что наличие атомов азота, внедренного в структуру углеродного носителя, улучшает адгезию наночастиц платины к его поверхности.

Таблица 4.2. Состав и структурные характеристики Pt/C электрокатализаторов

Название материалов	Маркировка углеродного носителя	$\omega_{\text{теор}}$ (Pt), %	$\omega_{\text{практ.}}$ (Pt), %	Положение максимума 2θ , град.	Средний размер кристаллитов, нм (РФА)	Средний размер НЧ, нм (ПЭМ)
JM20	-	-	20±0.4	39.9	2.4±0.2	3.0±0.3
Pt/C1	C1	23±0.4	20±0.4	39.9	Менее 1.0	1.6±0.2
Pt/C1-N	C1-N	23±0.4	22±0.4	39.1	1.3±0.1	2.0±0.2
Pt/C2-N	C2-N	23±0.4	23±0.4	39.3	Менее 1.0	1.8±0.2
PtCu/C1-N	C1-N	20±0.4	20±0.4	40.8	2.9±0.1	3.6±0.2

Рентгенограммы катализаторов имеют вид, типичный для Pt/C материалов (Рис. 4.1 б). Уширение характерных отражений платины, особенно сильно выраженное для образцов Pt/C1 и Pt/C2-N, обусловлено малым размером кристаллитов платины. Для платиноуглеродных катализаторов, полученных на основе N-допированных носителей, наблюдается сдвиг максимума грани платины (111) в сторону меньших значений 2θ (Табл. 4.2). Смещение максимума отражения в сторону меньших значений углов 2θ может быть обусловлено как взаимодействием НЧ платины с атомами азота, так и являться результатом

уширения отражений платины и особенностью фитования широких пиков. Такой эффект противоположен ранее установленному влиянию уменьшения размера НЧ платины на величину параметра кристаллической решетки [157].

Для образца PtCu/C1-N наблюдается смещение максимумов пиков (111) и (200) в область больших углов 2 тета, что связано с легированием НЧ атомами меди и, как следствие, уменьшением межатомного расстояния в кристаллической решетке. По результатам РФЛА состав PtCu в этом материале - PtCu_{0.24}.

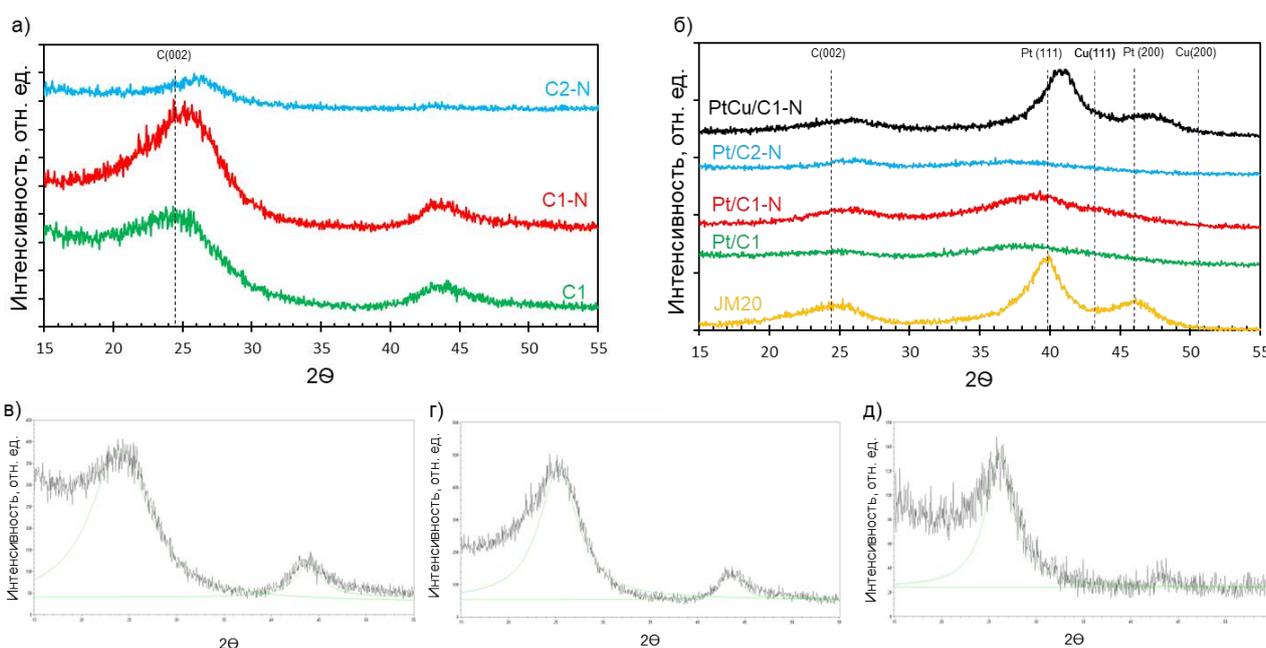


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы: а) углеродных носителей; б) Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов. Пример фитования рентгеновских дифрактограмм для образцов в) C1, г) C1-N, д) C2-N

Все полученные Pt/C материалы характеризуются малым размером кристаллитов платины менее 1.5 нм (Табл. 4.2). На ПЭМ изображениях платиноуглеродных катализаторов наблюдаются определенные особенности в характере распределения наночастиц платины, по-видимому, обусловленные спецификой структуры носителей (Рис. 4.2). Для материала Pt/C1 наблюдается неравномерность распределения наночастиц на поверхности и в порах носителя, а также наличие участков, мало заполненных частицами (Рис. 4.2а, Рис. 4.1а-в). Для материала Pt/C1-N на основе допированного азотом носителя C1-N характерно

более равномерное распределение наночастиц платины (Рис. 4.2 б, Рис. 4.3 ж-з). При этом значительная доля наночастиц Pt локализована на краевых участках носителя C1-N, образуя круговые траектории пространственного распределения (Рис. 4.2 б, Рис. 4.3 ж-и). Согласно [158] это может свидетельствовать о наличии мезопор, края которых являются местами, термодинамически предпочтительными для сорбции наночастиц платины. Также в работе Харцер Г.С. и соавторов [159] показано, что на N-допированном носителе марки Ketjenblack наночастицы платины, осажденные в ходе жидкофазного синтеза, распределяются преимущественно на поверхности мезо- и макропор, а не в микропорах, что впоследствии делает их доступными для реагентов в токообразующих реакциях. Полученные нами данные согласуются с [158, 159].

Отметим, что катализатор Pt/C2-N существенно отличается по своей микроструктуре от остальных образцов (Рис. 4.2 в, Рис. 4.3 к-м), что обусловлено спецификой микроструктуры носителя C2-N. На ПЭМ-фотографиях образца PtC2-N частицы носителя представляют собой нанолисты с отсутствием различных мезопор на поверхности (Рис. 4.2 в, Рис. 4.3 к-м). Следует отметить высокую равномерность распределения наночастиц Pt на поверхности этого носителя (Рис. 4.2 в, Рис. 4.3 к-м). Для сравнения приведена ПЭМ фотография PtCu материала, осажденного на стандартный не модифицированный углеродный носитель (рис. 4.2 е), на которой видно образование большого количества агломератов и неравномерное распределение НЧ по поверхности углеродной подложки. Средний размер НЧ, определенный по результатам ПЭМ, превышает средний размер кристаллитов (РФА) (Табл. 4.2). Это обусловлено тем, что одна частица может состоять из нескольких кристаллитов.

Средний размер наночастиц платины, рассчитанный по данным ПЭМ (Рис. 4.3), растет в ряду $Pt/C1 < Pt/C2-N \leq Pt/C1-N < JM20 < PtCu/C1-N$ от 1.6 до 3.6 нм (Табл. 4.2).

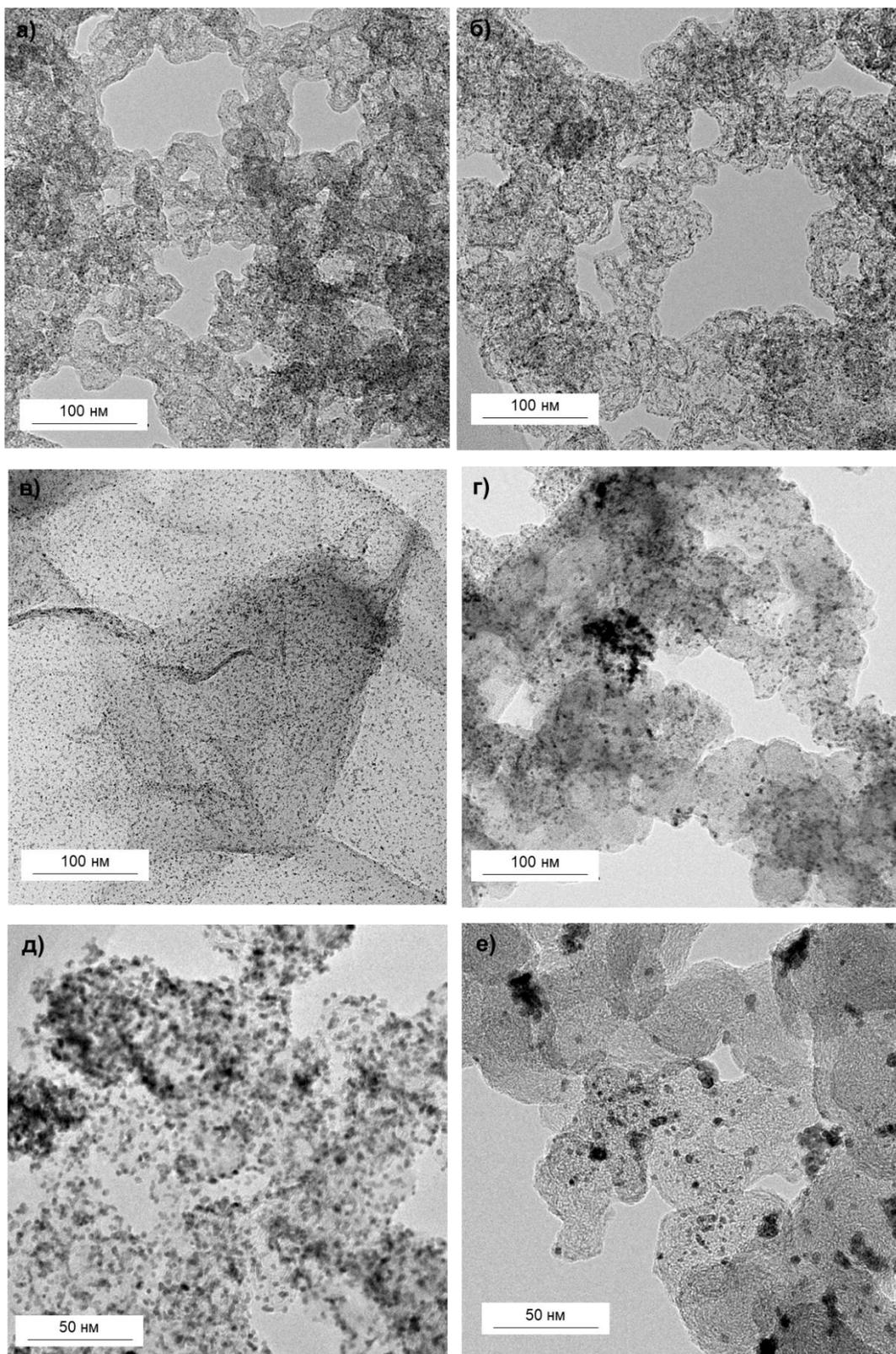


Рисунок 4.2 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов Pt/C1 (а), Pt/C1-N (б), Pt/C2-N (в), JM20 (г), PtCu/C1-N (д), PtCu/C (е)

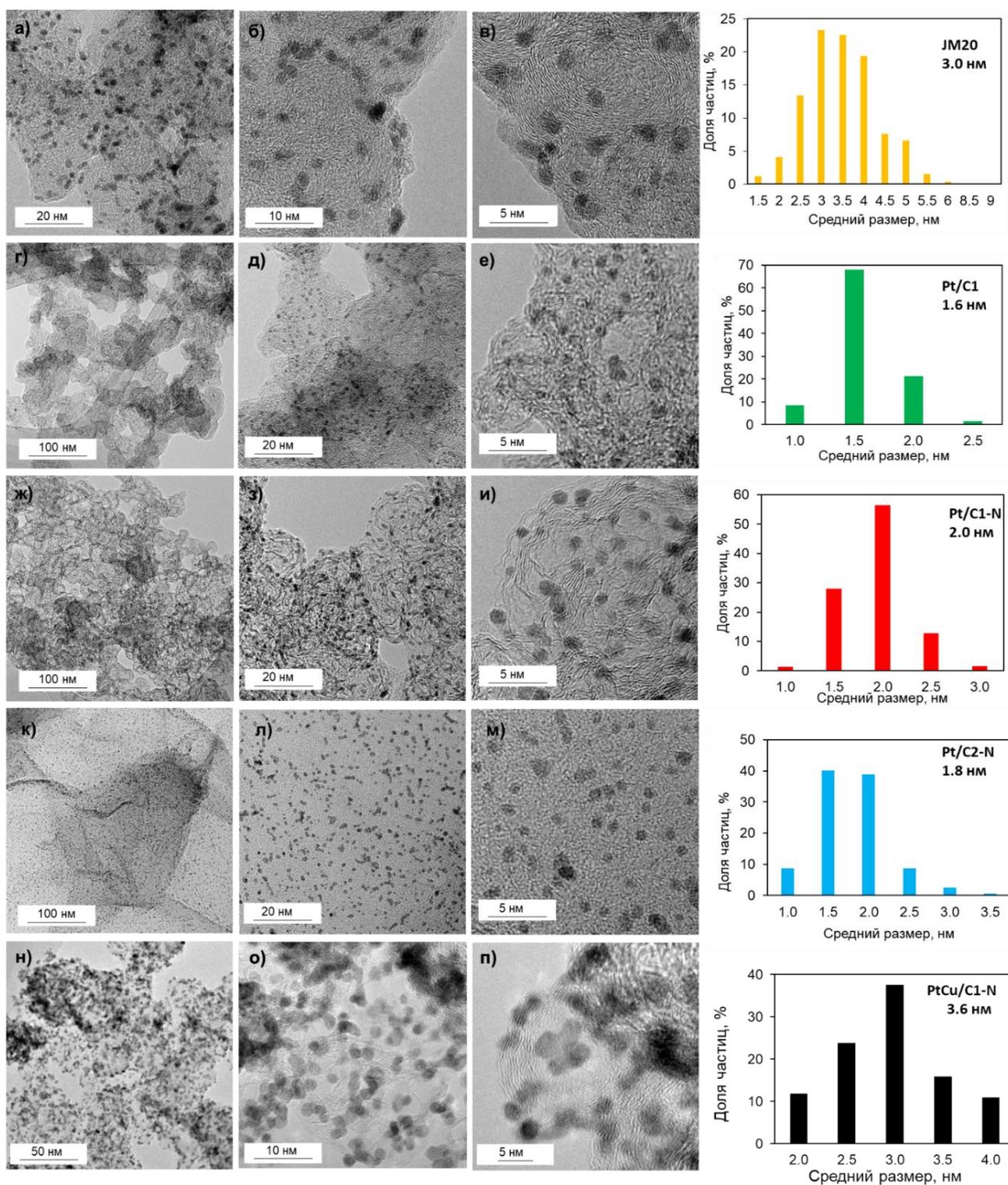


Рисунок 4.3 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов JM20 (а-в), Pt/C1 (г-е), Pt/C1-N (ж-и), Pt/C2-N (к-м), PtCu/C1-N (н-п) и гистограммы распределения среднего размера наночастиц соответствующих материалах

Все полученные катализаторы содержат наночастицы платины меньшего размера, чем коммерческий платиноуглеродный образец сравнения JM20 и биметаллический катализатор (Табл. 4.1). Отметим, что значение среднего размера наночастиц Pt в коммерческом образце, рассчитанное на основе полученных фотографий ПЭМ, хорошо согласуется с литературными данными [160].

На рисунке 4.4 отображены результаты элементного картирования участков поверхности биметаллического материала, которые подтверждают совпадение мест локализации атомов меди и платины в образце (Рис. 4.4 а-в). Это означает, что наночастицы, действительно, являются двухкомпонентными. Сканирование состава отдельной PtCu наночастицы в линию также подтвердило наличие платины и меди в ее составе (Рис. 4.4 г, д).

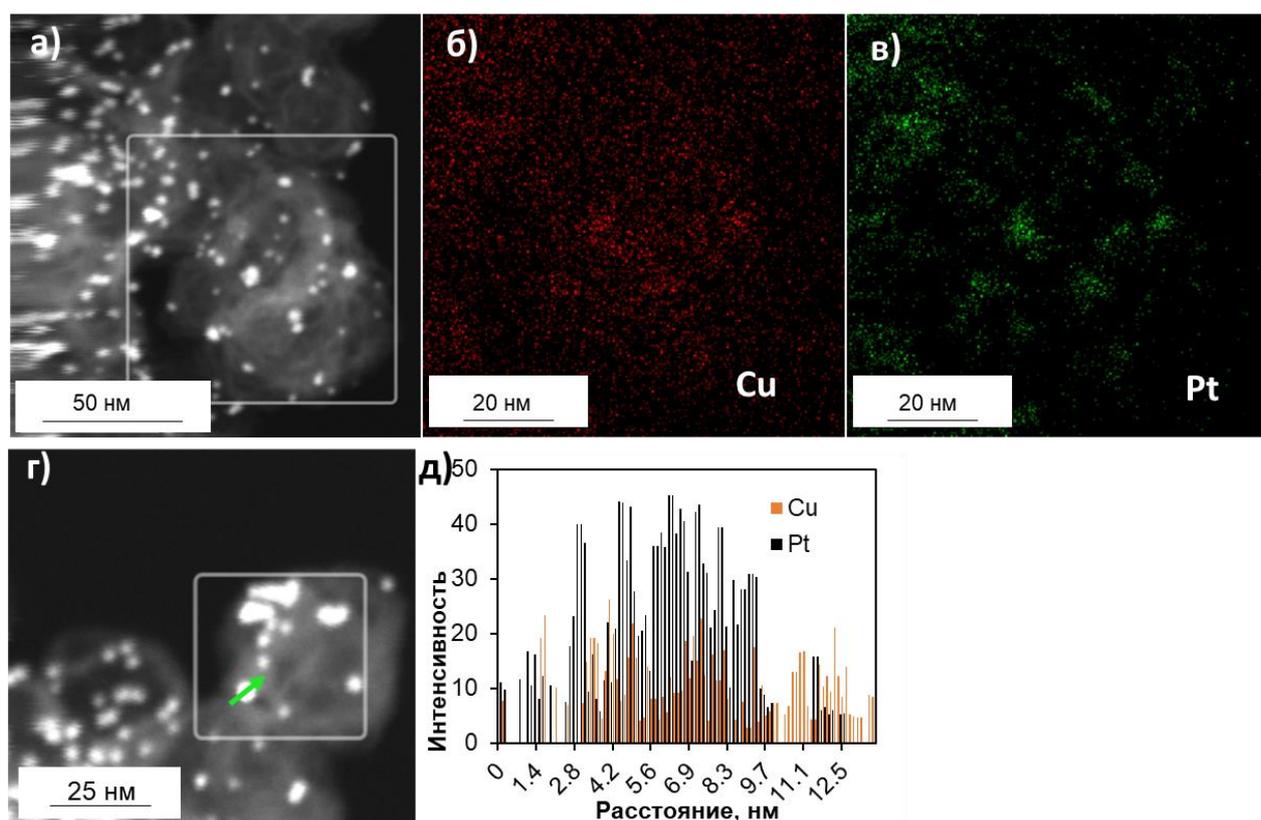


Рисунок 4.4. – Изображения просвечивающей растровой электронной микроскопии участков биметаллического катализатора (а, в). Элементное картирование участков поверхности (а, б). Зеленой стрелкой показано направление сканирования наночастиц в линию (г). Гистограмма сканирования наночастиц в линию образцов (д).

Исходные носители C1 и C1-N, а также синтезированные на их основе платиносодержащие катализаторы Pt/C1 и Pt/C1-N, дополнительно были изучены методом низкотемпературной адсорбции азота (Табл. 4.3, Рис. 4.5). Форма изотерм всех образцов может быть отнесена к типу IV, согласно уведомлению IUPAC [161]. Это указывает на присутствие преимущественно мезопор в носителе. Монослойное покрытие полностью формируется при низком относительном давлении около 0.01, а многослойная адсорбция начинается при более высоком относительном давлении (Рис. 4.5 а, б). [162]. Петля гистерезиса может быть связана с капиллярной конденсацией азота в мезопорах или пространствах БЭТ между частицами. Форма петли гистерезиса может быть присвоена типу H1 в уведомлении IUPAC. [163]. Его часто связывают с пористыми материалами, состоящими из четко выраженных цилиндрических поровых каналов или агломератов примерно однородных сфер.

Удельная поверхность составила 1352, 957, 345 и 378 м²/г по модели БЭТ для образцов C1, Pt/C1 и C1-N, Pt/C1-N, соответственно. Во всех случаях коэффициенты корреляции были выше 0,9997 (Рис. 4.5). Наибольший объем пор 2,03 см³/г наблюдался у образца C1. Для катализатора Pt/C1 на основе этого носителя характерно уменьшение объема пор до 1.35 см³/г, по-видимому, обусловленное их частичной изоляцией наночастицами платины, заполняющими поры в процессе химического синтеза.

Ранее при изучении носителя C2-N методом XPS было установлено [164], что азот равномерно распределяется по поверхности углерода. Явление значительного уменьшения (в 4 раза) площади поверхности и объема пор материала C1-N по сравнению с исходным – C1 (Табл. 4.2), наблюдаемое в результате химической модификации, свидетельствует о том, что поверхность носителя в значительной степени покрыта N-легированным пироуглеродом [164].

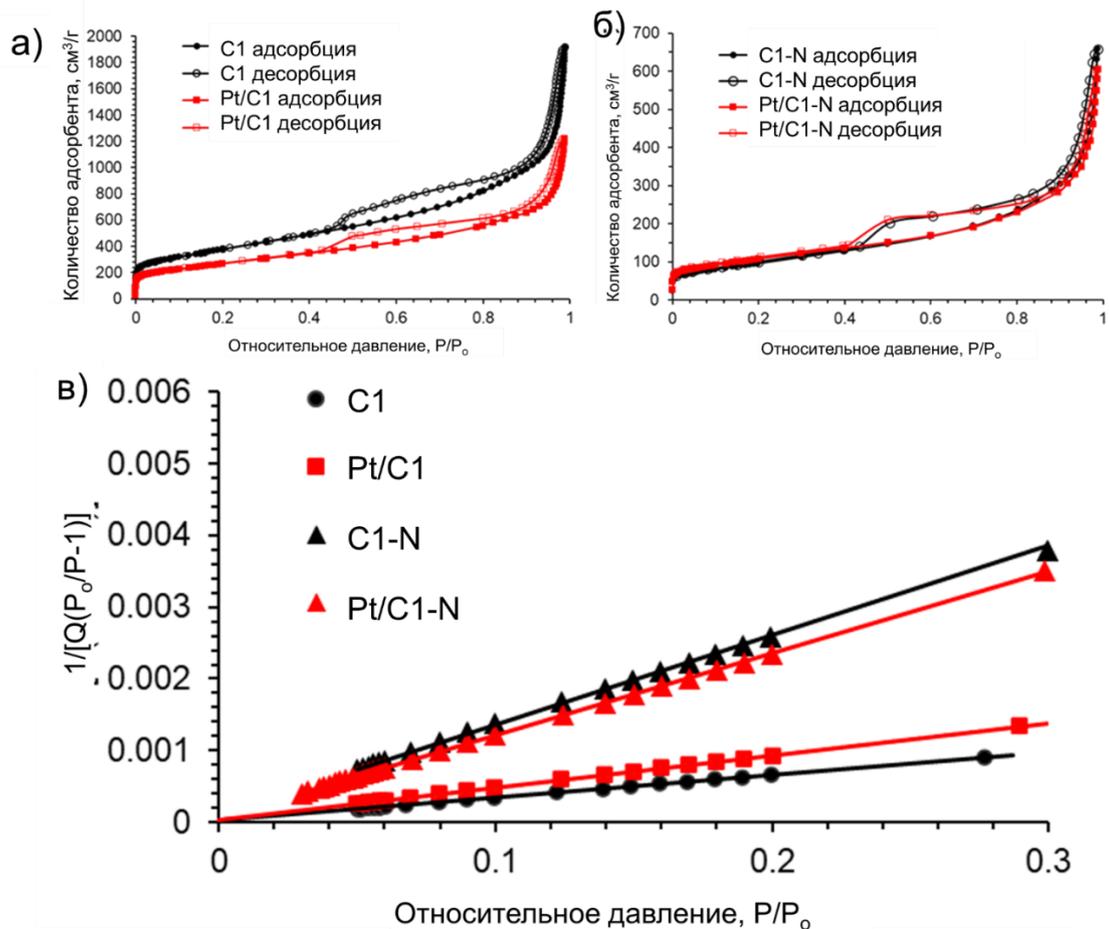


Рисунок 4.5 – N_2 изотермы адсорбции-десорбции образцов (а) C1 (черная кривая), Pt/C1 (красная кривая); (б) C1-N (черная кривая), Pt/C1-N (красная кривая). Адсорбционные ветви изотерм содержат заполненные маркеры, десорбционные – пустые маркеры. Графики площади поверхности БЭТ (в)

Незначительное изменение площади поверхности по БЭТ, наблюдаемое при переходе от N-легированного носителя C1-N ($345.4 \text{ м}^2/\text{г}$) к платиносодержащему материалу Pt/C1-N на его основе ($378.4 \text{ м}^2/\text{г}$), может быть обусловлено преимущественным распределением наночастиц платины по периметру мезопор на поверхности носителя, что не приводит к изоляции пор и снижению площади поверхности. Это также подтверждается малым снижением размера пор при переходе от носителя к электрокатализатору на его основе (Табл. 4.3).

Таблица 4.3. Площадь поверхности и пористость углеродных носителей и Pt/C материалов на их основе.

Образец	Площадь поверхности в одной точке P/P ₀	БЭТ Площадь поверхности	ВН Адсорбционная совокупная площадь поверхности и пор	ВН Десорбционная совокупная площадь поверхности пор	Размер пор см ³ /г	Размер пор, А		
						Адсорбционная средняя ширина пор (4В/А по БЭТ), А	ВН Адсорбционная средняя ширина пор (4В/А)	ВН Десорбционная средняя ширина пор (4В/А)
С1	1324	1352	3864	1225	2.0	60.2	11.3	38.7
Pt/C1	934	957	2775	907	1.3	59.5	11.0	35.7
С1-N	343	345	884	338	0.7	82.8	13.8	39.4
Pt/C1-N	370	378	1036	340	0.6	68.2	11.5	36.2

Дополнительно было проведено исследование химического состава поверхности Pt/C1, Pt/C1-N и JM20 электрокатализаторов методом РФЭС (Табл. 4.4).

Таблица 4.4. Элементные составы исследованных образцов, определенные по РФЭ спектрам. В скобках приведены стандартные отклонения измеренных величин.

Образец	Содержание элемента, атомные %			
	C	O	Pt	N
Pt/C1	86.6(2.1)	11.8(2.2)	0.7(0.1)	0
Pt/C1-N	89.4(0.8)	5.4(0.3)	2.1(0.1)	3.2(0.6)
JM20	87.4(0.9)	11.0(1.0)	1.7(0.1)	0

Согласно [165] компонент A C1s спектра (с энергией 284.1 эВ) соответствует sp^2 связи углерода в двумерной проводящей графеновой сетке, тогда как компонент B C1s спектра (с энергией 285.0 эВ) соответствует sp^3 связям углерода в C – C и C – O поверхностных загрязнениях (Табл. 5). Компоненты углерода C1s спектров отвечают за связи атомов углерода с атомами кислорода в гидроксильной группе C – O, а компоненты D и E (с энергией 289.1 эВ и 291.1 эВ) – за двойную связь C = O в карбонильной и карбоксильной группах, соответственно. Компонент F C1s спектра (~ 287.4 эВ) соответствует связи углерода с азотом в иминовой группе C = NH. Все данные по энергиям связи и относительном содержании компонентов для всех исследуемых материалов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5. Энергии связи (эВ) и относительные содержания компонентов (отн. %) C1s спектров исследованных образцов. В скобках приведены стандартные отклонения измеренных величин.

Образец	Компоненты					
	A	B	C	D	E	F
Pt/C1	284.1(.0)	285.0(.0)	286.1(.1)	288.8(.0)	290.5(.1)	-
	40.7(6.2)	26.9(3.9)	11.7(0.1)	6.4(0.2)	1.4(0.1)	0.0
Pt/C1-N	284.3(.0)	285.0(.0)	286.1(.1)	289.1(.1)	291.1(.1)	287.4(.2)
	44.5(0.4)	20.8(4.3)	9.5(1.6)	5.6(1.3)	3.8(1.5)	6.4(0.5)
JM20	284.1(.1)	285.0(.0)	286.3(.0)	288.8(.1)	290.7(.0)	-
	53.1(5.9)	17.9(3.5)	9.2(1.6)	6.1(0.2)	2.0(0.1)	0,0

Спектры O1s катализаторов характеризуются несколькими пиками и позволяют несколько более детально оценить кислородсодержащие группы. В частности, были обнаружены следующие типы кислородсодержащих групп: кислород в окисле PtO (~530.6), карбоксильные (~531,1 эВ) и карбонильные (~532,1 эВ), C–O (~532,7–533,0 эВ) и гидроксильные (~533.7, эВ) функциональные группы [166]. Существование кислородных функциональных групп связано с неполным термическим восстановлением углерода при температурах ниже 2000°C [167] (Табл. 4.6).

Таблица 4.6. Энергии связи (эВ) и относительные содержания компонентов (отн. %) O1s спектров исследованных образцов. В скобках приведены стандартные отклонения измеренных величин.

Образец	Компоненты		
	А	В	С
Pt/C1	530.5(.1)	532.0(.0)	533.4(.0)
	1.1(0.3)	5.5(1.0)	6.5(1.3)
Pt/C1-N	530.6(.2)	532.1(.1)	533.4(.0)
	2.1(0.7)	2.5(0.8)	2.2(0.2)
JM20	530.7(.1)	532.0(.1)	533.3(.0)
	2.1(1.1)	3.4(0.6)	5.2(1.1)

На рисунке 4.6 представлены Pt4f_{7/2,5/2} спектры образца Pt/C1-N. В таблице 4.7 приведены энергии связи и относительные содержания компонентов Pt4f_{7/2} спектров всех исследованных образцов. Энергии связи компонентов А Pt4f_{7/2} спектров соответствуют металлическому состоянию атомов платины, а количество окислов PtO (компонент D) и PtO₂ (компонент E, на Рис. 4.6 не представлен, т.к. отсутствует в образце Pt-C1-N) составляет 15 - 20 относительных % (Табл. 4.7).

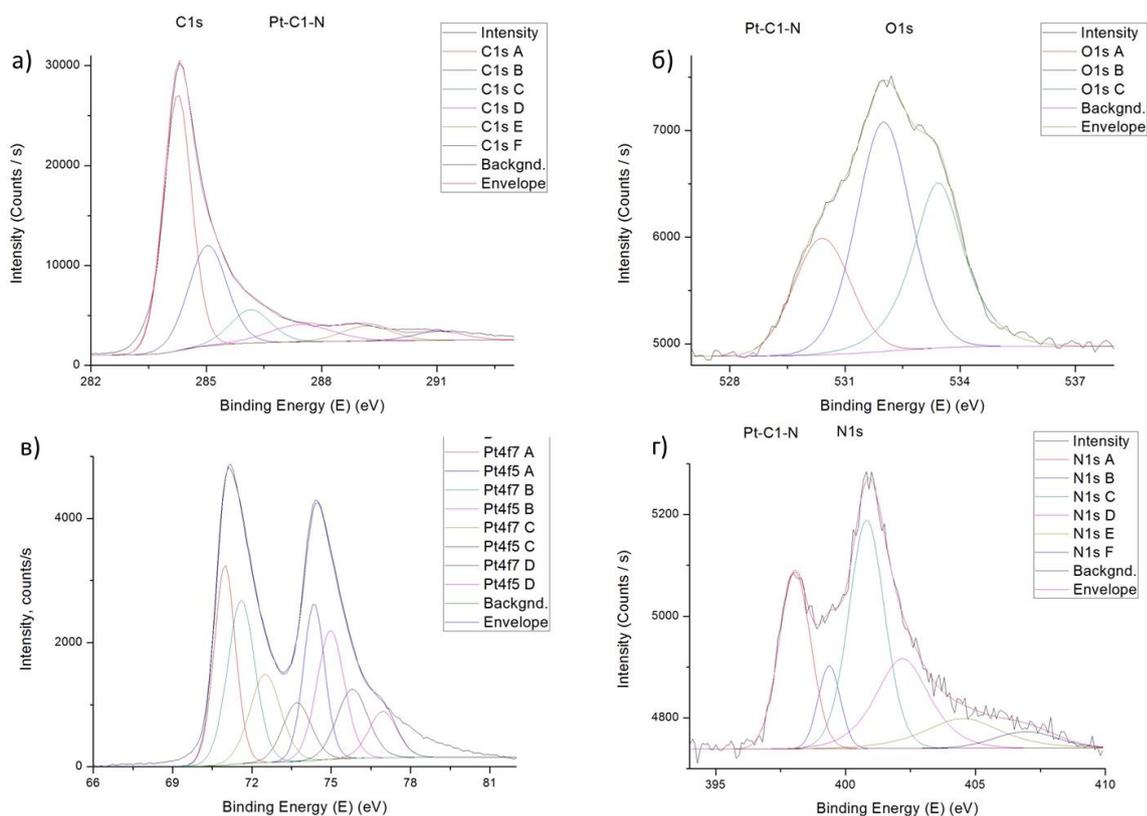


Рисунок 4.6 – РФЭС а) C1s спектр образца Pt-C1-N; б) O1s спектр образца Pt/C1-N; в) Pt4f_{7/2,5/2} спектр образца Pt/C1-N; г) N1s спектр образца Pt/C1-N

Таблица 4.7. Энергии связи (эВ) и относительные содержания компонентов (отн. %) Pt4f_{7/2} спектров исследованных образцов. В скобках приведены стандартные отклонения измеренных величин

Образец	Компоненты		
	A	D	E
Pt/C1	71.2 (.0)	74.0 (.2)	75.0 (.1)
	82.0(7.8)	12.8(0.1)	7.2(4.7)
Pt/C1-N	71.0 (.0)	73.6 (.0)	-
	82.5(0.3)	17.5(3.3)	0
JM20	70.9 (.1)	73.6 (.1)	75.1 (.1)
	85.2(2.5)	11.3(2.3)	3.0(2.7)

Интерпретация N1s спектров носит чрезвычайно неоднозначный характер [168-170]. В соответствии с [171] компонент А N1s спектров определяется, как принадлежащий пиридину (~ 398.1) (N-6), компонент В N1s спектров - пирольным комплексам (~ 399.4) (N-5), компонент С N1s спектров – атомам азота в иминовых

(C = N – H) и/или пиридоновых (C – N = O) комплексах (~ 400.9), компонент D N1s спектров – в так называемых quaternary (N⁺ - H) группах (~ 402.3). Последние два компонента (E и F) относятся к атомам азота в нитрильных и нитратных группах (~ 404.6 и ~ 407.2 эВ). По данным РФЭС-спектра наибольшее содержание азота наблюдается в компоненте A и составляет ~ 24.0 ат.% и компоненте C (~ 33.6 ат.%), что говорит о преобладании пиридиновых и иминовых групп в структуре носителя.

4.2 Сравнение электрохимического поведения платиносодержащих электрокатализаторов на основе различных углеродных носителей

Прежде чем обсудить особенности электрохимического поведения носителей и катализаторов на их основе, следует отметить заметные отличия в их гидрофильности, способные оказать влияние на структуру каталитического слоя, формируемого на торце стеклоуглеродного диска (См. глава 2 раздел 2.5.2 методика №2). Каталитические чернила, содержащие катализаторы на углеродных носителях C-N, C1 наносились на торец ВДЭ с формированием равномерного слоя. В отличие от них при нанесении материала на основе N-легированного углеродного носителя C1-N наблюдалось менее равномерное распределение чернил на ВДЭ, стекание капли, образование так называемого «кофейного кольца» при высыхании нанесенного слоя. Такие эффекты могут быть обусловлены изменением гидрофобности носителя в процессе его модифицирования, и могут потребовать оптимизации состава каталитических чернил, используемых при нанесении [158, 172].

Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в процессе электрохимической активации поверхности платиносодержащих катализаторов, изображены на рисунке 4.7. Наибольшее число циклов развертки потенциала потребовалось для активации поверхности Pt/C1-N, в то время как стабилизация значений тока на ЦВА катализаторов Pt/C1, JM20, PtCu/C1-N и особенно Pt/C2-N, наступает быстрее. По-видимому, гидрофобность Pt/C1-N замедляет доступ

электролита ко всем наночастицам платины, находящимся в каталитическом слое. В процессе активации происходит гидрофилизация его поверхности.

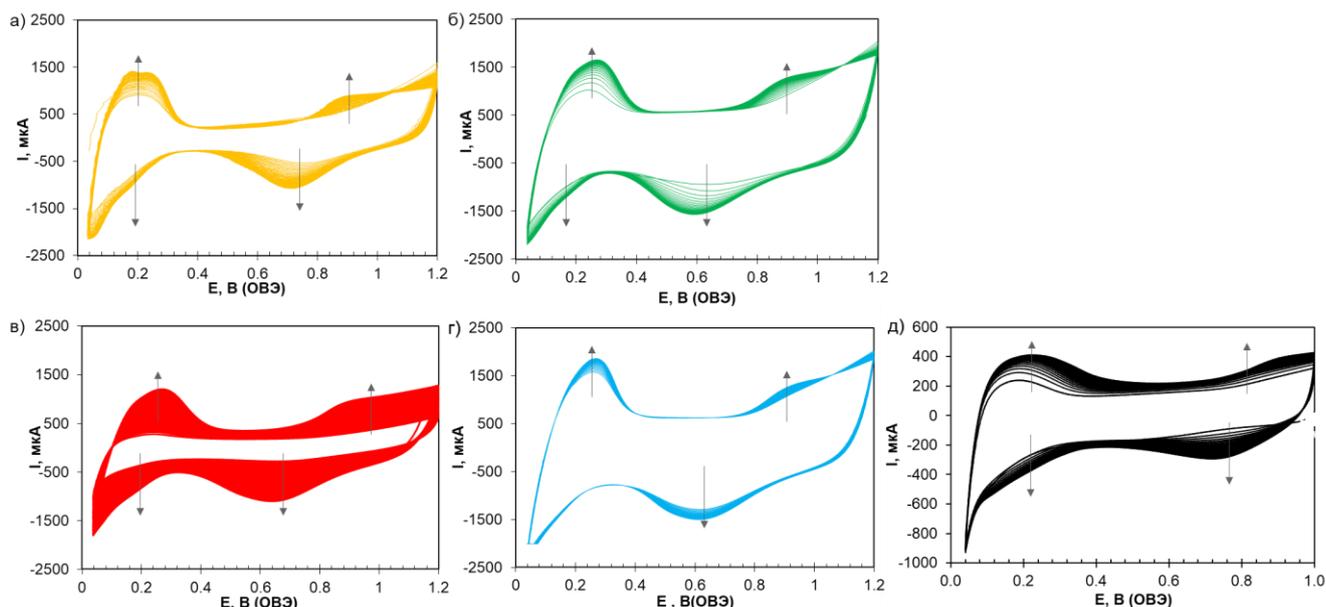


Рисунок 4.7 – Циклические вольтамперограммы металлоуглеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования а) JM20; б) Pt/C1; в) Pt/C1-N; г) Pt/C2-N; д) PtCu/C1-N. 100 циклов. Скорость развертки потенциала составляет 200 мВ/с, 0.1 М раствор HClO₄, атмосфера Ar

Важным параметром, позволяющим провести интегральную оценку структурно-морфологических характеристик электрокатализаторов, является их ЭХАП. Для материалов с близкой загрузкой платины значение ЭХАП тем выше, чем меньше размер НЧ и равномернее их пространственное распределение [134]. По результатам циклической вольтамперометрии был проведен расчет значений ЭХАП платиносодержащих материалов. Циклические вольтамперограммы активированных образцов имеют вид, характерный для Pt/C катализаторов (Рис. 4.8 а). Значения площади электрохимически активной поверхности платины (ЭХАП) близки во всех полученных нами Pt/C катализаторах и значительно превышают ЭХАП коммерческого образца сравнения JM20 (Табл. 4.8), изменяясь в ряду: Pt/C2-N ≥ Pt/C1 ≥ Pt/C1-N >> JM20. Наименьшее значение ЭХАП имеет платиномедный

образец PtCu/C1-N (Рис. 4.8). Пониженная ЭХАП этого образца обусловлена наибольшим средним размером НЧ (D_{cp} 3.6 нм) (Табл. 4.2) и наличием агломератов, состоящих из нескольких частиц (Рис. 4.3 н-п). Высокие (114 – 130 м²/г(Pt)) значения ЭХАП, полученных образцов во многом обусловлены спецификой способа синтеза [5], позволяющего получать наночастицы значительно меньшего размера, чем в коммерческом образце (Табл. 4.8). Значения ЭХАП катализаторов, рассчитанные по электрохимической адсорбции/десорбции атомарного водорода (Рис. 4.9 а) и по окислению монослоя хемосорбированного СО (Рис. 4.9 б), хорошо коррелируют между собой (Табл. 4.8).

Таблица 4.8. Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C катализаторов

Материал	ЭХАП $H_{адс}/H_{дес}$, м ² /г(Pt)	ЭХАП СО _{адс} м ² /г(Pt)	$E_{1/2}$, В	Кинетические токи восстановления O ₂		
				I _к , мА	I _{масс} , А/г (Pt)	I _{уд} , А/м ² (Pt)
JM20	84	78	0.91	1.3	184	2.2
Pt/C1	114	120	0.87	0.4	56	0.5
Pt/C1-N	110	115	0.91	1.7	244	1.7
Pt/C2-N	118	130	0.85	0.6	81	0.7
PtCu/C1-N	43	46	0.92	22.2	395	8.4

Окисление хемосорбированного СО на полученном биметаллическом материале начинается при меньшем потенциале, чем на всех Pt/C катализаторах, и заканчивается в более узком диапазоне потенциалов (Рис. 4.9 б). Отметим, что потенциал начала окисления хемосорбированного СО на катализаторе Pt/C1-N примерно на 40 мВ больше, чем для других исследованных образцов, а диапазон потенциалов, соответствующих этому максимуму уширен (Рис. 4.9 б).

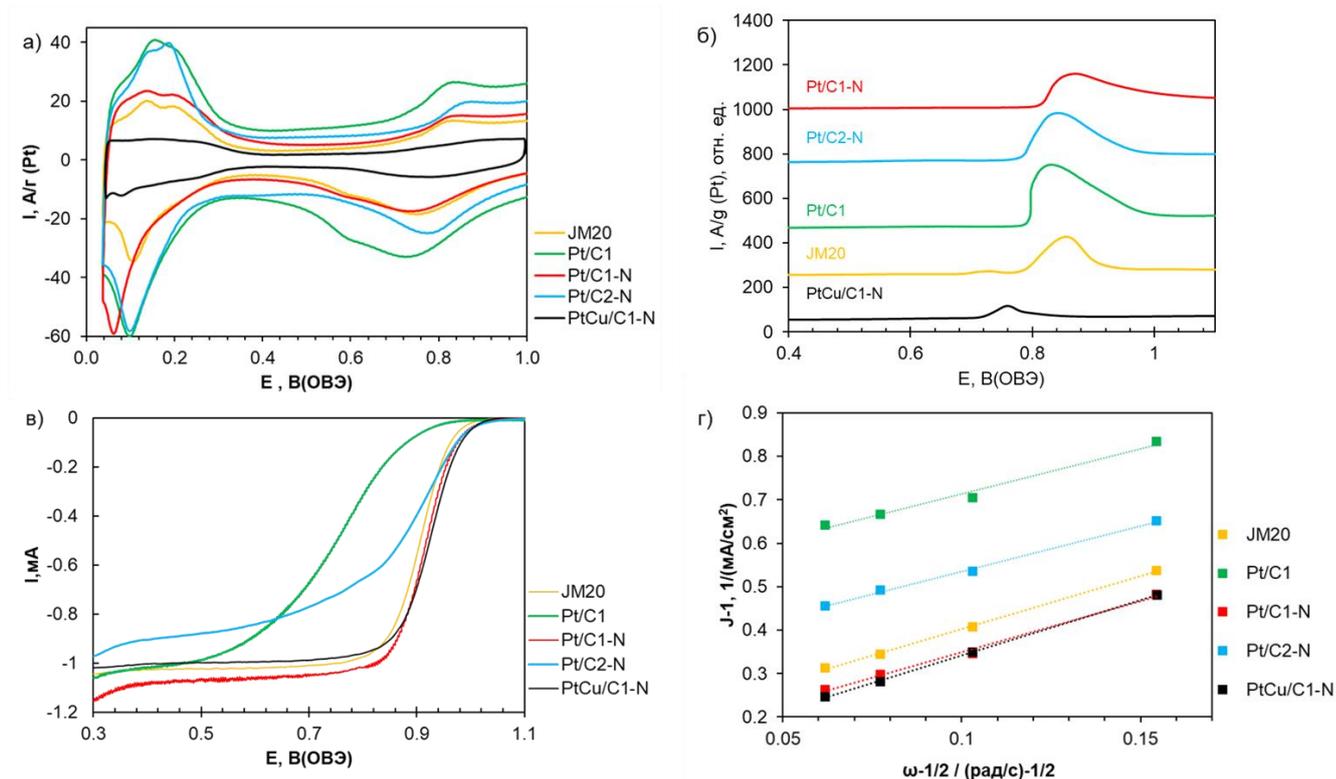


Рисунок 4.9 – Циклические вольтамперограммы платиносодержащих материалов: (а) после стандартизации поверхности; (б) пик окисления монослоя СО. Электролит – 0,1 М HClO_4 , атмосфера – Ar . Скорость развертки составляет 20 мВ/с; (в) Линейные вольтамперограммы РВК. Скорость вращения 1600 об/мин; (г) зависимость $1/j - \omega^{-0.5}$ при потенциале 0.90 В. Скорость развертки потенциала составляет 20 мВ/с, 0.1 М раствор HClO_4 , насыщенный O_2

Активность катализаторов в РВК оценивали по величинам кинетических токов, рассчитанных по уравнению Коутетского-Левича, и потенциалов кислородной полувольты (Табл. 4.8, Рис. 4.9 в). Несмотря на высокую ЭХАП и малый размер наночастиц платины, материал Pt/C2-N характеризуется специфической формой вольтамперной кривой и низкими значениями удельных токов (Рис. 4.9 в). Причиной неожиданно низкой удельной активности этого образца могут быть проблемы массопереноса кислорода к поверхности платины, возникающие в слое нанесенного катализатора. По-видимому, углеродные «нанолисты» перекрывают друг друга, чем затрудняют диффузию молекул

кислорода к наночастицам платины, находящимся между листами и/или в глубине каталитического слоя (Рис. 4.2 в). Специфика массопереноса отражается на форме вольтамперограммы, которая для данного материала имеет нехарактерный наклон в диффузионно-кинетической области (Рис. 4.9 г). Проблемы массопереноса реагента могут обуславливать также и низкую активность в РВК катализатора Pt/C1 (Рис. 9, Табл. 8). Дело в том, что высокая площадь поверхности носителя Ketjenblack EC600jD обусловлена наличием большого количества микропор [172] (Рис.4.5 в). Осаждение НЧ платины в таких порах при синтезе Pt/C создает проблемы доступа кислорода к их поверхности в процессе функционирования катализатора.

По возрастанию значений кинетического и масс- токов РВК Pt/C катализаторы располагаются в ряд $Pt/C1 < Pt/C2-N < JM20 \leq Pt/C1-N$. Значительно более высокая активность Pt/C1-N по сравнению с Pt/C1, может быть связана как с оптимальным размещением НЧ Pt, обусловленным уменьшением общего количества и доли микропор в носителе, так и с позитивным влиянием атомов азота на пространственное распределение и активность НЧ платины в РВК. Поскольку значения удельной активности платины в катализаторе Pt/C1-N ниже, чем в JM20 (Табл. 4.8), мы полагаем, что преобладающим фактором влияния является именно оптимизация структуры углерода (Ketjenblack EC600jD) в результате его азотирования. Отметим, что негативное влияние на удельную активность этого катализатора может оказывать также и малый размер НЧ платины, обеспечивающий более высокую ЭХАП [173]. Тем не менее, сочетание высокой удельной активности в РВК и наиболее высокой ЭХАП обеспечивает Pt/C1-N катализатору максимальную масс-активность, превышающую таковую для JM20 (Табл. 4.8).

Удельная активность биметаллического катализатора значительно превосходит таковую у исследованных Pt/C материалов (Рис. 4.9, Табл 4.8). Это связано с промотирующим действием легирующего компонента в структуре биметаллических НЧ. Атомы легирующего компонента способны увеличивать

активность НЧ вследствие целого ряда эффектов: формирование новой электронной структуры металла; уменьшение межатомного расстояния в металлической решетке, облегчающее адсорбцию молекул кислорода [155].

4.3 Исследование стабильности углеродных носителей

Для контроля окисления носителей в кислой среде электролита образцы углерода были подвергнуты ускоренному стресс-тестированию в протоколе «носитель», в режиме старт-стоп (см. главу 2 раздел 2.6.1) Затем провели анализ Q прошедшего при высоких (1,4 В) и низких (0,8 В) потенциалах для того, чтобы определить коррозионную стойкость каждого углеродного носителя. Этот подход был предложен в работе [148, 149], где было показано, что (I/T) данные могут более надежно дифференцировать коррозионную стойкость углеродных носителей, чем циклическая вольтамперометрия.

Из рисунка 4.10 б видно, что наименьший заряд коррозии $Q_{корр.}$ имеет носитель С1-N, что обусловлено наличием атомов азота в структуре углерода, которые способствуют уменьшению окисления поверхности носителя. В структуре С2-N преобладают плоские листы графена (Рис. 4.2 в), которые окисляются медленнее, чем пористые носители, поэтому значение $Q_{корр.}$ для данного носителя тоже относительно невысокое. Больше окисление носителя С1 связано с его высокой пористостью. Наличие крупных пор в углеродных материалах облегчает проникновение воды и кислоты, также позволяя продуктам коррозии «выходить» без затруднений, что усугубляет данный процесс.

Предварительно проведенное циклирование углеродных носителей (Рис. 4.10 а) показало наличие псевдоемкостных пиков, локализованных на ЦВА при 0.45 В и связанных с наличием на поверхности углерода кислородсодержащих групп. В то же время величина тока в двойнослойной области ЦВА пропорциональна площади электрохимически доступной поверхности углерода. Судя по интенсивности пиков вблизи потенциала 0.45 В, носитель С1, имеет более окисленную поверхность по сравнению с двумя модифицированными носителями (Рис. 4.10 а). Это согласуется с литературными данными, согласно которым немодифицированные углеродные носители зачастую характеризуются присутствием большого числа кислородсодержащих групп на поверхности [40, 64, 65].

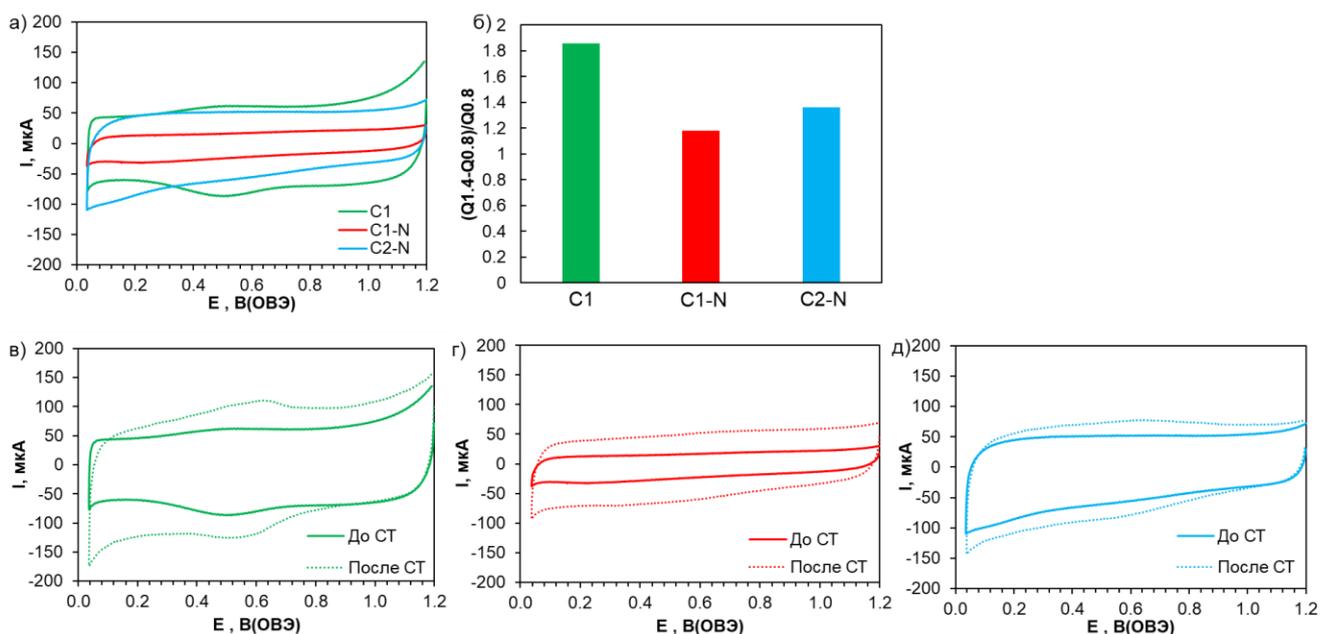


Рисунок 4.10 – Циклические вольтамперограммы носителей С и С-N, 2-й цикл, HClO₄, атмосфера Ar, 20 мВ/с (а); расчет коррозионно-активного заряда (б); Циклические вольтамперограммы до после стресс-теста носителей С1, С1-N, С2-N, 1-й цикл, 0.1М HClO₄, атмосфера Ar, 20 мВ/с (в-д)

После стресс-тестирования носителей были измерены циклические вольтамперограммы (Рис. 4.10 в-д), на которых наблюдали появление дополнительных пиков вследствие того, что в процессе ускоренного стресс-тестирования потенциал «заходил» в область высоких потенциалов – более 1.0 В. В данных условиях преимущественно протекают процессы окисления носителя, с чем и связано наличие «хвоста» в области адсорбции водорода. Для всех носителей наблюдается уширение двойной области в ходе длительного стресс-тестирования, однако, отсутствуют пики, которые бы соответствовали процессам превращения хинон/гидрохинон групп при.

4.4 Изучение стабильности платиновых и платинмедных катализаторов

Оценку долговечности катализаторов первоначально проводили методами многократного вольтамперометрического циклирования в двух диапазонах потенциалов 0.6 - 1.0 В и 0.6 - 1.4 В на протяжении 5000 и 1000 циклов,

соответственно. Известно, что в условиях «мягкого» стресс-тестирования (при развертке потенциала до 1.0 В) основной вклад в деградацию катализатора вносят процессы, связанные с растворением, агрегацией и переосаждением наночастиц платины [81, 84]. Анализ зависимости ЭХАП от числа циклов стресс-теста (Рис. 4.11) показал, что в этом режиме тестирования быстрее деградируют Pt/C2-N и Pt/C1 катализаторы. Существенное снижение токов в водородной области ЦВА, связанное со снижением ЭХАП Pt/C2-N и Pt/C1 материалов в ходе стресс-теста, отображено на рисунке 11. Для коммерческого катализатора снижение ЭХАП происходит медленнее, чем для Pt/C2-N и Pt/C1 материалов (Рис. 4.11).

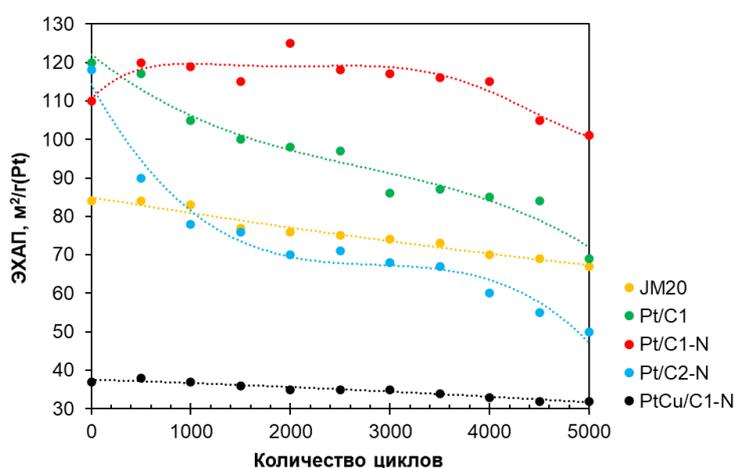


Рисунок 4.11 – Зависимость изменения ЭХАП от количества циклов Pt/C и PtCu/C материалов во время стресс-тестирования. Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 20 мВ/с. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В, 23°C

Значение ЭХАП Pt/C1-N материала возрастает в течение первых 1500-2000 циклов и лишь затем незначительно уменьшается (Рисунок 4.11). Первоначальное увеличение ЭХАП связано с происходящей разработкой каталитического слоя и увеличением смачиваемости поверхности. Циклические вольтамперограммы исследуемых материалов до и после стресс-тестирования представлены на рисунке 4.12. Отметим, что после завершения стресс-тестирования характерные для Pt/C катализаторов участки в кислородной области ЦВА также наиболее выражены для Pt/C1-N катализатора (Рис. 4.12 в). Изменение ЭХАП PtCu/C1-N происходит

планомерно и составляет всего 15%. Это может быть связано с частичным растворением легирующего компонента в процессе стресс-тестирования.

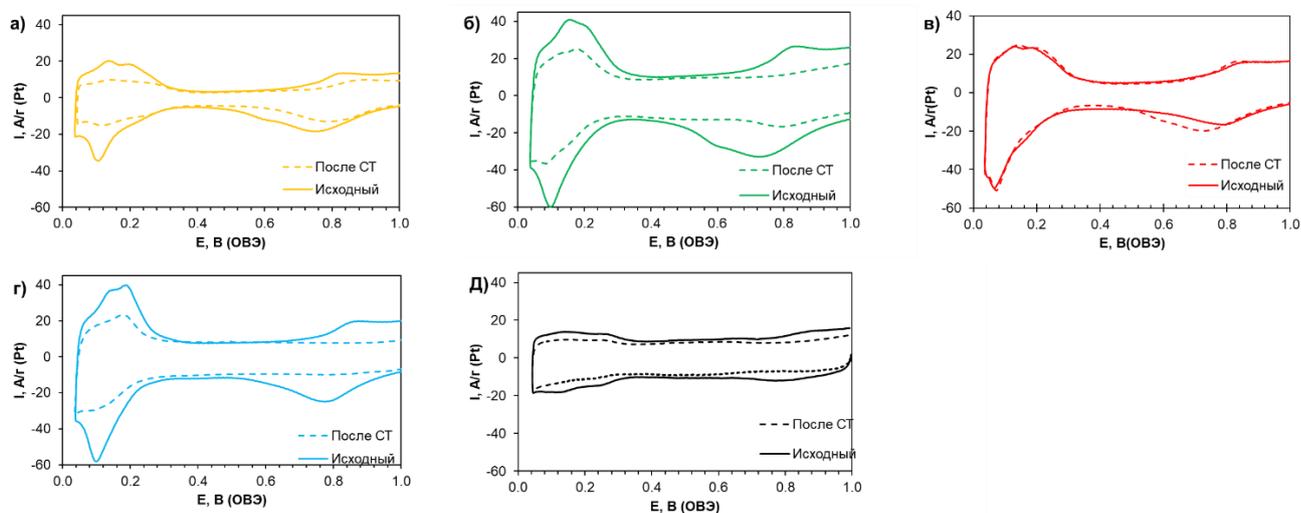


Рисунок 4.12 – Циклические вольтамперограммы материалов: JM20 (а), Pt/C1 (б), Pt/C1-N (в), Pt/C2-N (г), PtCu/C1-N (д) до и после стресс-теста; Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки 20 мВ/с. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В, 23°C

Установленные особенности деградации катализаторов отражаются и на изменении их активности в РВК. На рисунке 4.13 изображены вольтамперограммы восстановления кислорода, измеренные на соответствующих катализаторах до начала и после завершения стресс-теста. Наименьшее смещение вольтамперных кривых в область меньших значений потенциалов, характерное для образцов, прошедших стресс-тест, наблюдается у JM 20 (Рис. 4.13 а) и Pt/C1-N (Рис. 4.13 в) катализаторов, наибольшее – у Pt/C2-N (Рис. 4.13 г) катализатора. Это означает, что уменьшение активности катализаторов в РВК, происходящее в результате стресс-теста, усиливается в том же ряду, в котором снижается ЭХАП: Pt/C1-N ≤ JM20 < Pt/C1 < Pt/C2-N. Значения ЭХАП, активности в РВК и потенциалов кислородной полуволены катализаторов после стресс-теста приведены в таблице 9. Электродкатализатор PtCu/C1-N показывает снижение электрохимических характеристик по завершению стресс-теста. Однако при сравнении абсолютных

значений удельной активности он в 2.7 раза превосходит Pt/C1-N материал и в 4 раза - коммерческий аналог JM20 (Табл. 4.9).

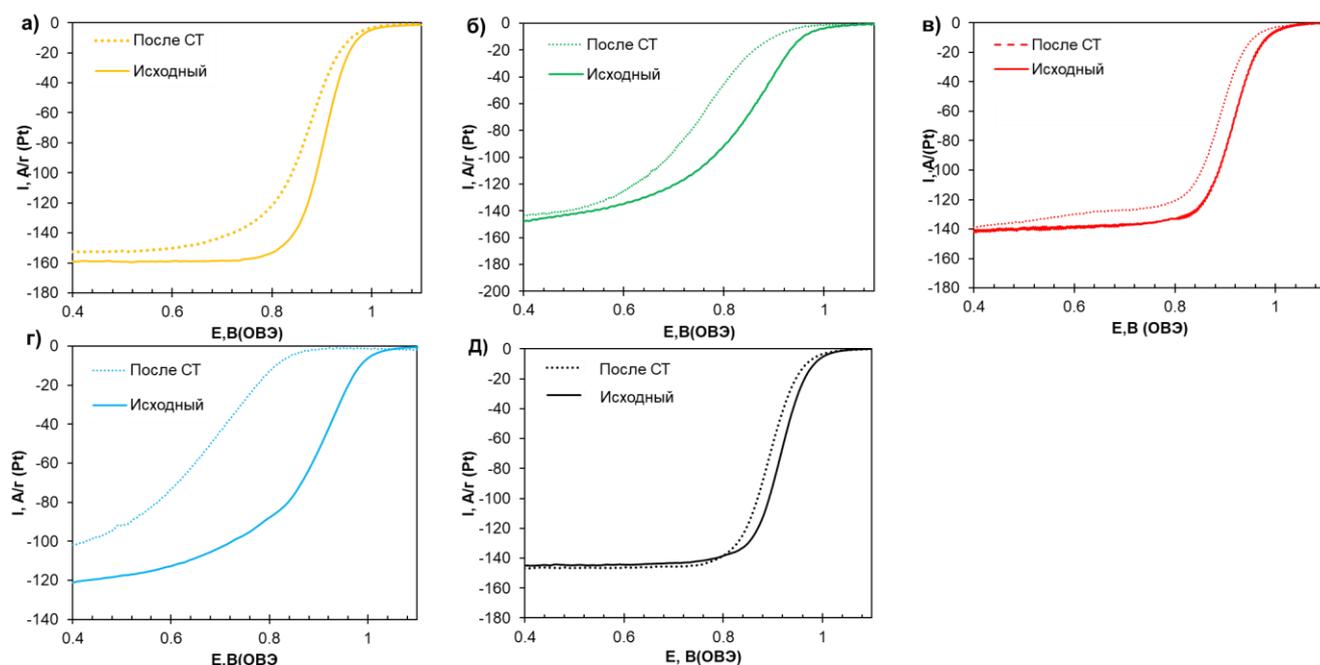


Рисунок 4.13 – Линейные вольтамперограммы РВК катализаторов:

JM20 (а), Pt/C1 (б), Pt/C1-N (в), Pt/C2-N (г), PtCu/C1-N (д) до и после стресс-теста.

Скорость вращения докового электрода 1600 об/мин. Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 20 мВ/с.

Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В, 23°C

Многочисленное циклирование в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В является значительно более агрессивным видом воздействия на Pt-содержащие катализаторы, чем стресс-тестирование в «мягком» (0.6 – 1.0 В) режиме. Для всех катализаторов в процессе стресс-теста наблюдали уменьшение значений ЭХАП (Рис. 4.14), уменьшение токов в водородной области ЦВА (Рис. 4.15) и активности в РВК (Рис. 4.15, Табл. 4.9).

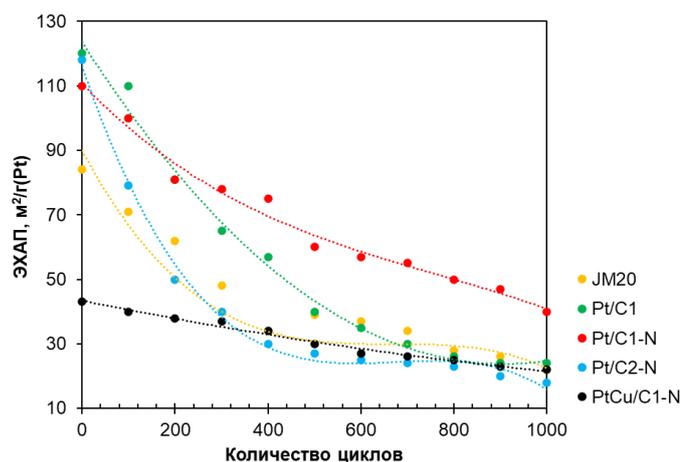


Рисунок 4.14 – Зависимость изменения ЭХАП от количества циклов Pt/C и PtCu/C материалов во время стресс-тестирования. Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 20 мВ/с. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В, 23°C

В процессе циклирования катализатора Pt/C1 также происходит значительное уширение двойной области ЦВА, косвенно свидетельствующее о деградации носителя С1, обладающего наиболее высокой площадью поверхности (Рис. 4.15 б). Уширение ЦВА в двойной области для носителя С1 было отмечено также и при исследовании коррозионной стойкости углеродных носителей.

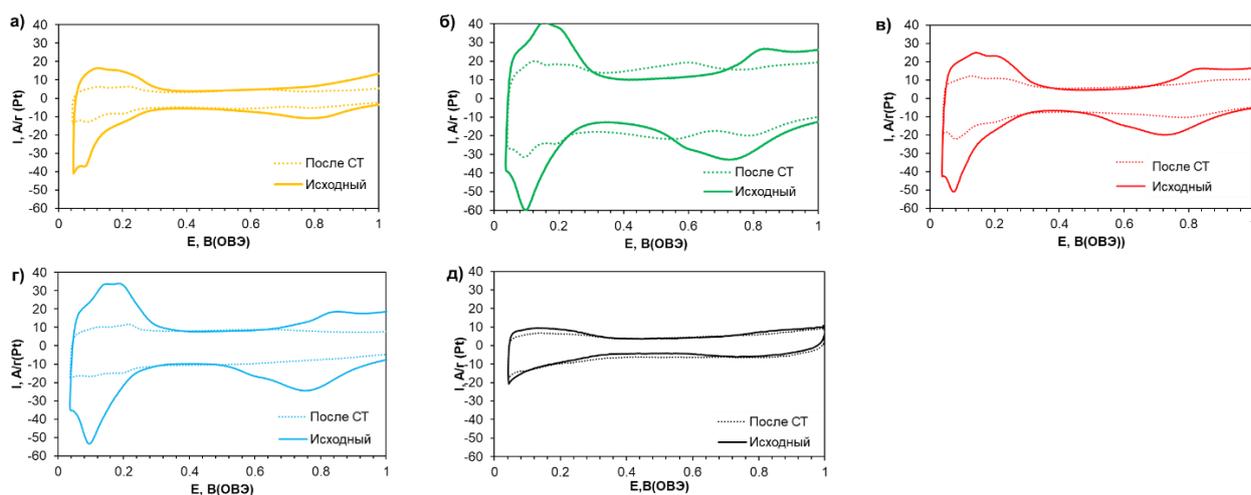


Рисунок 4.15 – Циклические вольтамперограммы материалов: JM20 (а), Pt/C1 (б), Pt/C1-N (в), Pt/C2-N (г), PtCu/C1-N (д) до и после стресс-теста.

Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 20 мВ/с. Диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В, 23°C

На рисунке 4.16 представлены вольтамперограммы РВК, измеренные на соответствующих катализаторах до и после завершения стресс-теста. Сравнение характеристик исследуемых катализаторов показало, что и в условиях «жесткого» стресс-теста наиболее высокую стабильность проявляет Pt/C1-N катализатор. Так, его ЭХАП снижается от 110 до 40 м²/г(Pt), а удельная-активность от 1.7 до 1.0 А/м², в то время как для коммерческого катализатора JM20 ЭХАП уменьшается от 84 до 22 м²/г(Pt), а удельная активность - от 2.2 до 0.8 А/м² (Табл. 4.9). Электрохимические характеристики PtCu/C1-N электрокатализатора в «жестком» режиме стресс-тестирования снижаются от 47 до 22 м²/г(Pt) в случае ЭХАП, а удельная активность - от 8.4 до 6.0 А/м².

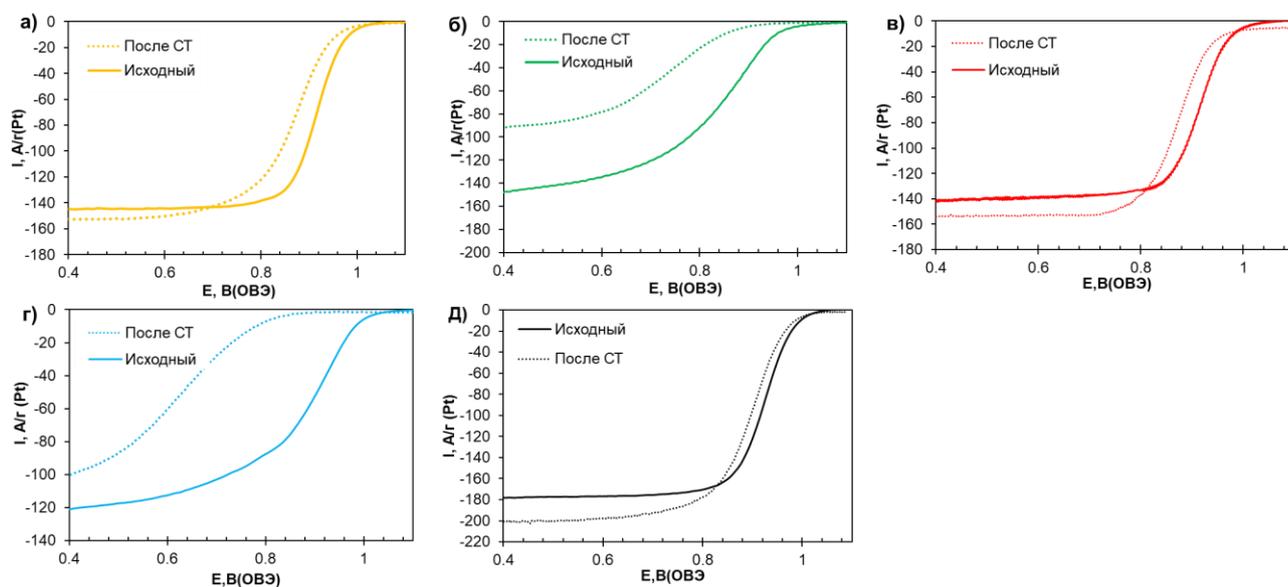


Рисунок 4.16 – Линейные вольтамперограммы РВК катализаторов: JM20 (а), Pt/C1 (б), Pt/C1-N (в), Pt/C2-N (г), PtCu/C1-N (д) до и после стресс-теста.

Скорость вращения докового электрода 1600 об/мин. Электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 20 мВ/с.

Диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В, 23°C

Остаточная активность электрокатализатора превышает исходные значения коммерческого аналога в 2.7 раза. Высокая активность обусловлена положительным влиянием нескольких факторов. Наличие легирующего компонента в структуре наночастиц и дополнительное электронное

взаимодействие биметаллических наночастиц с поверхностью С-N носителя, приводят к увеличению активности в РВК, а также уменьшают склонность к деградации. В результате проведенного исследования стабильности в «жестком» режиме стресс-тестирования установлено, что наиболее высокими остаточным значением активности в РВК характеризуются образцы, полученные на основе С1-N носителя.

Таблица 4.9. Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов после завершения стресс-тестирования

Материал	5000 циклов 0.6 – 1.0 В			
	ЭХАП ₅₀₀₀ , м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	Активность катализаторов в РВК при E=0.90 В	
			I _{масс} , А/г (Pt)	I _{уд} , А/ м ² (Pt)
JM20	69±7	0.88	60	0.87
Pt/C1	66±7	0.76	12	0.30
Pt/C1-N	101±10	0.89	88	0.90
Pt/C2-N	50±5	0.78	2	0.10
PtCu/C1-N	32±3	0.90	240	8.50
Материал	1000 циклов 0.6 – 1.4 В			
	ЭХАП ₁₀₀₀ , м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	Активность катализаторов в РВК при E=0.90 В	
			I _{масс} , А/г (Pt)	I _{уд} , А/ м ² (Pt)
JM20	24±2	0.86	41	0.80
Pt/C1	22±2	0.72	5	0.18
Pt/C1-N	40±4	0.88	54	1.00
Pt/C2-N	18±2	0.67	1	0.03
PtCu/C1-N	22±2	0.88	132	5.95

Анализ поведения катализаторов в ходе стресс-тестирования в разных режимах, также, как и сопоставление исходных и конечных (по завершению стресс-тестов) значений, соответствующих ЭХАП и активности в РВК (Рис. 4.13, Табл. 4.9), свидетельствуют о наиболее высокой стабильности платинового и биметаллического катализаторов, полученных с использованием С1-N носителя.

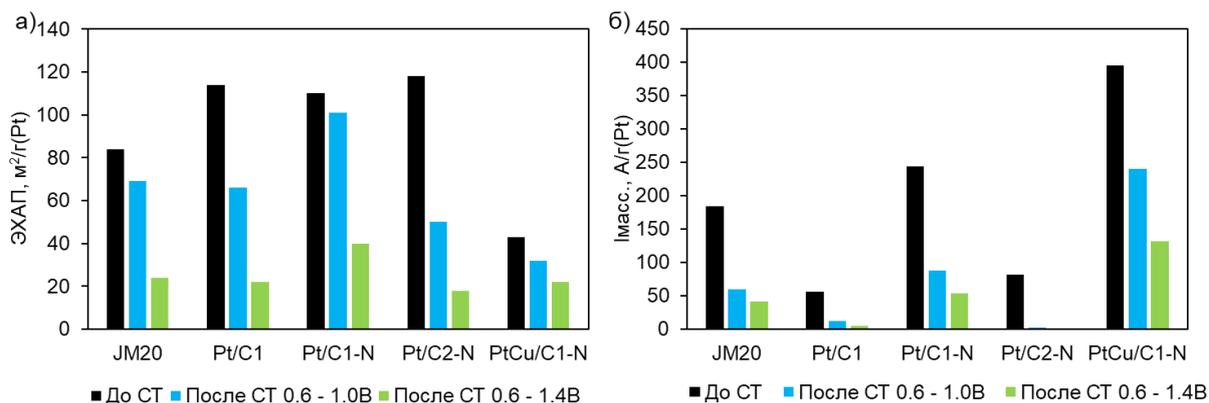


Рисунок 4.17 – Гистограммы, характеризующие изменение ЭХАП (а); удельных токов реакции РВК (б) исследуемых материалов после каждого метода стресс-тестирования

Как правило, стабильность Pt/C катализаторов в условиях «мягкого» режима тестирования растет по мере увеличения среднего размера НЧ и загрузки платины в катализаторе [20, 83, 174], однако образец Pt/C1-N, содержащий наночастицы со средним размером около 2.0 нм, продемонстрировал более высокую стабильность, чем коммерческий образец JM20, содержащий частицы размером около 2.8 нм. По-видимому, допирование углерода азотом усиливает адгезию НЧ платины к носителю, что препятствует отрыву или перемещению частиц по поверхности носителя и их агрегации в процессе стресс-теста. Важную роль с точки зрения деградации играет и пористая структура носителей. Так, несмотря на допирование азотом, катализатор на основе беспористого носителя Pt/C2-N, по-видимому, не способен эффективно противостоять процессам агрегации наночастиц платины, следствием чего является быстрое снижение в ходе стресс-тестирования как ЭХАП, так и масс-активности (Табл. 4.9). Снижение ЭХАП биметаллического катализатора сопровождается весьма умеренным снижением его удельной активности. Кроме того, катализатор PtCu/C1-N демонстрирует не только наиболее высокую относительную стабильность, но и характеризуется высокими остаточными функциональными значениями активности после всех методов стресс-тестирования.

5. ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ СТРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЯ

5.1 Влияние состава атмосферы на деградацию Pt/C электрокатализаторов

5.1.1 Исследование эволюции морфологии коммерческих Pt/C материалов до и после стресс-тестирования в различных режимах

Для систематического исследования механизмов деградации катализаторов во время стресс-тестов были выбраны известные коммерческие материалы JM20 и JM40 с массовой долей платины 20 и 40 %, соответственно.

Стабильность катализаторов оценивали методом стресс-тестирования, основанными на многократном наложении прямоугольных импульсов в диапазоне потенциалов 0.4–1.0 В с выдержкой по 3 секунды на крайних потенциалах в течении 10000 циклов (См. глава 2 раздел 2.6.3). Особой интерес для нас представляло изучение влияние природы газа, продуваемого через электролит в процессе тестирования, на деградацию материалов. Поэтому стресс-тестирование проводили в электролите, насыщенном кислородом при атмосферном давлении, что лучше соответствует работе катализатора в реальных условиях эксплуатации ТЭ, а также в электролите, насыщенном Ar, что соответствует большинству протоколов стресс-тестирования, описанных в литературе.

Структурно-морфологические характеристики исходных Pt/C катализаторов первоначально исследовали методами РФА и ПЭМ. Средний размер кристаллитов платины (2.5 нм) по данным РФА и средний размер наночастиц (3.0 нм) по данным ПЭМ для катализатора JM20 на 0.8 и 0.5 нм меньше, чем для образца JM40, соответственно. Для материала JM40 характерно большее количество крупных агломератов, более широкое размерное распределение наночастиц и менее равномерное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя (Рис. 5.1), чем для материала JM20, что связано с большей массовой долей драгоценного металла. Деградация материалов изучалась по изменению структурно-морфологических характеристик материалов после стресс-тестов. Для Pt/C материалов после стресс-теста каталитический слой был счищен и изучен методом РФА. На рентгенограммах материалов JM20 и JM40 после стресс-теста

заметно увеличение полной ширины на половине высоты для отражений платины, что свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллитов (Рис. 5.1).

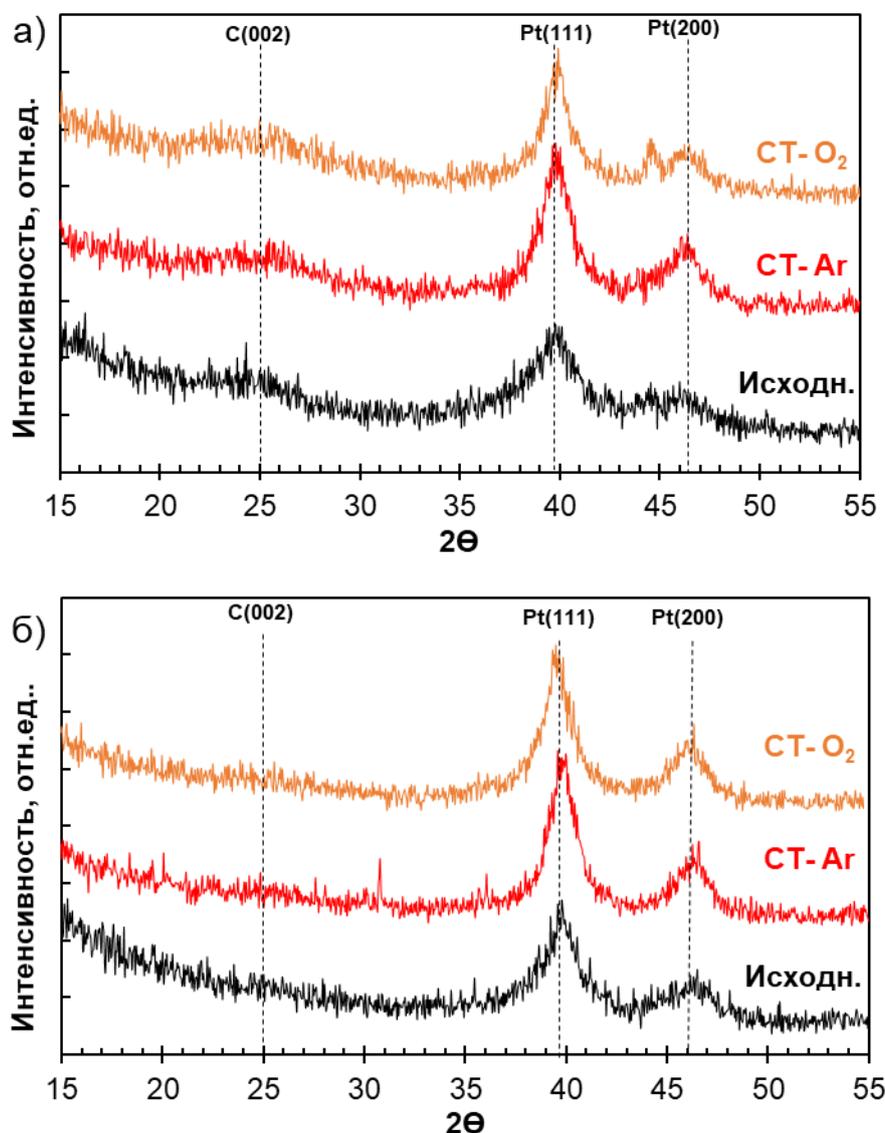


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы электрокатализаторов JM20 (а) и JM40 (б) до и после стресс-тестирования в атмосфере Ar и O₂

При сравнении фотографий ПЭМ катализатора JM20 до и после стресс-тестирования видно, что после стресс-теста в материале увеличена доля агломератов наночастиц размером 4.5-5 нм (Рис. 5.2). По-видимому, это является следствием коалесценции агрегатированных (близко расположенных) кристаллитов Pt в результате стресс-теста. Для данного материала также характерно существенное изменение характера гистограммы разменного

распределения наночастиц, после стресс теста, связанное со снижением доли наночастиц размером 3-3.5 нм. По результатам анализа изменения среднего размера кристаллитов по данным РФА и наночастиц по данным ПЭМ до и после различных видов стресс тестирования для материала JM20 (Рис. 5.2а) можно отметить, что происходит укрупнение кристаллитов от 2,5 до 5 нм и наночастиц от 3 до 4-5 нм (Рис. 5.4 а). При этом по данным ПЭМ средний размер наночастиц после стресс тестирования СТ-О₂ несколько меньше, по сравнению со средним размером наночастиц после СТ-Аг. Важно отметить, что характер распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя и доля агломератов для материала JM20 после СТ-Аг и после СТ-О₂ заметно отличается, что будет проанализировано далее.

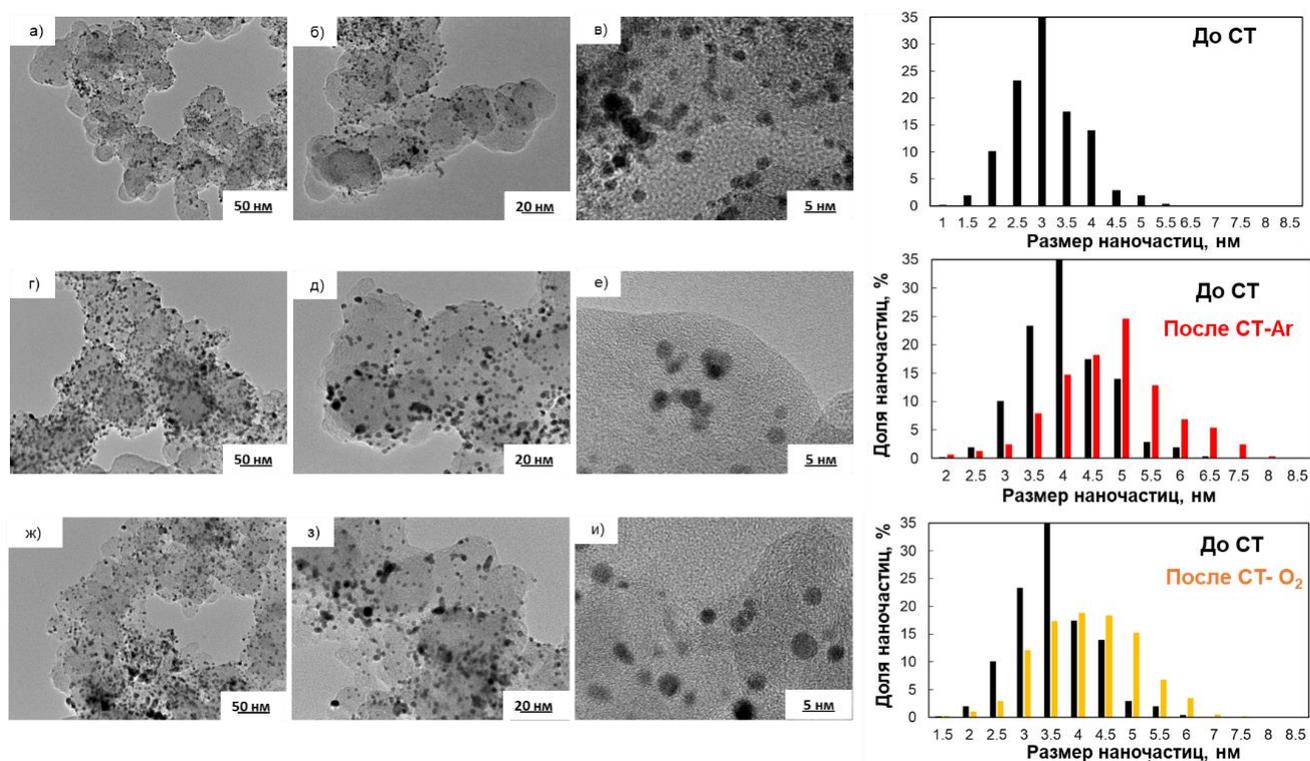


Рисунок 5.2 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов JM20 (а-в); JM20 после СТ-Аг (г-е); JM20 после СТ-О₂ (ж-з). Гистограммы распределения наночастиц по размерам соответствующих материалах

Аналогичное сравнение фотографий ПЭМ было проведено для катализатора JM40 до и после стресс-тестирования. Для данного материала также наблюдается

увеличение среднего размера НЧ и появление крупных агломератов (Рис. 5.3). Однако доля НЧ размером 3-4 нм преобладает как в исходном состоянии, так и после стресс-тестирований и характер размерного распределения после стресс-теста меняется незначительно, особенно для материала после СТ-О₂. Для материала JM40 (Рис. 5.4 б) можно отметить, что после стресс-теста происходит укрупнение как кристаллитов, так и наночастиц примерно от 3,5 до 4,5-5 нм, что меньше, по сравнению с материалом JM 20. Скорее всего большую устойчивость материала JM40 можно объяснить большим средним размером наночастиц с более высокой термодинамической устойчивостью, по сравнению с материалом JM20. Отметим, что значительных различий в размерах наночастиц материала JM40 после различных видов стресс тестирования не обнаружено, что хорошо коррелирует с близкой каталитической активностью материалов после стресс-теста.

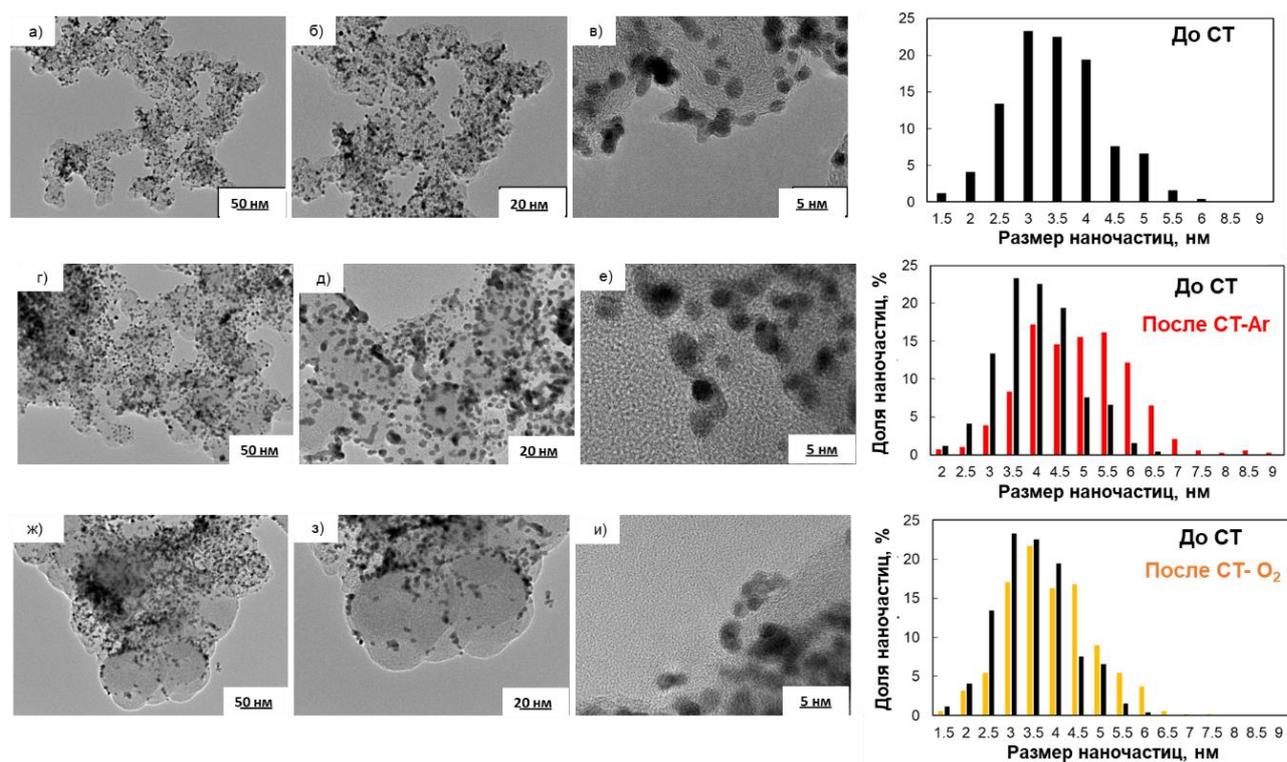


Рисунок 5.3 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов JM40 (а-в); JM40 после СТ-Ar (г-е); JM40 после СТ-O₂ (ж-з). Гистограммы распределения наночастиц по размерам соответствующих материалах

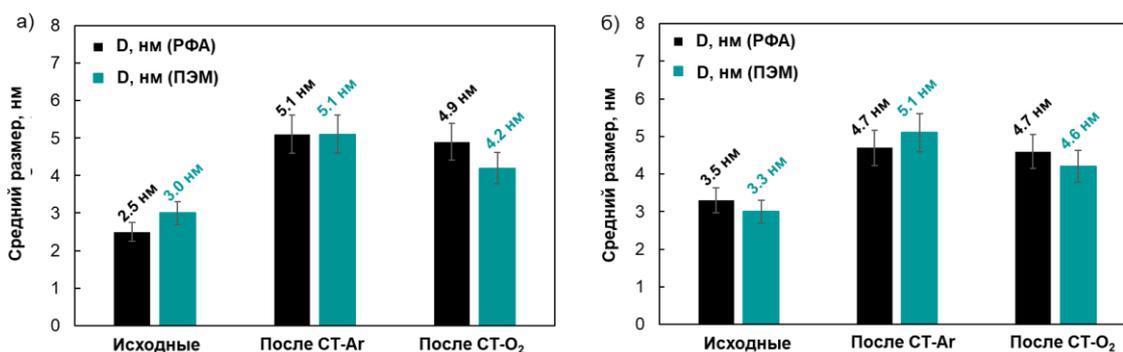


Рисунок 5.4 – Гистограммы изменения среднего размера наночастиц электрокатализаторов в результате стресс-тестирования а) JM20; б) JM40

Из литературы [88, 89, 95] известно, что в данном режиме стресс тестирования кроме процессов агломерации наночастиц возможны процессы пересадения [95, 96] и окисления углеродного носителя [102, 103, 144], которые могут приводить как к слипанию наночастиц, так и к их полному отрыву от поверхности углеродного носителя. Именно процесс коррозии углеродного носителя и отрыва частиц, преимущественно в местах большого числа пересечений платиновых наночастиц (агломератов) может привести к увеличению доли одинарных частиц для материала JM20 после СТ-O₂. Возможно с этим также связан несколько меньший средний размер наночастиц для материала JM20 после СТ-O₂, по сравнению с JM20 после СТ-Ar. Не исключено, что по аналогичному механизму происходит и деградация образца JM40 после СТ-O₂, однако он менее выражен и изменение характера распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя в данном случае хорошо объясняется агломерацией наночастиц [175, 176].

5.1.2. Исследование активности и стабильности коммерческих Pt/C материалов в различных режимах стресс-тестирования

Перед измерением электрохимических характеристик предварительно проводят стадию стандартизации поверхности электрода. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в процессе электрохимической активации поверхности платиновых катализаторов JM20 и JM40, изображены соответственно на рисунке 5.5 а и 5.5 б. Отметим, что токи в «двойнослойной»

области, для изученных материалов JM20 и JM40 совпадают, что возможно говорит об использовании для данных материалов одинаковых типов углеродного носителя (Рис. 5.5 в).

Для материала JM40 наблюдается меньшая величина ЭХАП, что также отмечается в многочисленных публикациях [177-182] (Табл. 5.1). Отметим, результаты определения величины ЭХАП для материалов JM20 (84 м²/г(Pt)) и JM40 (56 м²/г(Pt)) хорошо коррелируют с данными РФА и ПЭМ для этих материалов: больший размер и более широкое размерное распределение частиц Pt, а также большее число агломератов наночастиц для материала с большей массовой долей платины приводит к снижению величины ЭХАП.

Таблица 5.1 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C катализаторов

Условия	JM 20				JM 40			
	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	I _к , мА	I _{масс} , А/г(Pt)	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	I _к , мА	I _{масс} , А/г(Pt)
Исходные	84	0.91	1.24	254	56	0.90	0.9	159
После СТ-Ar	56	0.89	0.68	152	43	0.87	0.63	108
После СТ-O ₂	48	0.87	0.51	108	46	0.87	0.67	135

Исследование кинетики электровосстановления кислорода на различных катализаторах (Рис. 5.5 д, е), проведенное с использованием вращающегося дискового электрода (См. главу 2 раздел 2.5.5), подтвердило 4-х электронный механизм реакции, что характерно для Pt/C материалов. Активность катализаторов в РВК оценивали по величинам кинетических токов, рассчитанных по уравнению Коутетского-Левича (Табл. 5.1, Рис. 5.5 г). Отметим, что катализатор JM20 показывает наиболее высокие удельные токи в расчете на массу платины и большую величину E_{1/2}, по сравнению с материалом JM40, что скорее всего связано с большей величиной ЭХАП для материала JM20.

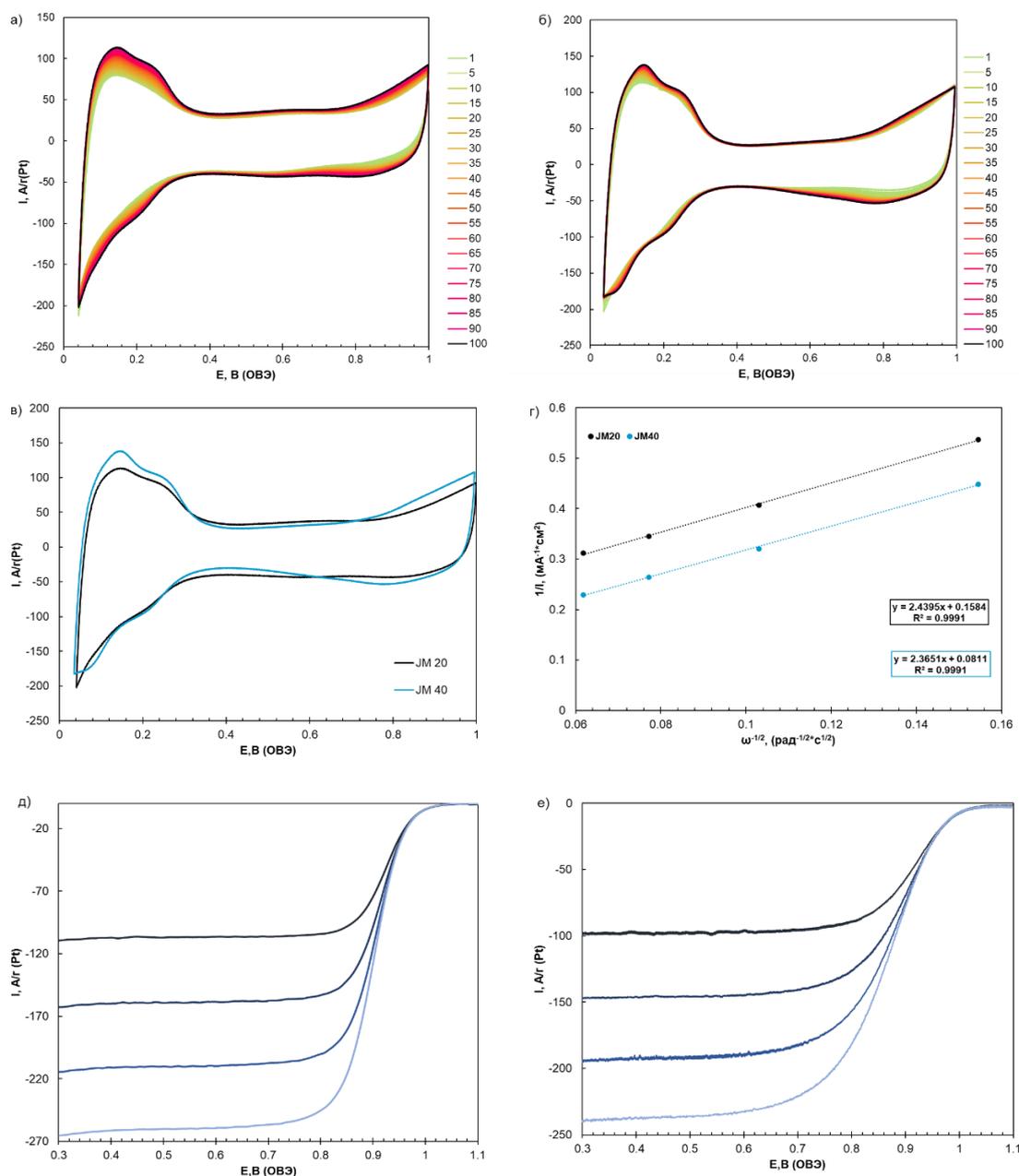


Рисунок 5.5 – Циклические вольтамперограммы металлоуглеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования а) JM20; б) JM20; циклические вольтамперограммы металлоуглеродных катализаторов после стандартизации поверхности (в). Атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет 100 мВ/с для (а) и (б), 20 мВ/с для (в); Зависимость Кутецкого-Левия при потенциале 0.90 В (г), Линейные вольтамперограммы катализаторов (д) JM20; (е) JM40. Скорость вращения диска 400-900-1600-2500 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный O₂ при атмосферном давлении

Деградацию катализаторов оценивали по изменению значений ЭХАП и активности в РВК до и после стресс-теста (См. глава 2 раздел 2.6.2). После 10000 циклов стресс-теста значения ЭХАП уменьшились для всех материалов (Рис. 5.6, Табл. 5.1).

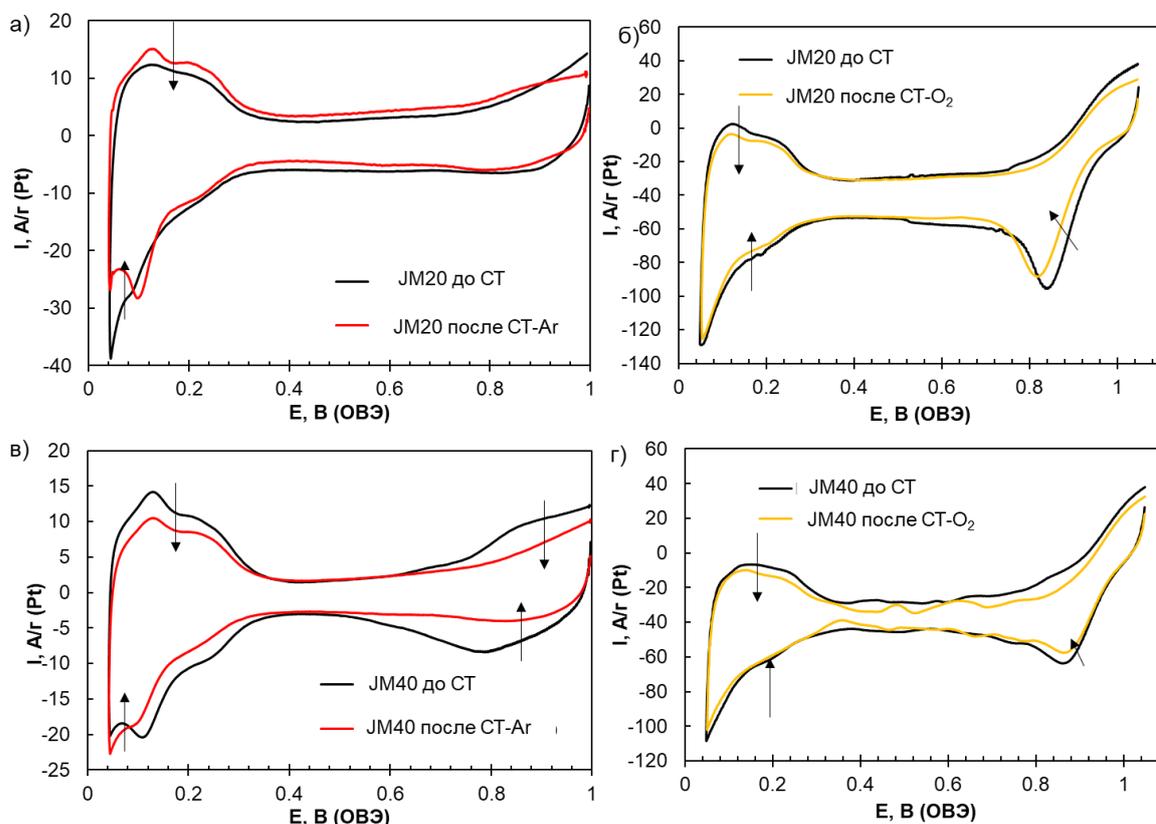


Рисунок 5.6 – Циклические вольтамперограммы катализаторов исходные (черный цвет), после СТ-Аг (красный цвет) и после СТ-О₂ (желтый цвет) для JM20 (а, б) и JM40 (в, г)

На линейных поляризационных кривых в РВК исследованных образцов, измеренных после стресс-тестирования, наблюдается сдвиг величины $E_{1/2}$ в сторону меньших потенциалов по сравнению с измерением до стресс-тестирования, причем для материала JM20 величина сдвига зависит от используемого газа при барботировании электролита: для Аг сдвиг составил 20 мВ, в то время как для О₂ – 40 мВ (Рис. 5.7 а, б). Для материала JM40 сдвиг потенциала полувольты не зависит от природы используемого газа и составляет 30 мВ (Рис. 5.7 в, г).

Рассчитанные значения удельной и масс-активностей катализаторов в РВК после стресс-тестов снижаются (Рис. 5.7, Табл. 5.1), что связано с происходящей деградацией катализаторов. Наибольшее снижение масс-активности, как и

величины ЭХАП, характерны для более активного материала с меньшей загрузкой платины JM20 (Рис. 5.6 а, б) на 40% и 57 % в атмосфере Ar и O₂, соответственно, в отличие от материала JM40, для которого снижение масс-активности составило 15 и 32%.

Меньшая стабильность материала JM20 хорошо согласуется литературными данными [177-179], поскольку для малоразмерных наночастиц платины характерно значительное снижение удельной активности в процессе стресс-теста, в то время как более крупные частицы термодинамически стабильнее и не склонны к агрегации, благодаря чему удельная активность снижается гораздо меньше. Вообще часто наблюдается тенденция, что более активные Pt/C катализаторы быстрее деградируют [83] и необходимо подбирать оптимальное сочетание активность – стабильность, в зависимости от требований конкретного устройства. С другой стороны, важно отметить, что несмотря на меньшую стабильность, активность материала JM20 после стресс теста в атмосфере Ar все равно выше, чем у катализатора JM40 после стресс-теста.

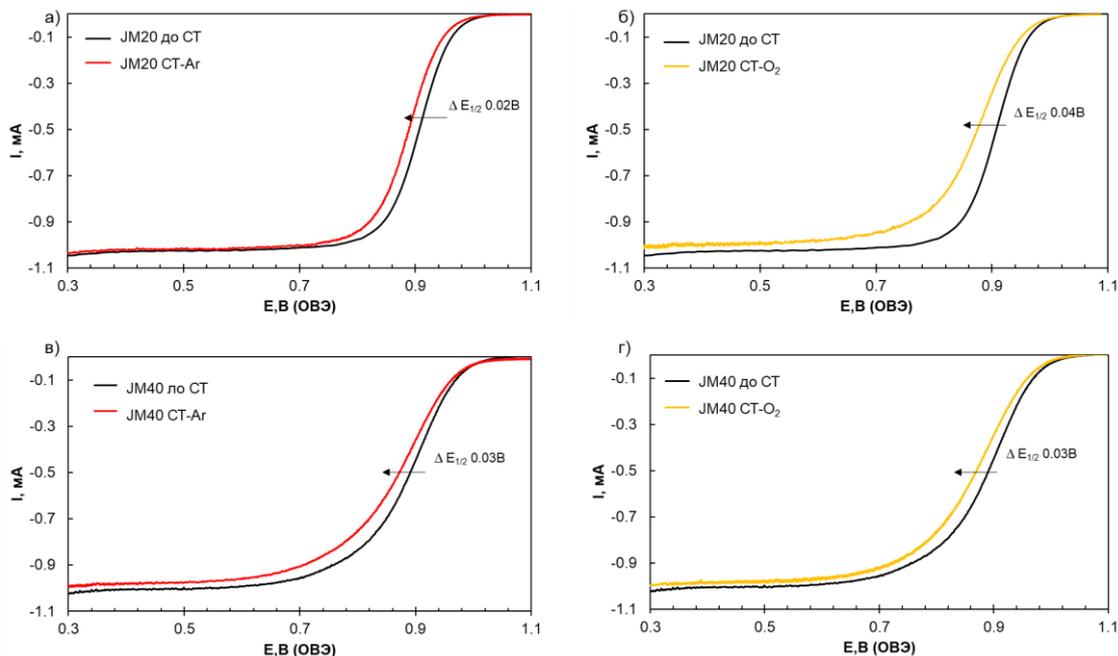


Рисунок 5.7 – Линейные вольтамперограммы РВК катализаторов до и после стресс-теста. Скорость вращения диска 1600 об/мин. JM20(а), (б); JM40(в), (г).

Скорость развертки потенциала составляет 20 мВ/с, 0,1 М раствор HClO₄, насыщенный O₂

По результатам исследования установлено, что, судя по величинам ЭХАП и каталитической активности, независимо от условий стресс-теста материал JM20 деградирует сильнее, чем материал JM40. Полученный результат можно связать с размерным эффектом, который заключается в более выраженной агломераций и растворением мелких частиц в образце JM20.

Проблемным аспектом вольтамперометрических методик стресс-тестирования, на наш взгляд является тот факт, что сравнение степени деградации разных катализаторов производится без учета количеств веществ, прореагировавших на электродах за время тестирования. Поэтому для двух катализаторов, проявивших наиболее высокую стабильность, нами была предпринята попытка определения степени деградации в сочетании с измерением количества электричества, затраченного на протекание фарадеевских процессов. При этом для каждого материала при различных условиях стресс теста фиксировали количество электричества прошедшего через границу раздела электрод - электролит, как это описано в [154, 155] (Рис. 5.8 а). Наибольшее снижение ЭХАП электрокатализатора JM20 наблюдали при стресс-тестировании в электролите, насыщенном кислородом. Оно составило 43% от значения исходной ЭХАП (Рис. 5.8 б), в то время как в электролите, насыщенном аргоном – 33%. При этом изменение атмосферы в стресс-тесте незначительно повлияло на изменение ЭХАП катализатора JM40. Для образца JM40 оно составило 23% и 20% в атмосфере Ag и O₂, соответственно, что значительно ниже, по сравнению с JM20. Отметим, что независимо от условий тестирования, через электрод на основе катализатора JM20 в процессе стресс-теста прошло большее количество электричества, в расчете на массу платины, по сравнению в катализатор JM40 (Рис. 5.8 а), что связано с большей величиной ЭХАП материала JM20.

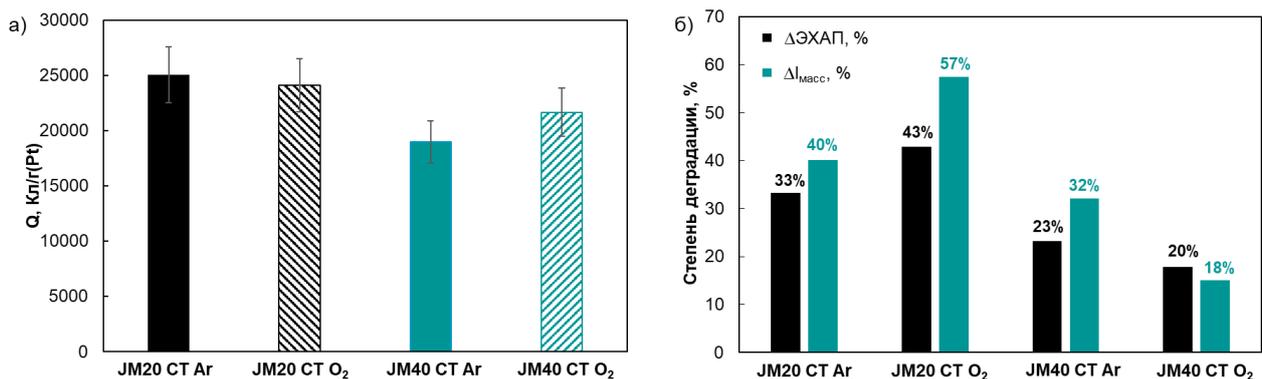


Рисунок 5.8 – Количество электричества, прошедшего через катализатор при стресс-тестировании(а); Изменение ЭХАП и массовой активности катализаторов Pt/C после стресс-теста (б)

Отметим, что различную активность катализатора JM20 после СТ-O₂ и СТ-Ar сложно связать с различным средним размером наночастиц по ПЭМ или РФА. Данный факт может быть обусловлен различным характером распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя, которое было количественно проанализировано методом определения числа перекрываний наночастиц. Различное распределение НЧ платины по поверхности после разных видов стресс-теста для материала JM20, в свою очередь, может быть связано с преимущественным протеканием процесса деградации в окислительной среде (режим СТ-O₂) по механизму окисления углеродного носителя с последующим отрывом наночастиц, в отличие от процессов агломерации и переосаждения, которые не приводят к потере платины в режиме СТ-Ar. Различия в механизмах деградации материала JM20 могут, в свою очередь, объяснить меньшую каталитическую активность катализатора JM20 после СТ-O₂, по сравнению с материалом после СТ-Ar.

5.2 Новый подход к оценке стабильности катализаторов в лабораторных условиях

Для наиболее перспективных электрокатализаторов, описанных в главе 4, на основе предыдущего исследования, была изучена стабильность методом «старт-стоп», в диапазоне потенциалов 0.4 – 1.0В, в атмосфере кислорода.

После 10000 циклов стресс-теста значения ЭХАП уменьшились для всех материалов (Рис. 5.9). Величина ЭХАП, снижается незначительно для образца Pt/C1-N (Рис. 5.9). Это может быть обусловлено взаимодействием НЧ платины с азотсодержащими центрами на поверхности носителя, препятствующим перемещению НЧ по поверхности, их последующей агломерации или отрыву. В то же время, для этого материала характерно заметное снижение удельной и, как следствие, масс-активности после стресс-теста (Табл. 5.2). По-видимому, в ходе стресс-тестирования происходит перестройка поверхности НЧ платины, вследствие чего снижается доля участков, наиболее активных в РВК [85, 89, 136].

Снижение ЭХАП биметаллических катализаторов сопровождается весьма умеренным уменьшением их удельной активности. Кроме того, катализатор PtCu/C1-N демонстрирует не только наиболее высокую относительную стабильность по масс- и удельной активности в РВК, но и характеризуется высокими остаточными значениями данных параметров после стресс-теста (табл. 5.2).

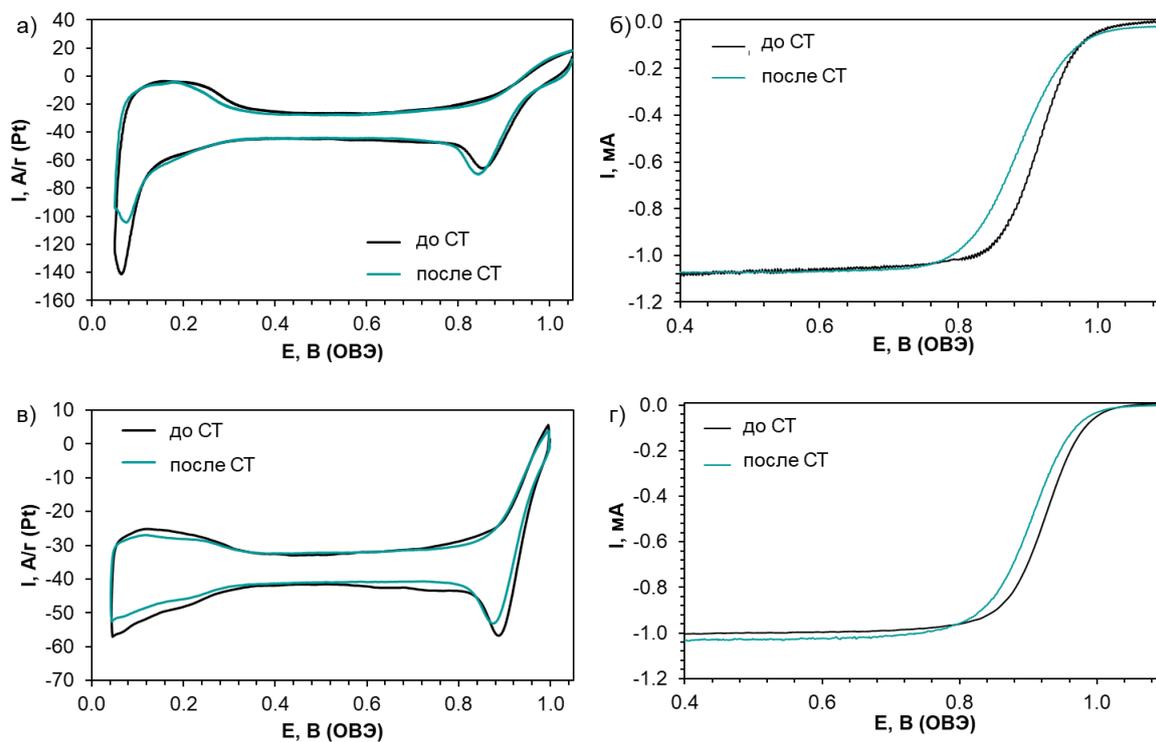


Рисунок 5.9 – Циклические вольтамперограммы электродов Pt/C1-N и PtCu/C1-N до и после стресс-теста(а, в); линейные вольтамперограммы РВК катализаторов до и после стресс-теста (б,г). Скорость вращения диска 1600 об/мин. Электролит – 0.1 М HClO_4 . Скорость развертки составляет 20 мВ/с

Таблица 5.2. Электрохимические характеристики платиносодержащих материалов после стресс-тестирования

Материал	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	I _к , мА	I _{масс} , А/г(Pt)	Стабильность, %
Pt/C1-N	108	0.89	0.7	127	97
PtCu/C1-N	33	0.90	1.05	204	85
JM20	48	0.87	0.51	108	57

На вольтамперограммах РВК исследованных образцов, измеренных после стресс-тестирования, наблюдается сдвиг E_{1/2} в сторону меньших потенциалов, рассчитанные значения удельной и масс-активностей катализаторов в РВК снижаются (Рис. 5.9 б, г, Табл. 5.2). Наибольший спад значений ЭХАП, E_{1/2} и масс-активности, а следовательно, наиболее низкую стабильность демонстрирует коммерческий образец JM20 (Рис. 5.10 б).

Для катализаторов была предпринята попытка определения степени деградации в сочетании с измерением количества электричества, затраченного на протекание фарадеевских процессов. Стабильность катализаторов оценивали по изменению ЭХАП, полагая, что чем больше количество электричества, прошедшее через электрод за время стресс-теста, тем более активным катализатором соответствующих фарадеевских процессов он являлся. При этом отдельно суммировали, катодное (при потенциале 0.4 В) и анодное (при потенциале 1.0 В) количество электричества. Результаты проведенного стресс-теста отображены на рисунке 5.10 а. Количество электричества прошедшее через поверхность материалов меняется следующим образом: JM20 < PtCu/C1-N < Pt/C1-N. Отметим, что стабильность материалов, которая оценивалась по изменению ЭХАП увеличивается в том же ряду (Рис. 5.10 б). Таким образом, допирование углеродного носителя азотом позитивно влияет на стабильность как платиновых, так и платиномедных наночастиц.

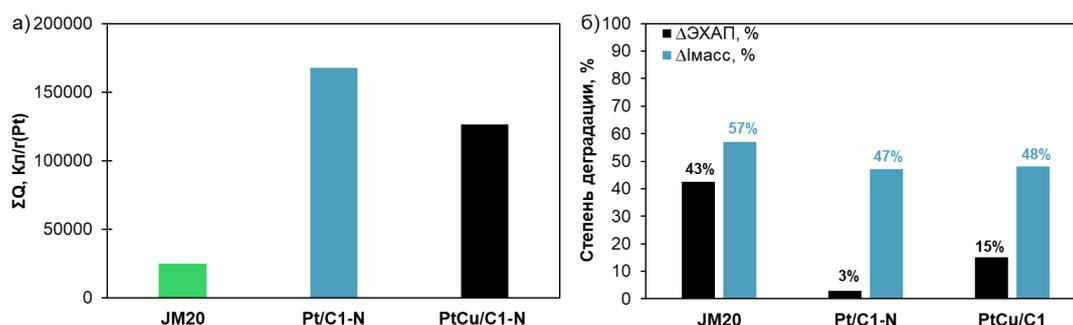


Рисунок 5.10 – Гистограммы, характеризующие количество электричества, прошедшее через катализатор во время стресс-тестирования (а); относительное изменение ЭХАП и массовой активности катализаторов после стресс-теста (б)

Было интересно проследить за изменениями в составе биметаллического катализатора, происходящими на разных этапах его эволюции. Для этого ранее проведенный анализ состава катализатора в состоянии «как получено», был дополнен определением состава после стадии стандартизации, а также после стресс-тестирования. Оказалось, что материал PtCu/C1-N демонстрирует высокую стабильность состава и, что особенно важно, практическое отсутствие изменений в составе в процессе стресс-тестирования.

При сравнении фотографий образцов на основе N-допированного носителя после стресс-тестирования видно, что в катализаторах увеличена доля агломератов наночастиц размером 7-10 нм (Рис. 5.11). По-видимому, это является следствием коалесценции агрегатированных (близко расположенных) кристаллитов Pt и PtCu в результате стресс-теста. Для платиноуглеродного катализатора характерно существенное изменение характера гистограммы размерного распределения наночастиц, связанное со снижением доли наночастиц размером 1-2.5 нм и увеличением доли более крупных НЧ – 3-6 нм (Рис. 5.12). Для PtCu/C1-N образца характер размерного распределение наночастиц изменился несущественно (Рис. 5.11). Отметим, что для этого образца заметна увеличившаяся доля наночастиц размером 1.5 – 2.0 нм и 4.5 – 7 нм.

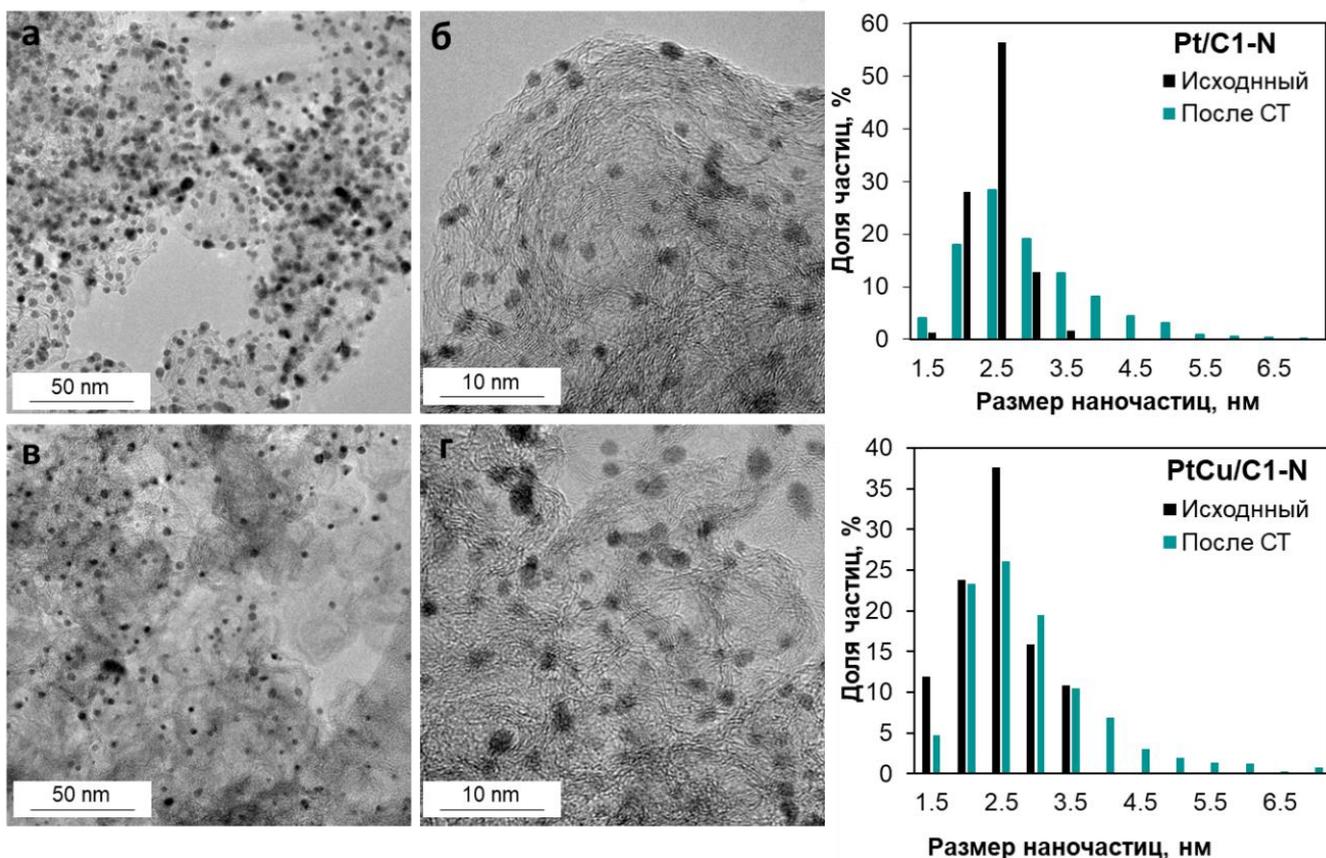


Рисунок 5.11 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов после стресс-тестирования Pt/C1-N (а, б); PtCu/C1-N (в, г). Гистограммы распределения наночастиц по размерам соответствующих материалах

Элементное картирование поверхности PtCu/C1-N катализатора после стресс-теста, как и сканирование состава отдельных наночастиц в линию, также подтвердило а) сохранение атомов меди в составе катализатора и б) равномерную локализацию атомов обоих компонентов в наночастицах (Рис. 5.12 а-в).

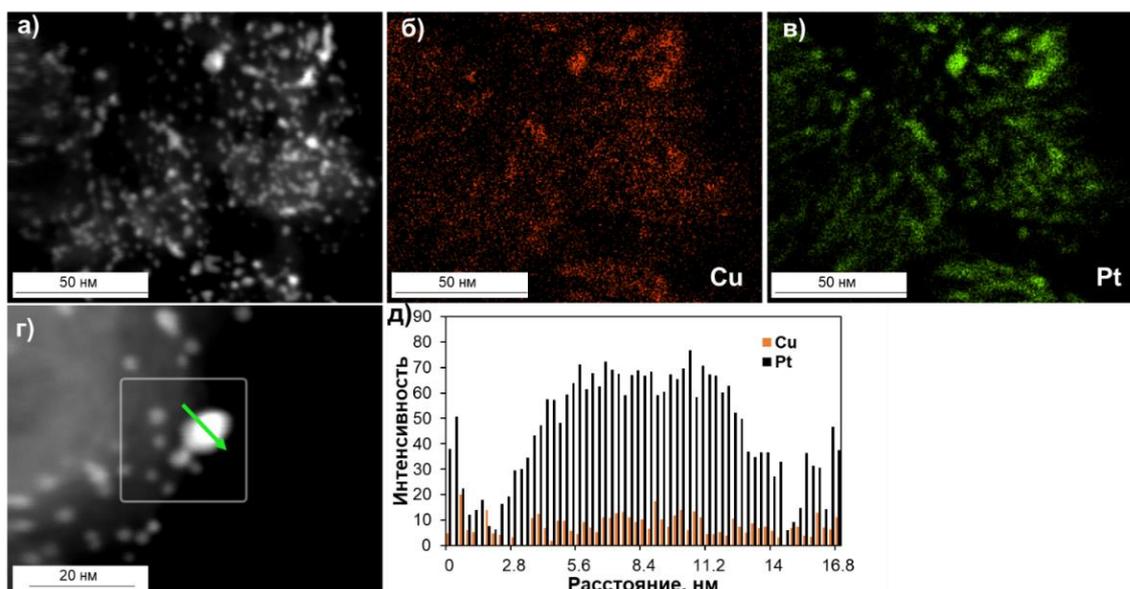


Рисунок 5.12 – Изображения просвечивающей растровой электронной микроскопии участков биметаллического катализатора (а, в). Элементное картирование участков поверхности (а, б). Зеленой стрелкой показано направление сканирования наночастиц в линию (г). Гистограмма сканирования наночастиц в линию образцов (д)

Таким образом, результаты проведённого исследования показали, что НЧ платины и её сплава, нанесённые на поверхность азотированного углеродного носителя (С1-N) в процессе стресс-тестирования в меньшей степени склонны к процессам агломерации. Такие процессы в свою очередь приводят к уменьшению электрохимических характеристик, чем коммерческий аналог JM20. Сочетание двух факторов - легирование Pt/C катализатора медью и допирование углеродного носителя атомами азота способствует получению электрокатализатора, устойчивого к различным механизмам деградации и характеризующегося высокими значениями функциональных характеристик после всех видов стресс-тестирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования установлено, что биметаллические наноструктурные PtCu/C катализаторы, проявляют более высокую стабильность по сравнению с Pt/C катализаторами с аналогичной загрузкой платины. Использование углеродных носителей, модифицированных атомами азота, позволило получить катализаторы, характеризующиеся малым размером и равномерным распределением НЧ по поверхности носителя. Платиносодержащие электрокатализаторы, на основе носителя C1-N показали высокие ЭХАП и масс-активность. При проведении ускоренных стресс-тестов деградация катализаторов Pt/C1-N и PtCu/C1-N была значительно меньше по сравнению с коммерческим аналогом во всех режимах стресс-тестирования. Причиной высокой стабильности послужило прочное закрепление НЧ на поверхности УН, обусловленное изменением электронного строения носителя в результате его допирования атомами азота. Сочетание двух подходов повышения стабильности: легирования платины атомами меди и модификации носителя, позволило получить электрокатализатор PtCu/C1-N с высокими функциональными характеристиками и высокой стабильностью. Установлено, что тест на стабильность в инертной атмосфере является менее агрессивным, чем в атмосфере O₂, а деградация материалов в таком протоколе выражена меньше, особенно при небольшой загрузке платины в катализаторе. Стресс-тестирование в атмосфере кислорода представляет собой имитацию реально работающего ТЭ и является перспективным для практического использования. Показано, что использование оценки эффективности катализаторов по количеству электричества, прошедшему через электрод за время стресс-тестирования, позволяет получить дополнительный параметр для оценки эффективности электрокатализаторов.

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. PtCu/C катализаторы, проявляют гораздо более высокую стабильность, особенно при тестировании в широком диапазоне потенциалов до 1.4 В по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами с аналогичной загрузкой

платины. Образование трехкомпонентной системы Pt-Cu-C препятствует окислению углеродный носитель и тем самым уменьшает деградацию электрокатализаторов. После стресс-тестирования при комнатной температуре катализатор, содержащий наночастицы с «луковичной» структурой, сохраняет большее количество легирующего компонента, чем биметаллический катализатор на основе НЧ сплава (твердого раствора).

2. Использование углеродного носителя, допированного атомами азота, приводит к улучшению электрохимического поведения нанесенных Pt-содержащих катализаторов в реакции восстановления кислорода. Совмещение двух подходов, приводящих к повышению коррозионно-морфологической стабильности (легирование платины медью и модификации углеродного носителя атомами азота) даёт возможность получить высокостабильный материал, удельная активность которого после стресс-тестирования превышает таковую у коммерческого аналога в 5 раз.

3. Расчет количества электричества, затраченного на процессы восстановления кислорода на поверхности электрокатализаторов и окисления поверхности металлов во время стресс-тестирования в режиме наложения прямоугольных импульсов потенциала, позволяет получить сведения об эффективности и кинетике деградации катализаторов.

4. Деградация катализаторов в условиях стресс-тестирования связана как с уменьшением их ЭХАП, так и со снижением доли наиболее активных в РВК граней платины (110) и (111). Поэтому измерение ЭХАП должно дополняться сравнением масс-активности катализатора до и после стресс-теста. Комплексное изучение электрохимического поведения и изменения структурно-морфологических характеристик электрокатализаторов в процессе и по окончании стресс-теста позволяет углубить понимание причин и особенностей их деградации.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Breeze, P. The Proton Exchange Membrane Fuel Cell / P. Breeze // Fuel Cells. – 2017. – P. 33–43.
2. Багоцкий, В.С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы / В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скудин // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – С. 1027–1045.
3. Gu, J. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches / J. Gu, Y.W. Zhang, F. Tao // Chemical Society Reviews. – 2012. – V. 41. – № 24. – P. 8050–8065.
4. Pavlov, V. I. Degradation of Pt/C electrocatalysts having different morphology in low-temperature PEM fuel cells / V. I. Pavlov, E. V. Gerasimova, E. V. Zolotukhina, G. M. Don, Y. A. Dobrovolsky, A. B. Yaroslavtsev // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11-12. – №11. – P. 743–750.
5. Alekseenko, A. A. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A. A. Alekseenko, E. A. Ashihina, S. P. Shpanko, V. A. Volochaev, O. I. Safronenko, V. E. Guterman // Applied Catalysis B: Environmental. – 2018. – V. 226. – P. 608–615.
6. Ярославцев, А.Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю.А. Добровольский, Н.С. Шаглаева, Л.А. Фролова, Е.В. Герасимова, Е.А. Сангинов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81. – С. 191–220.
7. Andersen, S.M. Studies on PEM fuel cell noble metal catalyst dissolution / S.M. Andersen, L. Grahl-Madsen, E.M. Skou // Solid State Ionics. – 2011. – V. 192. – № 1. – P. 602–606.
8. Hodnik, M. Identical location scanning electron microscopy: a case study of electrochemical degradation of PtNi nanoparticles using a new nondestructive method / M. Hodnik, M. Zorko, M. Bele, S. Hocevar, M. Gaberscek // J. Phys. Chem. C. – 2012. – V. 116. – № 40. – P. 21326–21333.

9. Huang, R. Structure and stability of platinum nanocrystals: from low-index to high-index facets. / R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21. – № 31. – P. 11578–11584.

10. Gao, F. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Modeling / F. Gao, B. Blunier, A. Miraoui // ISTE London: Hoboken. – 2012. – P. 239.

11. Cuenya, B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects / B.R. Cuenya // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – № 12. – P. 3127–3150.

12. Lv, H. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction / H. Lv, D. Li, D. Strmcnik, A.P. Paulikas, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic // *Nano Energy*. – 2016. – V. 29. – P. 149–165.

13. Alekseenko, A.A. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V.A. Volochaev, S.V. Belenov // *Inorg. Mater.* – 2015. – V. 51. – P. 1258–1263.

14. Koichi, M. Effect of particle size of platinum and platinum-cobalt catalysts on stability against load cycling / M. Koichi, H. Katsuichiro, T. Tomoyuki // *Platinum Metals Rev.* – 2010. – V. 54. – P. 223–232.

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

16. Santasalo-Aarnio, A. Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell / A. Santasalo-Aarnio, M. Borghei, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, V. Ruiz, T. Kallio // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37 – № 4. – P. 3415–3424.

17. Omasta, T. J. Importance of balancing membrane and electrode water in anion exchange membrane fuel cells / T. J. Omasta, L. Wang, X. Peng, C. A. Lewis, J. R. Varcoe, W. E. Mustain // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 375. – P. 205–213.

18. Price, E. Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components / E. Price // Johnson Matthey Technology Review. – 2017.

19. Hodnik, N. Stability of commercial Pt/C low temperature fuel cell catalyst: electrochemical IL-SEM study. / N. Hodnik, B. Jozinovi, M. Zorko, M. Gaberek // Acta Chim Slov. – 2014. – V. 61 – № 2. – P. 280–283.

20. Guterman, V.E. The Relationship BET ween Activity and Stability of Deposited Platinum-Carbon Electrocatalysts / V. E. Guterman, S. V. Belenov, A. A. Alekseenko, N. Yu. Tabachkova, V. A. Volochaev // Rus. J. Electrochem. – 2017. – V. 53. – P. 531–539.

21. 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. Pavlišič, A. R. Kamšek, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, L. Pavko, V.S. Šelih, M. Bele, P. Jovanovic, M. Gatalo, N. Hodnik // iScience. – 2021. – V. 2. – № 24. – P. 102102.

22. Ding, J. Nano-engineered intrapores in nanoparticles of PtNi networks for increased oxygen reduction reaction activity / J. Ding, J. Shan, H. Wang, J. Key, D. Brett, R. Wang // Journal of Power Sources. – 2018. – V. 374. – P. 48–54.

23. Han, B. Record activity and stability of dealloyed bimetallic catalysts for proton exchange membrane fuel cells / B. Han, C. E. Carlton, A. Kongkanand, R. S. Kukreja, B. R. Theobald, L. Gan, R. O'Malley, P. Strasser, F. T. Wagnerd, Y. Shao-Horn // Energy Environ. Sci. – 2015. – V. 8. – № 1 – P. 258–266.

24. 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. Menshchikov, A. Alekseenko, I. Pankov, M. Tolstunov, V. Guterman // Catalysts. - 2023. – V. 13. – № 2. – P. 243.

25. Alekseenko, A.A. The electrochemical activation mode as a way to exceptional ORR performance of nanostructured PtCu/C materials / A. A. Alekseenko, A. S. Pavlets, S.V. Belenov, O. I. Safronenko, I. V. Pankov, V. E. Guterman // Applied Surface Science. – 2022. – V. 595. – P. 153533.

26. Hodnik, N. Effect of ordering of PtCu₃ nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction / N. Hodnik, C. Jeyabharathi, J. C Meier, et al. // *Phys Chem Chem Phys.* – 2014. – V. 16. – № 27 – P. 13610–13615.

27. Strasser, P. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts / P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson // *Nat. Chem.* – 2010. – V. 2. – P. 454–460.

28. Snyder, J. Structure/Processing/Properties Relationships in Nanoporous Nanoparticles as Applied to Catalysis of the Cathodic Oxygen Reduction Reaction / J. Snyder, I. McCue, K. Livi, J. Erlebacher // *Journal of the American Chemical Society.* – 2012. – V. 134. – № 20. – P. 8633–8645.

29. Zhang, X.F. Solvothermal synthesis of monodisperse PtCu dodecahedral nanoframes with enhanced catalytic activity and durability for hydrogen evolution reaction / X. F. Zhang, A. J. Wang, L. Zhang, J. H. Yuan, Z. Q. Li, J. J. Feng // *ACS Applied Energy Materials.* – 2018. – V. 1. – P. 5054–5061.

30. Dutta, I. Electrochemical and Structural Study of a Chemically Dealloyed PtCu Oxygen Reduction Catalyst / I. Dutta, M. K. Carpenter, M. P. Balogh, J.M. Ziegelbauer, T.E. Moylan, M.H. Atwan, N.P. Irish // *Journal of Physical Chemistry.* – 2010. – V. 114. – P. 16309–16320.

31. Henning, S. Effect of Acid Washing on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt-Cu Aerogel Catalysts. / S. Henning, L. Kühn, J. Herranz, M. Nachtegaal, R. Hübner, M. Werheid, T. J Schmidt // *Electrochimica Acta.* – 2017. – V. 233. – P. 210–217.

32. Menshchikov, V.S. De-Alloyed PtCu/C Catalysts of Methanol Electrooxidation / V. S. Menshchikov, V. E. Guterman, S. V. Belenov, O.A. Spiridonova, D. V. Rezvan // *Russian Journal of Electrochemistry* – 2020. – V. 56. – № 10. – P. 850–858.

33. Ge, X. A Core-Shell Nanoporous Pt-Cu Catalyst with Tunable Composition and High Catalytic Activity / X. Ge // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – V. 23. – P. 4156–4162.
34. Ji, M. Synthesis of Metal Sulfide Core-Shell Nanoribbons / M. Ji, J. Liu, J. Zhang, H. Zhu // *Nano Research.* – 2015. – V. 8. – P. 271–280.
35. 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. Y. Tabachkova, O.I. Safronenko, et al. // *Int J Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – № 7. – P. 3676–3687.
36. Cui, C. Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis / C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser // *Nat Mater.* – 2013. – V. 12 – № 8. – P. 765–771.
37. Pak Hoe, L. Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH / L. Pak Hoe, M. Boaventura, T. Lagarteira, L. Kee Shyuan, A. Mendes // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – V. 43. – P. 16998–17011.
38. Geim, A.K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // *Nanosci. Technol.* – 2009. – V. 6. – P. 11–19.
39. Shao, Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution / Y. Shao, G. Yin, J. Zhang, Y. Gao // *Electrochimica Acta.* – 2006. – V. 51 – P. 5853–5857.
40. Golovin, V. A. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells / V. A. Golovin, N. V. Maltseva, E. N. Gribov, A. G. Okunev // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – P. 11159–11165.
41. Yang, L. Boron-Doped Carbon Nanotubes as Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction / L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 7132–7135.

42. Gong, K. P. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction / K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 760–764.

43. Qu, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells / L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 1321–1326.

44. Wang, J. Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO₂-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction / J. Wang, M. Xu, J. Zhao, H. Fang, Q. Huang, W. Xiao, T. Li, D. Wang // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 237. – P. 228–236.

45. Behafarid, F. Coarsening phenomena of metal nanoparticles and the influence of the support pre-treatment: Pt/TiO₂(110) / F. Behafarid, B. R. Cuenya // *Surface Science*. – 2012. – V. 606. – № 11–12. – P. 908–918.

46. Cheng, J. Highly Stable Electrocatalysts Supported on Nitrogen-Self-Doped Three-Dimensional Graphene-Like Networks with Hierarchical Porous Structures / J. Cheng, Y. Li, X. Huang, Q. Wang, A. Mei, P. Kang Shen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – P. 1492–1497.

47. Zhuang, S. A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement / S. Zhuang, B. B. Nunna, D. Mandal, E. S. Lee // *Nano-Structures & Nano-Objects*. – 2018. – V. 15. – P. 140–152.

48. Chhina, H. High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. / H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 179 – № 1. – P. 50–59.

49. Jamil, M.F. One-step fabrication of new generation graphene-based electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells by a novel electrophoretic deposition / M. F. Jamil, E. Biçer, B. Yarar Kaplan, S. Alkan Gürsel // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – P. 5653–5663.

50. Bera, M. Effect of structural disparity of graphene-based materials on thermo-mechanical and surface properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites / M. Bera, P. K. Maji // *Polymer*. – 2017. – V. 119. – P. 118–133.

51. Armano, A. Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene / A. Armano, S. Agnello // *C—J. Carbon Res.* — 2019. – V. 5. – P. 67.

52. Alekseeva, O.K. Graphene and Graphene-Like Materials for Hydrogen Energy / O. K. Alekseeva, I. V. Pushkareva, A.S. Pushkarev, V. N. Fateev // *Nanotechnol. Russ.* – 2020. – V. 15. – P. 273–300.

53. Tkachev, S.V. Reduced graphene oxide / S. V. Tkachev, E. Y. Buslaeva, A. V. Naumkin, S. L. Kotova, I. V. Laure, S. P. Gubin // *Inorg. Mater.* – 2012. – V. 48. – P. 796–802.

54. Mamat, M. The performance and degradation of Pt electrocatalysts on novel carbon carriers for PEMFC applications / M. Mamat, S. Grigoriev, K. Dzhus, D. Grant, G. Walker // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – P. 7580–7587.

55. Chen, M. Pt Alloy Nanoparticles Decorated on Large-Size Nitrogen-Doped Graphene Tubes for Highly Stable Oxygen-Reduction Catalysts / M. Chen, S. Hwang, J. Li, S. Karakalos, K. Chen, Y. He, G. Wu // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10. – P. 17318–17326.

56. Sheng, Z.-H. Catalyst-Free Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene via Thermal Annealing Graphite Oxide with Melamine and Its Excellent Electrocatalysis / Z.-H Sheng, L. Shao, J.-J., Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, // *ACS Nano*. – 2011. – V. 5. – P. 4350–4358.

57. Liu, R. Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Graphitic Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction / R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 49. – P. 2565 –2569.

58. Goriparti, S. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries / S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia // *J. Power Sources*. – 2014. – V. 257. – P. 421–443.

59. Yang, Z. Sulfur-Doped Graphene as an Efficient Metal-free Cathode Catalyst for Oxygen Reduction / Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, S. Huang // ACS Nano – 2012. – V. 6. – P. 205–211.

60. Yang, D.-S. Phosphorus-Doped Ordered Mesoporous Carbons with Different Lengths as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media/ D.-S. Yang, D., Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yu // Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 16127–16130.

61. Liu, Z.-W. Phosphorus-Doped Graphite Layers with High Electrocatalytic Activity for the O₂ Reduction in an Alkaline Medium / Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – P. 3257–3261.

62. Ge, X. Oxygen Reduction in Alkaline Media: From Mechanisms to Recent Advances of Catalysts / X. Ge, A. Sumboja, D. Wu, T., An, B. Li, F. W. T. Goh, Z. Liu // ACS Catal. – 2015. – V. 5. – P. 4643–4667.

63. Wang, S. BCN Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction / S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J.-B. Baek, L. Dai // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – P. 4209–4212.

64. Harzer, G. S., Tailoring Catalyst Morphology towards High Performance for Low Pt Loaded PEMFC Cathodes / G. S. Harzer, A. Orfanidi, H. El-Sayed, P. Madkikar, H. A. Gasteiger // J. Electrochem. Soc. – 2018. – V. 165. – P. F770–F779.

65. Schmies, H. The Impact of Carbon Support Functionalization on the Electrochemical Stability of Pt Fuel Cell Catalysts. Chemistry of Materials / H. Schmies, E. Hornberger, B. Anke, T. Jurzinsky, H. N. Nong, F. Dionigi, P. Strasser // Chem. Mater. – 2018. – V. 30. – P. 7287–7295.

66. Cao, J. Pt/XC-72 catalysts coated with nitrogen-doped carbon (Pt/XC-72@C-N) for methanol electro-oxidation / J. Cao, Y. Chu, X. Tan / Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 144. – P. 17–24.

67. Deng, Y. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors / Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji // J. of Mat. Chem. A. – 2016. – V. 4. – P. 1144–1173.

68. Gong, K. NitrogenDoped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction / K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai // *Science*. – 2009. – V. 323. – P. 760–764.

69. Chen, Z. Highly Active Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cell / Z. Chen, D. Higgins, H.S. Tao, R.S. Hsu, Z. W. Chen // *Applications. J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113. – P. 21008–21013.

70. Maldonado, S. Influence of Nitrogen Doping on Oxygen Reduction Electrocatalysis at Carbon Nanofiber / S. Maldonado, K. J. Stevenson // *Electrodes. J. Phys. Chem. B*. – 2005. – V. 109. – P. 4707–4716.

71. Sharifi, T. Formation of Active Sites for Oxygen Reduction Reactions by Transformation of Nitrogen Functionalities in Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes / T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg // *ACS Nano*. – 2016. – V. 6. – P. 8904–8912.

72. Tsai, C.-W. Nitrogen-doped graphene nanosheet-supported non-precious iron nitride nanoparticles as an efficient electrocatalyst for oxygen reduction / C.-W. Tsai, M.-H. Tu, C.-J. Chen, T.-F. Hung, R.-S. Liu, W.-R. Liu, X.-K. Xing // *RSC Advances*. – 2011. – V. 1. – P. 1349–1357.

73. Deng, Y. Review on recent advances in nitrogen-doped carbons: preparations and applications in supercapacitors. / Y. Deng, Y. Xie, K. Zou, X. Ji // (2016). *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4 – № 4. – P. 1144–1173.

74. Wang, X. N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia / X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, H. Dai // *Science*. – 2009. – V. 324. – P. 768–771.

75. Zheng, Y. Nanoporous Graphitic-C₃N₄@Carbon Metal-Free Electrocatalysts for Highly Efficient Oxygen Reduction / Y. Zheng, Y. Jiao, J. Chen, J. Liu, J. Liang, A. Du, S. Z. Qiao // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 20116–20119.

76. Matcha, K. Metal-Free Cross-Dehydrogenative Coupling of Heterocycles with Aldehydes / K. Matcha, A.P. Antonchick // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – V. 52. – P. 2082 –2086.

77. Zhao, Y., Self-Supporting Oxygen Reduction Electrocatalysts Made from a Nitrogen-Rich Network Polymer / Y. Zhao, K. Watanabe, K. Hashimoto // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 19528–19531.

78. Chen, Y. Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells / Y. Chen, J. Wang, H. Liu // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V. 115. – P. 3769 – 3776.

79. Hussain, S. Oxygen Electroreduction on Pt Nanoparticles Deposited on Reduced Graphene Oxide and N-doped Reduced Graphene Oxide Prepared by Plasma-assisted Synthesis in Aqueous Solution / S. Hussain, H. Erikson, N. Kongi, A. Treshchalov, M. Rähn, M. Kook, K. Tammeveski // *ChemElectroChem.* – 2018. – V. 5. – P. 2902–2911.

80. Schmies, H. The Impact of Carbon Support Functionalization on the Electrochemical Stability of Pt Fuel Cell Catalysts. Chemistry of Materials / H. Schmies, E. Hornberger, B. Anke, T. Jurzinsky, H. N. Nong, F. Dionigi, P. Strasser // *Chem. Mater.* – 2018. – V. 30. – P. 7287–7295.

81. Park, Yu-Ch. Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation / Yu-Ch. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe // *Electrochim. Acta.* – 2014. – V. 123. – P. 84–98.

82. Riese, A. Accelerated stress testing by rotating disk electrode for carbon corrosion in fuel cell catalyst supports / A. Riese, D. Banham, S. Ye, X. Sun // *J. Electrochem. Soc.* – 2015. – V. 162. – P. F783–F788.

83. Guterman, V.E. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts / V. E. Guterman, S. V. Belenov, A. A. Alekseenko, L. Rui, N. Y. Tabachkova, O. I. Safronenko // *Electrocatal.* – 2018. – V. 9. – P. 550–562.

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

85. Angerstein-Kozłowska, H. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces / H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp // J. Electroanal. Chem. – 1973. – V. 43 – P. 9–36.

86. Huang, R. Structure and stability of platinum nanocrystals: from low-index to high-index facets / R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun // (2011). Journal of Materials Chemistry. – 2011. – V. 21. – № 31 – P. 11578.

87. Kinoshita, K. Potential cycling effects on platinum electrocatalyst surfaces / K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart // J. Electroanal. Chem. – 1973. – V. 48. – P. 157–166.

88. Wang, X. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell / X. Wang, X. Z. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. S. Yan // J. Power Sources. – 2006. – V. 158. – P. 154–159.

89. Wang, X. P. Effect of voltage on platinum dissolution relevance to polymer electrolyte fuel cells / X. P. Wang, R. Kumar, D. J. Myers // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – V. 9. – P. A225–A227.

90. Rand, D. A. J. A study of the dissolution of platinum, palladium, rhodium and gold electrodes in 1 M sulphuric acid by cyclic voltammetry / D. A. J. Rand, R. Woods // J. Electroanal. Chem. – 1972. – V. 35. – P. 209–218.

91. Mitsushima, S. Consumption rate of Pt under potential cycling / S. Mitsushima, S. Kawahara, K.-I. Ota, N. Kamiya // J. Electrochem. Soc. – 2007. – V. 154. – P. B153–B158.

92. Mitsushima, S. Solubility of platinum in acidic media (I) – in sulfuric acid / S. Mitsushima, Y. Koizumi, K. Ota, N. Kamiya // Electrochemistry. – 2007. – V. 75. – P. 155–158.

93. Bett, J. A. S. Crystallite growth of platinum dispersed on graphitized carbon black: II. Effect of liquid environment / J. A. S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart // J. Catal. – 1976. – V. 41. – P. 124–133.

94. Blurton, K. F. Surface area loss of platinum supported on graphite / K. F. Blurton, H. R. Kunz, D. R. Rutt // Electrochim. Acta. – 1978. – V. 23. – P. 183–190.

95. Virkar, A. V. Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells / A. V. Virkar, Y. K. Zhou // (2007) *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – V. 154. – P. B540–B546.

96. Honji, A. Agglomeration of platinum particles supported on carbon in phosphoric acid / A. Honji, T. Mori, K. Tamura, Y. Hishinuma / (1988) *J. Electrochem. Soc.* – 1988. – V. 135. – P. 355–359.

97. Voorhees, P. W. The theory of Ostwald ripening / P. W. Voorhees // *J. Stat. Phys.* – 1985. – V. 38. – P. 231–252.

98. Xie, J. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions / J. Xie, D. L. Wood, K. L. More, P. Atanassov, R. L. Borup // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. A1011–A1020.

99. Xie, J. Durability of PEFCs at high humidity conditions / J. Xie, D. L. Wood, D. M. Wayne, T. A. Zawodzinski, P. Atanassov, R. L. Borup // *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. A104–A113.

100. Bindra, P. Platinum dissolution in concentrated phosphoric-acid / P. Bindra, S. J. Clouser, E. Yeager // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126. – P. 1631–1632.

101. Kinoshita, K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties / K. Kinoshita // Wiley, New York, NY. – 1988.

102. Stevens, D. A. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts / D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn // (2005) *J. Electrochem. Soc.* – 2005. – V. 152. – P. A2309–A2315.

103. Roen, L. M. Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes, / L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvi // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2004. – V. 7. – P. A19–A24.

104. Mathias, M. F. Two fuel cell cars in every garage? / M. F. Mathias, R. Makharia, H. A. Gasteiger, J. J. Conley, T. J. Fuller, C. J. Gittleman, S. S. Kocha, D. P. Miller, C. K. Mittelsteadt, T. Xie, S. G. Yan, P. T. Yu // *Interface.* – 2005. – V. 14. – P. 24–35.

105. Karl, J.J. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale / J.Karl, J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – № 10. – P. 1144-1147.

106. Shao, Y. Understanding and Approaches for the Durability Issues of Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cell / Y. Shao, G. Yin, Y. Gao // *Journal of Power Sources* – 2007 – № 171. – P. 558–566.

107. Beilstein, J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J. Beilstein, C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. Mayrhofer // *Nanotechnol.* – 2014. – № 5– P. 44–67.

108. Zignani, S. C. Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells / S. C. Zignani, E. Antolini, E. R. Gonzalez // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V. 182. – P. 83–90.

109. 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 Adv.* – 2021. – V. 3. – P. 1342–1351.

110. An innovative accelerated stress test representative of automotive PEMFC degradation mechanisms validated on 1000 hours real-world operation / E. Colombo, A. Baricci, D. Mora, L. Guetaz, A. Casalegno // *J Power Sources*. – 2023. – V. 580. – P. 233376

111. Lai, Y.-H. Accelerated stress testing of fuel cell membranes subjected to combined mechanical/chemical stressors and cerium migration / Y.-H. Lai, K.M. Rahmoeller, J.H. Hurst, R.S. Kukreja, M. Atwan, A.J. Maslyn, C. S. Gittleman // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – V. 165. – P. F3217–F3229.

112. Zhang, Y. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test / Y. Zhang, S. Chen, Y. Wang, W. Ding, R. Wu, L. Li, X. Qi, Z. Wei // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 273. – P. 62-69.

113. Borup, R. L. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements / R. L. Borup, R. J. Davey, F. H. Garzon, D. L. Wood, M. A. Inbody // Journal of Power Sources. – 2006. – V. 163. - № 3. – P. 76-81.

114. Borup, R. L. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability / R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin, R. Mukundan, R. K. Ahluwalia, D. A. Cullen, K. L. More, A. Z. Weber, D. J. Myers // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. – V. 21. – P. 192-200.

115. Stariha, S. Recent Advances in Catalyst Accelerated Stress Tests for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells / S. Stariha, N. Macauley, B. Sneed, D. Langlois, K. More, R. Mukundan, R. Borup // Journal of The Electrochemical Society. – 2018. – V. 165. – P. F492-F501.

116. Hasché, F. Activity, stability, and degradation mechanisms of platinum and platinum alloy nanoparticle PEM fuel cell electrocatalysts // vorgelegt von Diplom - Chemiker Frédéric Hasché aus Berlin. – 2012.

117. Borup, R.L. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability / R.L. Borup, A. Kusoglu, K.C. Neyerlin, R. Mukundan, R.K. Ahluwalia, D.A. Cullen, K.L. More, A.Z. Weber, D.J. Myers // Curr. Opin. Electrochem. – 2020. – V. 21 – P. 192–200

118. Hua, Z. A review on lifetime prediction of proton exchange membrane fuel cells system / Z. Hua, Z. Zheng, E. Pahon, M.C. P´era, F. Gao // J. Power Sources. – 2022. V. 529.

119. Takahashi, T. Accelerated durability testing of fuel cell stacks for commercial automotive applications: a case study / T. Takahashi, T. Ikeda, K. Murata, O. Hotaka, S. Hasegawa, Y. Tachikawa, M. Nishihara, J. Matsuda, T. Kitahara, S.M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki // J. Electrochem. Soc. – 2022. – V. 169. – P. 044523.

120. Colombo, E. Mitigating PEMFC degradation during start-up: locally resolved experimental analysis and transient physical modelling / E. Colombo, A. Bisello, A. Casalegno, A. Baricci // J. Electrochem. Soc. – 2021. – V. 168. – P. 054508.

121. Perry, R. L. Presentation at Department of Energy Hydrogen and Fuel Cells Program and Vehicle Technologies Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting – 2012.

122. Uchimura, M. The Impact of Cycle Profile on PEMFC Durability. / M. Uchimura, S. A. Kocha // ECS Transactions. – 2007. – V. 11 – P. 1215–1226.

123. Chen, S. Nanostructured Polyaniline-Decorated Pt/C@PANI Core–Shell Catalyst with Enhanced Durability and Activity / S. Chen, Z. Wei, X. Qi, L. Dong, Y.-G. Guo, L. Wan, L. Li // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V.134. - .32. – P. 13252–13255.

124. Mezzavilla, S. Structure–Activity–Stability Relationships for Space-Confined Pt_xNi_y Nanoparticles in the Oxygen Reduction Reaction / S. Mezzavilla, C. Baldizzone, A.-C. Swertz, N. Hodnik, E. Pizzutilo, G. Polymeros, G. P. Keeley, J. Knossalla, M. Heggen, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth // ACS Catalysis. – 2016. – V. 6. – №. 12. – P. 8058–8068.

125. 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. - №.3. – P. 1131–1138

126. Nagai, T. Improved Accelerated Stress Tests for ORR Catalysts Using a Rotating Disk Electrode / T. Nagai, C. Jahn, H. Jia, // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V.166. - №.7. – P. F3111–F3115

127. Speder, J. On the influence of the Pt to carbon ratio on the degradation of high surface area carbon supported PEM fuel cell electrocatalysts / J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Arenz // Electrochemistry Communications. – 2013. – V. 34. – P.153–156

128. Pech-Pech, I.E. Nanoparticles of Ag with a Pt and Pd rich surface supported on carbon as a new catalyst for the oxygen electroreduction reaction (ORR) in acid electrolytes: Part 1 / I.E. Pech-Pech, D. F. Gervasio, A. Godínez-García, O. Solorza-Feria, J.F. Perez Robles // Journal of Power Sources. – 2015. – V. 276. – P. 365–373.

129. Kabbabi, A. In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol at platinum–ruthenium bulk alloy electrodes / A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy // *J. of Electroanal. Chem.* – 1998. – V. 444. – № 1. – P. 41–53.

130. Santasalo-Aarnio, A. Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell. / A. Santasalo-Aarnio, M. Borghei, I. Anoshkin, A. Nasibulin, E. Kauppinen, V. Ruiz, T. Kallio // (2012). *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – P. 3415–3424.

131. Santasalo-Aarnio, A. Durability of different carbon nanomaterial supports with PtRu catalyst in a direct methanol fuel cell / A. Santasalo-Aarnio, M. Borghei, I. V. Anoshkin, A. G. Nasibulin, E. I. Kauppinen, V. Ruiz, T. Kallio // *International Journal of Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – P. 3415–3424

132. Guo, J.W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells, / J.W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong // *Electrochimica Acta.* – 2005. – V. 51. – P. 754-763.

133. Haifeng, L. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction / L. Haifeng, L. Dongguo, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, N. M. Markovic, V.R. Stamenkovic // *Nano Energy.* – 2015. – № 22– P. 106–123.

134. Paperzh, K. Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts / K. Paperzh, A. Alekseenko, M. Danilenko, I. Pankov, V. E. Guterman // *ACS Applied Energy Materials.* – 2022. – V. 5. – № 8. – P. 9530–9541.

135. Speder, J. On the influence of the Pt to carbon ratio on the degradation of high surface area carbon supported PEM fuel cell electrocatalysts / J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Arenz // (2013). *Electrochemistry Communications.* – 2013. – V. 34. – P. 153–156.

136. Paperzh, K.O. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? /

K.O Paperzh., A.A. Alekseenko, O.A. Safronenko, V.E. Guterman., V.A. Volochaev, I.V. Pankov // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – V. 11. – P. 593–606.

137. Oezaslan, M. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale / M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 514–524.

138. Huang, X. High-performance transition metal-doped Pt₃Ni octahedra for oxygen reduction reaction / X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, Y. Huang // *Science*. – 2015. – V. 348. – P. 1230–1234.

139. Jafri, I. R. Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell / I. R. Jafri, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu // *J. Mater. Chem.* – 2010. – V. 20. – P. 7114–7129.

140. Zhang, L. Mechanisms of oxygen reduction reaction on nitrogen-doped graphene for fuel cells / L. Zhang, Z. Xia, // *J. Phys. Chem. C*. – 2011. – V. 115. – P. 11170–11176.

141. Mardle, P. Thin film electrodes from Pt nanorods supported on aligned N-CNTs for proton exchange membrane fuel cells / P. Mardle, X. Ji, J. Wu, S. Guan, H. Dong, S. Du // *Appl. Catal. B: Environmental*. – 2019. – P. 118031.

142. Zheng, X. N-, P-, and S-doped graphene-like carbon catalysts derived from onium salts with enhanced oxygen chemisorption for Zn-air battery cathodes / X. Zheng, J. Wu, X. Cao, J. Abbott, C. Jin, H. Wang, P. Strasser, R. Yang, X. Chen, G. Wu, // *Appl. Catal. B*. – 2019. – V. 241. – P. 442–451.

143. Harzer, G. S. Tailoring Catalyst Morphology towards High Performance for Low Pt Loaded PEMFC Cathodes / G. S. Harzer, A. Orfanidi, H. El-Sayed, P. Madkikar, H. A. Gasteiger // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – V. 165. – P. F770–F779.

144. Ramaswamy, N. Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode / N. Ramaswamy, W. Gu, J. M. Ziegelbauer, S. Kumaraguru // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – V. 167. – P. 064515.

145. Ott, S. Ionomer distribution control in porous carbon supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells / S. Ott,

A. Orfanidi, H. Schmies, B. Anke, H.N. Nong, J. Hjbner, D. Gernert, M. Gliech, M. Lerch, P. Strasser // *Nat. Mat.* – 2020. – V. 19. – P.77–85.

146. Reddy, A. L. M. Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene Films for Lithium Battery application / A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan // *ACS Nano.* – 2010. – V. 4. – P. 6337–6342.

147. Langford, J.I. Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size / J.I. Langford, A.J.C. Wilson // *J. Appl. Cryst.* – 1978. – V. 11. – P. 102–113.

148. Forouzandeh, F. Understanding the Corrosion Resistance of Meso- and Micro-Porous Carbons for Application in PEM Fuel Cells / F. Forouzandeh, X. Li, D. W. Banham, F. Feng, S. Ye, V. Birss // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2018. – V. 165. – P. F3230–F3240

149. Forouzandeh, F. Evaluation of the corrosion resistance of carbons for use as PEM fuel cell cathode supports / F. Forouzandeh, X. Li, D. W. Banham, F. Feng, S. Ye, V. Birss // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2015. – V. 162. – P. F1333.

150. Guterman, V.E. PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) Electrocatalysts: Effects of Alloying Components on Morphology and Electrochemically Active Surface Areas / V.E. Guterman, T.A. Lastovina, S.V. Belenov et al. // *J. Solid State Electrochem.* – 2014. – V. 18. – P. 1307.

151. Yano, H. Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells / H. Yano, M. Watanabea, A. Iiyamaa, H. Uchida // *Nano Energy.* – 2016. – V. 29. – P. 323.

152. Moguchikh, E.A. Effect of the Composition and Structure of Pt(Cu)/C Electrocatalysts on Their Stability under Different Stress Test Conditions / E.A. Moguchikh, A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, N.Y. Tabachkova, V.S. Menshchikov // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2018. – V. 54. – № 11. – P. 979.

153. Inaba, M. Effect of core size on activity and durability of Pt core–shell catalysts for PEFCs / M. Inaba, H. Ito, H. Tsuji, T. Wada, M. Banno, H. Yamada / *ECS Trans.* – 2010. – V. 33 – P. 231.

154. Moguchikh, E.A. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / E.A. Moguchikh, K.O. Paperj, A.A. Alekseenko, E. N. Gribov, N. Yu. Tabachkova, N. V. Maltseva, A. G. Tkachev, E. A. Neskoromnaya, A. V. Melezhik, V. V. Butova, O. I. Safronenko, V. E. Guterman // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2022. – V. 52. – № 2. – P. 231.

155. Moguchikh, E.A. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction / A.A. Alekseenko, A.S. Pavlets, E.A. Moguchikh, E. N. Gribov, M.I. Tolstunov, S.V. Belenov, V. E. Guterman // *Catalysts*. – 2022. – V. 12. – № 4. – P. 414.

156. Moguchikh, E.A. Activity and Stability of a Platinum Nanostructured Catalyst Deposited onto a Nitrogen-Doped Carbonaceous Support / E.A. Moguchikh, K.O. Paperj, A.A. Alekseenko, E. N. Gribov, V. E. Guterman // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2022. – V. 58. – № 6. – P. 502.

157. Leontyev, I.N. XRD and electrochemical investigation of particle size effects in platinum–cobalt cathode electrocatalysts for oxygen reduction / I.N. Leontyev, V.E. Guterman, E.B. Pakhomova, P.E. Timoshenko, A.V. Guterman, I.N. Zakharchenko, G.P. Petin, B. Dkhil // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 500. – P. 241–246.

158. Ott, S. Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells. / S. Ott, A. Orfanidi, H. Schmies, et al. // *Nat. Mater.* – 2020. – V. 19. – P. 77–85.

159. Harzer, G. S. Tailoring Catalyst Morphology towards High Performance for Low Pt Loaded PEMFC Cathodes / G. S. Harzer, A. Orfanidi, H. El-Sayed, P. Madkikar, H. A. Gasteiger // (2018). *Journal of The Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – P. F770–F779.

160. Luo, Y. Molybdenum Doping Augments Platinum-Copper Oxygen Reduction Electrocatalyst / N. Alonso-Vante, Yu. Luo, B. Kirchoff, D. Fantauzzi, L. Calvillo, L. A. Estudillo-Wong, G. Granozzi, T. Jacob // *ChemSusChem*. – 2017. – V. 11. – №1. – P. 193–201

161. Weidenthaler, C. X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC) / C. Weidenthaler, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Shuth. // *Microp. Mesop. Mater.* – 2006. – V. 88. – P. 238–243.

162. Li, Z. Colloidal imprinting: A novel approach to the synthesis of mesoporous carbons / Z. Li, M. Jaroniec, // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 9208–9209

163. Sing, K. S. W. Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska, // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57. – №. 4. – P. 603–619

164. Golovin, V. A. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells / V. A. Golovin, N. V. Maltseva, E. N. Gribov, A. G. Okunev // *Int. J. Hydrogen Energ.* - 2017. – V.42. – №. 16. – P. 11159–11165

165. 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. – P. 2433–2444

166. Pushkarev, A. S. Plasma doping of nanostructured reduced graphene oxide / A. S. Pushkarev, O. K. Alekseeva, I. V. Pushkareva, B. L. Shapir, R. G. Chumakov, V. V. Tishkin, M. V. Kozlova, V. N. Kalinichenko, V. N. Fateev // *Nanotechnol. Russ.* – 2020. – V. 15. – P. 735–740

167. Botas, C. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide / C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez, // *Carbon.* – 2013. – V. 52. – P. 476–485

168. Ishitani, A. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber / A. Ishitani // *Carbon* 1983. – V. 19. – №.4. – P. 269–275.

169. Jansen, R. J. J. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon / R. J. J. Jansen, H. V. Beccum // *Carbon.* – 1995. – V. 33. – P. 1021 – 1027

170. Weidenthaler, C. X-ray photoelectron spectroscopic studies of PAN-based ordered mesoporous carbons (OMC) / C. Weidenthaler, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Shuth. // *Microp. Mesop. Mater.* – 2006. – V. 88. – P. 238–243.

171. Yamada, Ya. Nitrogen-containing graphene analysed by X-ray photoelectron spectroscopy / Ya. Yamada, Yu. Kim, Sh. Matsuo, S. Sato. // *Carbon.* – 2014. – V. 10. – P. 59–74

172. Orfanidi, A. The Key to High Performance Low Pt Loaded Electrodes / Orfanidi, A., Madkikar, P., El-Sayed, H. A., Harzer, G. S., Kratky, T., & Gasteiger, H. A. // *J. Electrochem. Soc.* 2017. – V. 164. – №. 4. – P. F418–F426

173. Meier, J. C. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – V. 5. – P. 44–67

174. Lin, R. High durability of Pt-Ni-Ir/C ternary catalyst of PEMFC by stepwise reduction synthesis / R. Lin, L. Che, D. Shen, X. Cai, // *Electrochim. Acta.* – 2020. – V. 330. – P. 135251

175. Moguchikh, E.A. Durability of Commercial Catalysts within Relevant Stress Testing Protocols / E.A. Moguchikh, K.O. Paperzh, I. V. Pankov, S.V. Belenov, A.A. Alekseenko // *Catalysts.* – 2023. – V. 13. № 6. – P. 923.

176. Moguchikh, E.A. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation / K.O. Paperzh, E.A. Moguchikh, I.V. Pankov, S.V. Belenov, A.A. Alekseenko // *Inorganics.* – 2023. – V. 11. № 6. – P. 237.

177. Bertin, E. Durability study of platinum nanoparticles supported on gas-phase synthesized graphene in oxygen reduction reaction conditions / E. Bertin, A. Münzer, S. Reichenberger, R. Streubel, T. Vinnay, H. Wiggers, C. Schulz, S. Barcikowski, G. Marzun, // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – V. 467. – P. 1181–1186.

178. Wang, Y. Highly active and stable platinum catalyst supported on porous carbon nanofibers for improved performance of PEMFC / Y. Wang, J. Jin, S. Yang, G. Li, J. Qiao // *Electrochim. Acta.* – 2015. – V. 177. – P. 181–189

179. Huang, J. An Alternate Aqueous Phase Synthesis of the Pt₃Co/C Catalyst towards Efficient Oxygen Reduction Reaction / J. Huang, C. Ding, Y. Yang, G. Liu, W. Cai // Chinese J. Catal. – 2019. – V. 12. – P.40

180. Angel, G. M. A. Realising the Electrochemical Stability of Graphene: Scalable Synthesis of Ultra-durable Platinum Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction / G. M. A. Angel, N. Mansor, R. Jervis, Z. Rana, C. Gibbs, A. Seel, A. F. R. Kilpatrick, P. R. Shearing, Ch. A. Howard, D. J. L. Brett, Cullen, P. // Nanoscale. – 2020 – V.12. - P. 16113–16122

181. Wang, X. X., Carbon nanocages: A new support material for Pt catalyst with remarkably high durability / X. X. Wang, Z. H. Tan, M. Zeng, J. N. Wang // Sci Rep, Scient. – 2014 – V.4 - №1 – P.4437

182. 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, Ya. Tang, Z. Mao, K. Sasaki // Intern. J. En. Res. 2020 – V. 44. – P. 4773–4783.

Благодарности

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Алексеенко А.А. за ценные советы и плодотворное участие в интерпретации и обсуждении результатов исследований; старшему преподавателю кафедры физической химии ФЕН Новосибирского государственного университета Грибову Е.Н. за предоставление допированного атомами азота носителя Ketjenblack– N; генеральному директору НаноТехЦентр, г. Томбов, д.т.н., профессору, академику РАЕН Ткачеву А.Г. за предоставление азотированного углеродного носителя N-ПА_800; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Паперж К.О. за помощь в синтезе монометаллических катализаторов; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Павлец А.С. за помощь в синтезе биметаллических катализаторов и осуществление их кислотной предобработки; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за регистрацию дифрактограмм и проведенную оценку формы нанокристаллов платины по данным РФА; младшему научному сотруднику ЮФУ к.х.н. Меньщикову В.С. за помощь в проведении длительных испытаний на стабильность катализаторов в электрохимической ячейке; старшему научному сотруднику Института Общей физики им. Прохорова РАН к.х.н. Табачковой Н.Ю. за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и обработку полученных результатов; научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ к.ф.-м.н. Новиковскому Н.М. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в PtCu/C материалах; заведующую международной исследовательской лаборатории функциональных наноматериалов, к.х.н. Бутовой В.В. за проведение исследования материалов методом БЭТ и обработку полученных результатов.