

На правах рукописи



Могучих Елизавета Антоновна

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону
2023

Работа выполнена на кафедре электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

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

Официальные оппоненты: **Золотухина Екатерина Викторовна**
доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

Ульянкина Анна Александровна
кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИЛ "Новые композиционные и функциональные материалы со специальными свойствами" ФГБОУ ВО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет»

Защита диссертации состоится 21 ноября 2023 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

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

Автореферат разослан «___» сентября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Водородо-воздушные топливные элементы с протонообменной 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 платинмедные 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 15 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель и задачи работы, показаны новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

В первой главе обоснована актуальность проблемы получения биметаллических Pt-содержащих катализаторов для ТЭПОМ, обладающих высокой активностью в токообразующих реакциях и повышенной стабильностью в процессе функционирования. Рассмотрено влияние состава, размера и структуры НЧ на стабильность катализаторов. Приведен обзор литературы, посвященной методам модификации углеродных носителей, позволяющим получить высокостабильную подложку для платиносодержащих электрокатализаторов. Отмечено, что поиск высокоэффективных и стабильных катализаторов РВК – актуальная проблема современной электрохимической энергетики.

Во второй главе описаны методики получения C-N носителей, Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов. Описаны методы анализа состава и структурно-морфологических характеристик катализаторов. Приведен метод расчета среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеивания) по уравнению Шеррера, дан пример обработки рентгеновских дифрактограмм при интерпретации результатов.

Подробно описаны методики приготовления каталитических «чернил» и подготовки исследуемого электрода. Отмечено, что совершенствование методики нанесения каталитического слоя, проводившееся в ходе выполнения работы, в некоторых случаях оказало влияние на величины параметров, характеризующих электрохимическое поведение катализаторов. Площадь электрохимически активной поверхности электрокатализаторов определяли по адсорбции/десорбции атомарного водорода и по окислению монослоя хемосорбированного СО методом циклической вольтамперометрии. Вольтамперометрическое определение активности в РВК проводили с использованием уравнения Коутецкого-Левича. Для определения стабильности катализаторов выполняли стресс-тесты, представляющие собой многократное

вольтамперометрическое циклирование потенциала в заданных диапазонах (0.6 – 1.0В, 0.6 – 1.4В, 0.6 – 1.5В), а также многократное наложение прямоугольных импульсов потенциала с 3х-секундной выдержкой при 0.6 и 1.5 В и 0.4 и 1.0 В. В качестве образцов сравнения были исследованы коммерческие Pt/C катализаторы с 20 % масс (JM20 и E-ТЕК20).

В третьей главе приведены результаты исследования влияния состава и микроструктуры PtCu/C катализаторов на их устойчивость при проведении стресс-тестирования в различных условиях. Под структурой НЧ рассматриваются особенности распределения компонентов в биметаллических системах, таких как сплав, «луковичная» структура. Формирование «луковичной» структуры обусловлено многостадийным методом синтеза, в результате которого образуются НЧ с многослойной микроструктурой. Полученные катализаторы характеризуются различной структурой биметаллических НЧ («луковичная» структура - Pt(Cu)/C и сплав - PtCu/C) с близкой массовой долей платины около 20% (Табл. 1). По результатам анализа соотношение металлов в образцах близко к значению 1:1, рассчитанному по нагрузке прекурсоров.

Катализатор Pt(Cu)/C характеризуется высоким значением ЭХАП⁰, близким к значениям коммерческих Pt/C образцов (Табл.1). Исследование активности в РВК показало, что полученные PtCu/C катализаторы проявляют большую активность, чем коммерческие Pt/C катализаторы, что связано с промотирующим влиянием на платину атомов меди, входящих в состав биметаллических НЧ. Анализ состава катализаторов показал, что наиболее существенное селективное растворение Cu происходит на стадии стандартизации. В случае материала с «луковичной» структурой НЧ изменение состава происходит в меньшей степени (Табл. 1).

Таблица 1. Состав и электрохимические характеристики исследуемых катализаторов

Материал	$\omega(\text{Pt}), \%$	Состав металлической компоненты (РФЛА)		ЭХАП ⁰ м ² /г(Pt) (Н _{адс} /дес)	E _{1/2} , В (ОВЭ)	I _k , А/г (Pt)
		Исходный	После активации			
Pt(Cu)/C	20.0± 0.4	PtCu _{1.2}	PtCu _{0.7}	96±10	0.93	218±22
PtCu/C	21.0± 0.4	PtCu _{1.0}	PtCu _{0.5}	75±7	0.91	167±17
E-ТЕК	20.0± 0.4	Pt	Pt	87±9	0.91	118±12
JM	20.0± 0.4	Pt	Pt	98±10	0.90	156±16

Изучение стабильности катализаторов первоначально проводили в двух режимах стресс-тестирования в диапазонах потенциалов 0.6–1.0 В, 5000 циклов и 0.6 – 1.4 В, 500 циклов. При тестировании в диапазоне потенциалов до 1.0 В

оба биметаллических электрокатализатора демонстрируют более высокую стабильность, определённую по изменению ЭХАП, чем коммерческие Pt/C образцы (Рис. 1 а). По-видимому, это связано с тем, что биметаллические НЧ более прочно закреплены на поверхности углеродного носителя и их склонность к отрыву и агломерации меньше, чем у НЧ Pt.

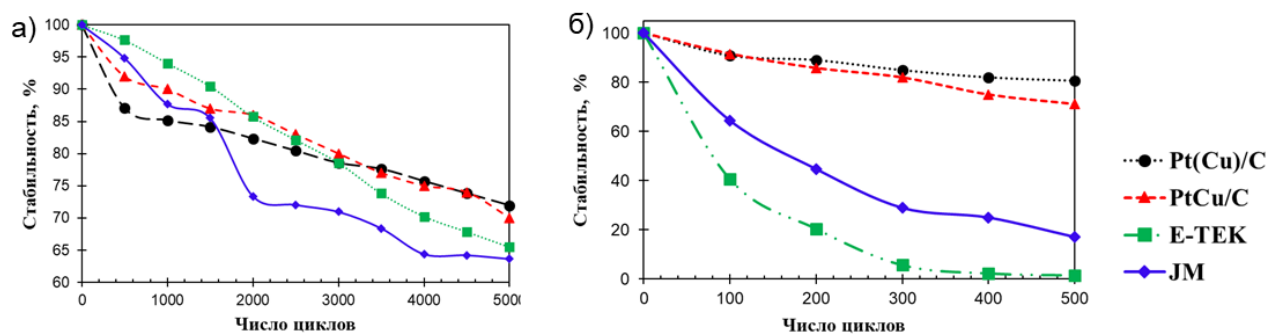


Рисунок 1 – Зависимость относительной стабильности ($\frac{\text{ЭХАП}^n}{\text{ЭХАП}^0} * 100\%$, где n – количество циклов) от количества циклов в ходе стресс-теста; Диапазон потенциалов стресс-теста 0.6 – 1.0 В (а) и 0.6 – 1.4 В (б)

Оценка стабильности образцов была проведена по изменению активности в РВК до и после стресс-тестирования (Табл. 2). Дегградация материалов, приводит к снижению их активности. Остаточная активность образца Pt(Cu)/C в РВК после стресс-тестирования выше, чем у коммерческих Pt/C катализаторов и образца PtCu/C (Табл. 2).

При стресс-тестировании в диапазоне потенциалов до 1.4 В различия в поведении Pt/C и платиномедных катализаторов усилились. Стабильность катализаторов Pt(Cu)/C и PtCu/C составила 82 и 72%, в то время как для JM и E-TEK – 20 и <10%, соответственно (Рис. 1 б). При потенциалах выше 1.0 В платина катализирует процесс окисления углеродного носителя в зоне непосредственного контакта, что облегчает отрыв НЧ. Наличие атомов меди на границе раздела наночастица/носитель снижает каталитическую активность металла по отношению к реакции окисления углерода. Оценка стабильности по изменению активности в РВК была проведена для биметаллических электрокатализаторов, которая показала уменьшение каталитической активности для материала со структурой сплав сильнее, чем для катализатора с «луковичной» структурой.

Расширение диапазона циклирования до 1.6 В привело к понижению стабильности биметаллических материалов, но не изменило характер протекающих явлений. Катализатор Pt(Cu)/C продемонстрировал более высокую стабильность, чем PtCu/C со структурой НЧ сплав (Табл. 2).

Таблица 2. Сводная таблица результатов стресс-тестирования платиномедных и Pt/C материалов

Материал	Стабильность, %	$E_{1/2}$, В (ОВЭ)	I_k , А/м ² (Pt)	Состав после стресс тестирования
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
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
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}

Известно, что в процессе функционирования низкотемпературного топливного элемента с протонообменной мембраной рабочая температура может достигать 60-80 °С. Дополнительно было изучено поведение платиномедных катализаторов в условиях 1000 циклов стресс-тестирования при повышенной температуре 60 °С в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.0 В. В ходе стресс-теста исследуемые материалы после первых 200 циклов показывали увеличение ЭХАП. Наблюдаемое явление связано с особенностями реорганизации поверхности наночастиц, сопровождающимися 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. 2 а), а за 1000 циклов уменьшалось незначительно. Для платиномедного материала PtCu/C после 300 циклов стресс-тестирования наблюдается монотонное снижение значений ЭХАП, приводящее к снижению стабильности катализатора (Рис. 2 а, б). Селективное растворение меди при увеличении температуры и верхнего потенциала стресс-теста становится более интенсивным, чем в условиях «мягкого» тестирования.

В целом биметаллические электрокатализаторы показывают большую стабильность чем платиновые коммерческие аналоги. Это связано с образованием сложной трехкомпонентной системы Pt-Cu-C. При этом в катализаторе с «луковичной» структурой PtCu НЧ растворение легирующего компонента менее выражено по сравнению с аналогом с НЧ на основе твердого раствора.

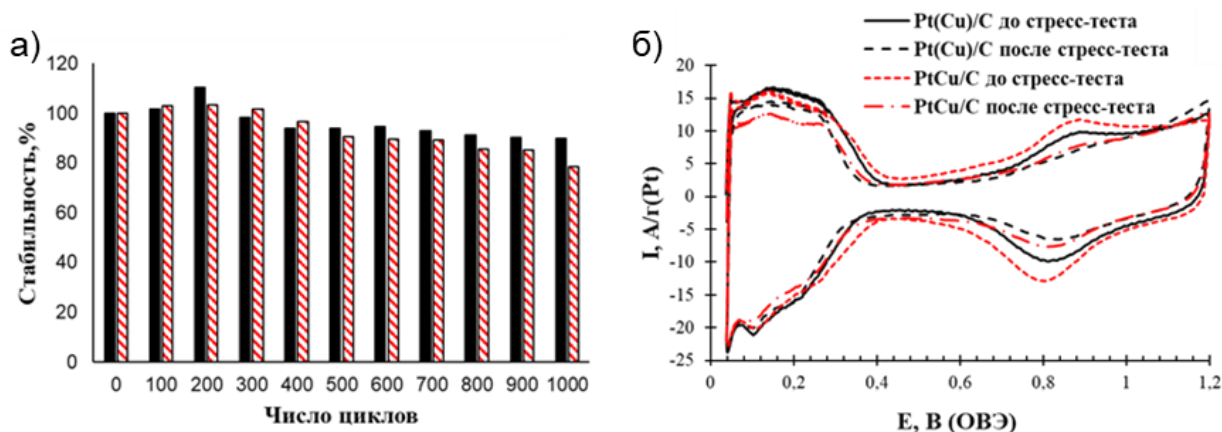


Рисунок 2 – Изменение относительной стабильности (а) платиномедных катализаторов в ходе стресс-теста при 60°С. Циклические вольтамперограммы Pt(Cu)/C и PtCu/C катализаторов до и после проведения стресс-теста (б). Диапазон потенциалов 0.6 – 1.0 В (ОВЭ)

В четвертой главе описаны результаты сравнительного исследования влияния двух факторов: а) модификации углеродных носителей атомами азота и б) сочетания модифицированного носителя с биметаллическими НЧ на активность и стабильность катализаторов. Первоначально был получен ряд катализаторов на различных углеродных носителях: C1 – Ketjenblack EC600jD, C1-N – Ketjenblack EC600jD-N, C2-N – N_ПА-800. Массовая доля Pt во всех полученных материалах составляла ~ 20%. Катализаторы Pt/C1-N и Pt/C2-N, полученные на допированных носителях Ketjenblack-N и N-легированном графене, содержали большую долю металлической компоненты, чем Pt/C1 (Табл. 3). Это может быть обусловлено более сильным электронным взаимодействием активных центров носителя с НЧ. Все полученные Pt/C материалы характеризуются средним размером кристаллитов платины менее 1.5 нм (Табл. 3).

Для Pt/C1-N катализаторов на основе допированных азотом носителей характерно весьма равномерное распределение наночастиц платины. Катализатор Pt/C2-N существенно отличается по своей микроструктуре от остальных образцов (Рис. 3 к-м), что обусловлено спецификой микроструктуры слоистого носителя C2-N. Анализ микрофотографий платиномедного (Рис. 3 н-п) катализатора на основе N-допированного углеродного носителя также показал равномерное распределение наночастиц на его поверхности, что не характерно для биметаллических материалов на основе не модифицированных УН.

По результатам ЦВА был проведен расчет значений ЭХАП Pt-содержащих катализаторов. Значения ЭХАП платины близки для всех полученных нами Pt/C катализаторов и значительно превышают значения коммерческого образца сравнения JM20 (Табл. 4), изменяясь в ряду: Pt/C2-N ≥ Pt/C1 ≥ Pt/C1-N >> JM20. Наименьшее значение ЭХАП имеет платиномедный образец PtCu/C1-N (Рис. 4 а), что обусловлено наибольшим средним размером биметаллических НЧ (3.6 нм) (Табл. 3) и наличием агломератов, состоящих из нескольких частиц (Рис. 3 н-п).

Значения ЭХАП для всех полученных материалов было определено двумя методами: по адсорбции/десорбции водорода и по десорбции CO (Табл. 3).

Таблица 3. Состав и структурные характеристики Pt/C электрокатализаторов

Материал	$\omega_{\text{практ.}}(\text{Pt}), \%$	Средний размер кристаллитов, нм (РФА)	Средний размер НЧ, нм (ПЭМ)
JM20	20.0±0.4	2.4±0.2	3.0±0.3
Pt/C1	20.1±0.4	< 1.0	1.6±0.2
Pt/C1-N	22.4±0.4	1.3±0.1	2.0±0.2
Pt/C2-N	23.0±0.4	< 1.0	1.8±0.2
PtCu/C1-N	20.2±0.4	2.9±0.1	3.6±0.2

Исследование активности в РВК показало, что полученные Pt и PtCu материалы на C1-N носителе проявляют значительно более высокую активность, чем коммерческий Pt/C катализатор JM20. Более высокая активность Pt/C1-N по сравнению с Pt/C1, может быть связана с оптимальным размещением НЧ Pt, обусловленным уменьшением общего количества и доли микропор в носителе, и позитивным влиянием атомов азота на пространственное распределение, и активность НЧ платины в РВК. Несмотря на высокую ЭХАП и малый размер наночастиц платины, материал Pt/C2-N характеризуется низкими значениями удельных токов (Табл. 4). По-видимому, углеродные «нанолисты» перекрывают друг друга, затрудняя диффузию молекул кислорода к наночастицам платины, находящимся между листами и/или в глубине каталитического слоя, что и приводит к снижению каталитической активности (Рис. 3 к). По возрастанию значений активности в РВК Pt/C катализаторы располагаются в ряд Pt/C1 < Pt/C2-N < JM20 < Pt/C1-N (Табл. 4). Удельная активность биметаллического катализатора значительно превосходит активность Pt/C материалов (Табл 4). Повышенная активность биметаллического катализатора в РВК связана с промотирующим влиянием легирующего компонента на Pt.

Таблица 4. Электрохимические характеристики платиносодержащих катализаторов

Материал	ЭХАП $H_{\text{адс}}/H_{\text{дес}}, \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	ЭХАП $\text{CO}_{\text{адс}}, \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$E_{1/2}, \text{ В}$	Кинетические токи восстановления O_2		
				$I_k, \text{ мА}$	$I_{\text{масс}}, \text{ А/г}(\text{Pt})$	$I_{\text{уд}}, \text{ А/м}^2(\text{Pt})$
JM20	84±8	78±8	0.91	1.30±0.13	184±18	2.20±0.22
Pt/C1	114±11	120±12	0.87	0.40±0.04	56±6	0.50±0.05
Pt/C1-N	110±11	115±11	0.91	1.70±0.17	244±24	1.70±0.17
Pt/C2-N	118±12	130±13	0.85	0.6±0.06	81±8	0.70±0.07
PtCu/C1-N	43±4	46±5	0.92	22.2±2.0	395±39	8.40±0.84

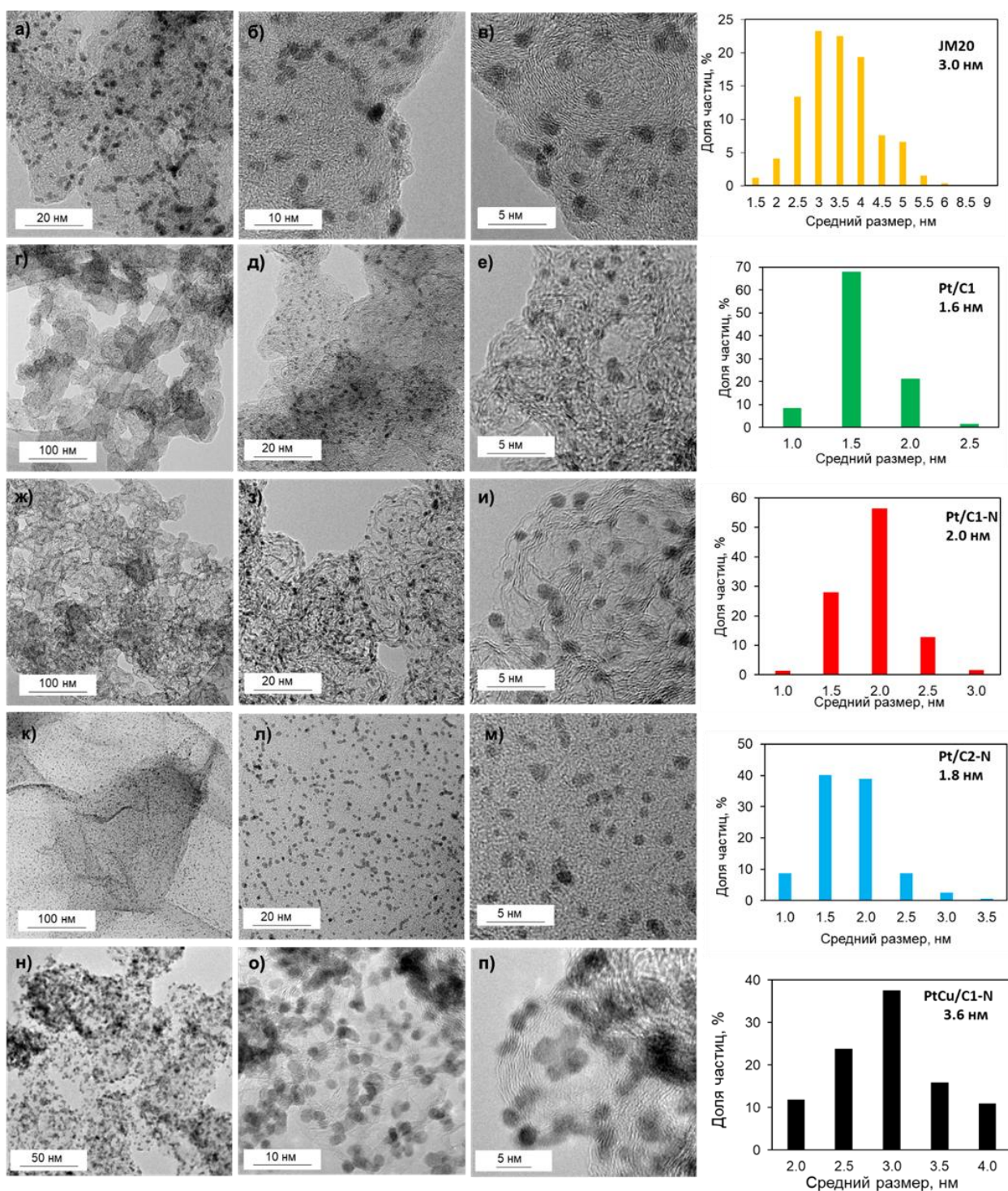


Рисунок 3 – Изображения просвечивающей электронной микроскопии поверхности материалов JM20 (а-в), Pt/C1 (г-е), Pt/C1-N (ж-и), Pt/C2-N (к-м), PtCu/C1-N (н-п) и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах

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. Анализ зависимости ЭХАП от числа циклов стресс-тестирования до 1.0 В (Рис. 4 а) показал, что в этом режиме тестирования быстрее

деградируют Pt/C2-N и Pt/C1 катализаторы. Наибольшей стабильностью характеризуется платиноуглеродный электрокатализатор, полученный на основе носителя C1-N (Рис. 4 а). Изменение ЭХАП PtCu/C1-N (Рис. 5 а) составило всего 15%. Это может быть связано с реорганизацией поверхности вследствие частичного растворения меди в процессе стресс-тестирования. Уменьшение активности катализаторов в РВК в результате стресс-теста усиливается в том же ряду, в котором снижается ЭХАП: Pt/C1-N \leq JM20 <math><<</math> Pt/C1 <math><<</math> Pt/C2-N. По значению удельной активности PtCu/C1-N материал в 2.7 раза превосходит Pt/C1-N и в 4 раза коммерческий катализатор JM20 (Табл. 4).

Сравнение характеристик исследуемых платиновых катализаторов при более агрессивном режиме стресс-тестирования (до 1.4 В) показало, что наиболее высокую ЭХАП после стресс-тестирования сохраняет Pt/C1-N катализатор (Рис. 4 б). Значения ЭХАП этого образца снижается от 110 до 40 м²/г(Pt), а удельная-активность от 1.7 до 1.0 А/м². Для коммерческого катализатора JM20 ЭХАП уменьшается от 84 до 22 м²/г(Pt), а удельная активность от 2.2 до 0.8 А/м². В этом же режиме стресс-тестирования ЭХАП PtCu/C1-N электрокатализатора снижается от 47 до 22 м²/г(Pt), а удельная активность от 8.4 до 6.0 А/м².

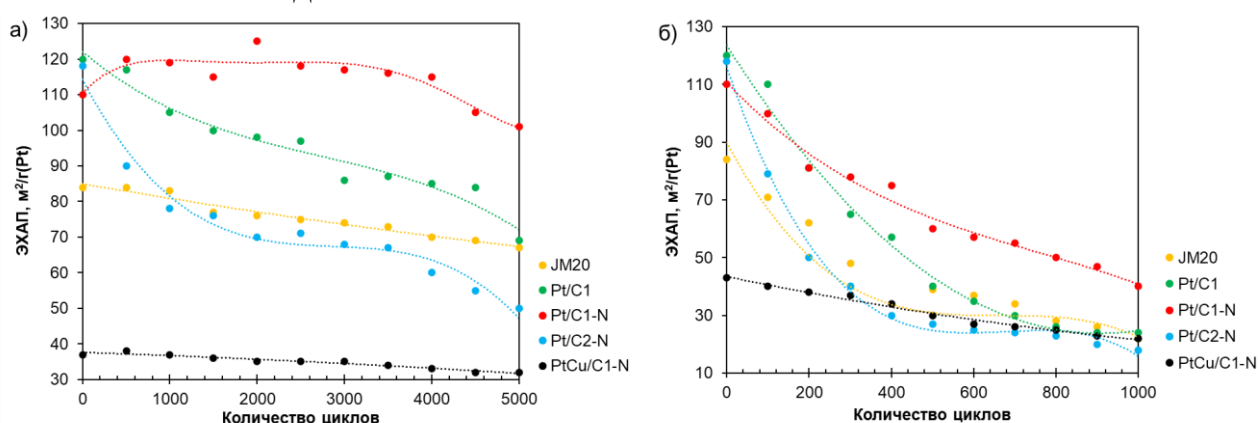


Рисунок 4 – Зависимость ЭХАП катализаторов от количества циклов в ходе стресс-теста 0.6–1.0 В (ОВЭ), 5000 циклов (а); 0.6 – 1.4 В (ОВЭ), 1000 циклов (б)

Таким образом, при анализе изменения ЭХАП в ходе стресс-тестирования и активности катализаторов в РВК наиболее высокой стабильностью обладают платиновый и биметаллический электрокатализаторы, полученные на основе C1-N носителя. Повышенная стабильность материалов обусловлена усиленной адгезией металлических НЧ к носителю, что препятствует как отрыву/перемещению частиц по его поверхности, так и их агрегации в процессе стресс-теста.

В пятой главе для коммерческих и наиболее перспективных электрокатализаторов, полученных в данной работе, описаны результаты систематического исследования механизмов их деградации во время стресс-

тестов. Особое внимание было уделено оценке стабильности в режиме наложения на электрод 10000 прямоугольных импульсов при потенциалах 0.4 и 1.0 В с 3 секундной выдержкой при каждом значении. Важной задачей также являлось изучение влияния природы газа, продуваемого через электролит в процессе тестирования, на процессы деградации, происходящие за счет переосаждения и/или растворения металла, агломерации НЧ и коррозии УН.

Деградацию изучали по изменению структурно-морфологических характеристик материалов в результате стресс-теста. Для Pt/C материалов каталитический слой счищали после стресс-теста и изучали методом РФА для определения среднего размера кристаллитов платины. Для коммерческих катализаторов JM20 и JM40 наблюдали увеличения среднего размера кристаллитов после стресс-теста в 2 и 1.5 раза соответственно (Рис. 5 а, б). Средний размер НЧ в JM20 увеличивается до 4.2 и 5.1 нм при стресс-тестировании (СТ) в атмосферах кислорода и аргона, соответственно (Рис. 5 а). Средний размер НЧ после СТ-O₂ меньше, чем после СТ-Ar.

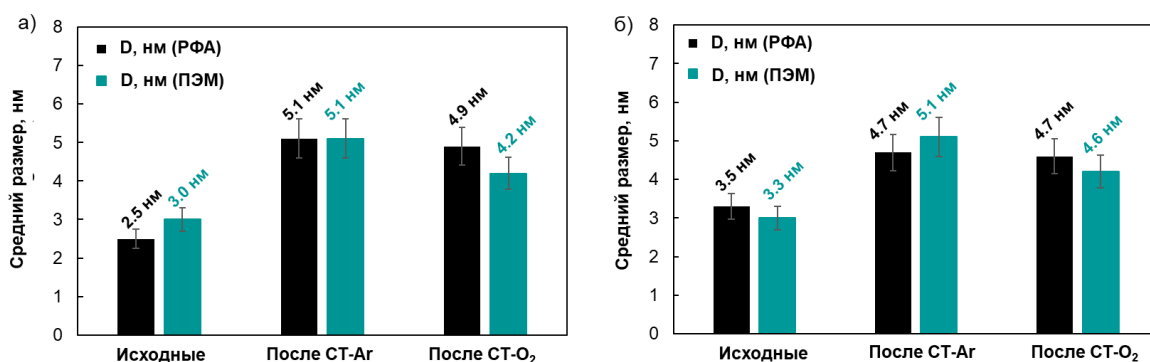


Рисунок 5 – Средний размер наночастиц электрокатализаторов до и после стресс-тестирования в атмосферах O₂ и Ar: JM20 (а); JM40 (б)

Аналогичное сравнение среднего размера НЧ методом ПЭМ было проведено для катализатора JM40 (Рис. 5 б). После стресс-теста происходит укрупнение как кристаллитов, так и наночастиц от 3.5 до 4.5 и 5 нм (Рис. 5 б). Структурные характеристики (средний размер кристаллитов, средний размер НЧ) электрокатализатора JM40 после стресс-тестирования меняются меньше, по сравнению с материалом JM20. Более высокая устойчивость материала JM40 объясняется большим средним размером исходных наночастиц, а, следовательно, их более высокой термодинамической устойчивостью, по сравнению с материалом JM20.

Перед изучением стабильности исследуемых материалов были измерены их начальные характеристики (Табл. 5). Результаты определения величины ЭХАП для материалов JM20 и JM40 хорошо коррелируют с данными РФА и ПЭМ для этих материалов.

Таблица 5. 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±8	0.91	1.24±0.12	254±25	56±6	0.90	0.90±0.09	159±16
После СТ-Ar	56±6	0.89	0.68±0.07	152±15	43±4	0.87	0.63±0.06	108±11
После СТ-O ₂	48±5	0.87	0.51±0.05	108±11	46±5	0.87	0.67±0.07	135±13

Масс-активность после стресс-теста сильнее снижается для катализатора, загрузка платины в котором меньше (Табл. 5): на 40% и 57 % в атмосфере Ar и O₂, соответственно, в то время как для JM40 - на 15 и 32%. При этом первоначально масс-активность JM20 заметно выше, чем у JM40 (Табл. 5).

Проблемным аспектом вольтамперометрических методик стресс-тестирования, является тот факт, что сравнение степени деградации разных катализаторов производится без учета количеств веществ, прореагировавших на электродах за время тестирования. Поэтому была предпринята попытка определения степени деградации в сочетании с измерением количества электричества, затраченного на протекание фарадеевских процессов (Рис. 6 а). Действительно, большая деградация JM20 отчасти обусловлена более интенсивной работой этого катализатора в процессе стресс-теста: через него прошло большее количество электричества, чем через JM40 (Рис. 6 а).

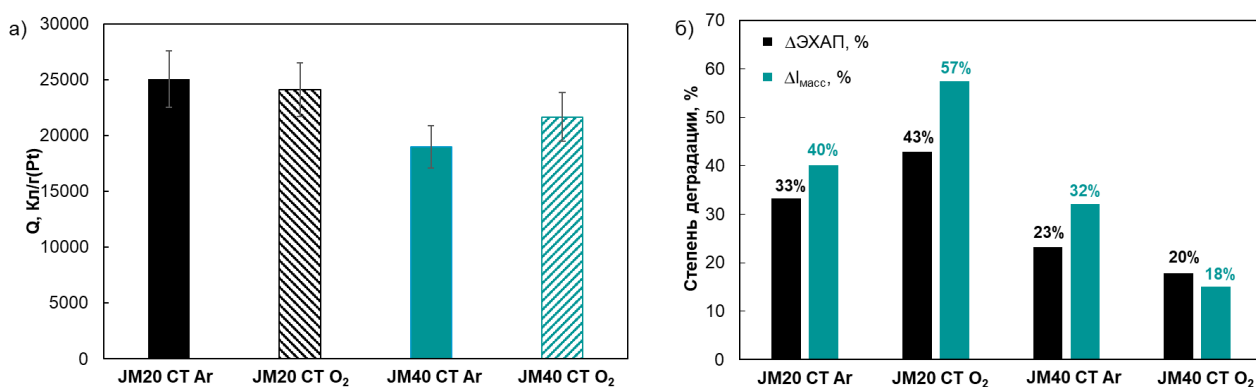


Рисунок 6 – Количество электричества, прошедшего через исследуемый электрод при стресс-тестировании (а); Степень деградации и изменение массовой активности Pt/C катализаторов после стресс-теста (б)

Наибольшее снижение ЭХАП (степень деградации) электрокатализатора JM20 - 43% от исходного значения, наблюдается при стресс-тестировании в электролите, насыщенном кислородом (Рис. 6 б). В электролите, насыщенном аргоном ЭХАП уменьшилась на 33%. При этом состав атмосферы в стресс-тесте

незначительно повлиял на изменение ЭХАП катализатора JM40. Деградация образца JM40 - 23% и 20% в атмосфере Ar и O₂, соответственно.

Таким образом по результатам стресс тестирования коммерческих катализаторов JM20 и JM40 установлено, что для катализатора с меньшей массовой долей платины характерны более высокая ЭХАП и каталитическая активность, но меньшая стабильность. При этом стабильность JM20 зависит от состава атмосферы, в которой проводится стресс-тестирование: в кислороде она меньше, чем в аргоне. Катализатор JM40, содержащий наночастицы большего размера, обладает меньшими ЭХАП и каталитической активностью, но большей стабильностью, практически не зависящей от природы используемого газа.

Для наиболее перспективных катализаторов, описанных в главе 4, стабильность в атмосфере кислорода была изучена посредством многократного наложения 3-секундных импульсов потенциала 0.4 и 1.0 В. Величина ЭХАП образца Pt/C1-N понизилась незначительно (Рис. 7 а), что обусловлено взаимодействием НЧ платины с азотсодержащими центрами на поверхности носителя, препятствующим перемещению НЧ по поверхности, их последующей агломерации или отрыву. В то же время после стресс-теста для этого материала наблюдали заметное снижение удельной и, как следствие, масс-активности. По-видимому, в ходе стресс-тестирования происходит реорганизация поверхности НЧ платины, вследствие чего снижается доля участков, наиболее активных в РВК (Рис. 7 б, Табл. 6). PtCu/C1-N продемонстрировал высокую относительную стабильность и высокие остаточные значения масс- и удельной активности в РВК (Табл. 6).

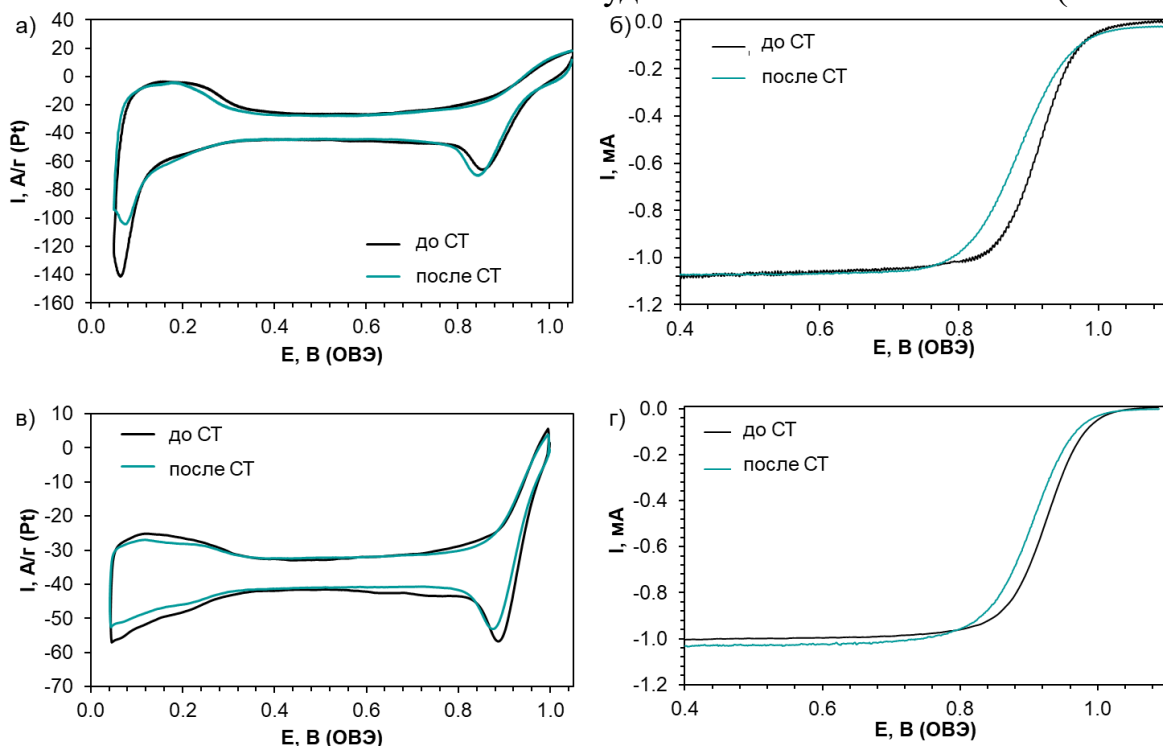


Рисунок 7 – ЦВА электродов Pt/C1-N (а) и PtCu/C1-N (в) до и после стресс-теста; вольтамперограммы РВК на катализаторах Pt/C1-N (б) и PtCu/C1-N (г) до и после стресс-теста. Скорость вращения диска 1600 об/мин

Стабильность катализаторов оценивали по изменению ЭХАП, полагая, что чем большее количество электричества прошло через электрод за время стресс-теста, тем более эффективным катализатором он являлся. Количество электричества прошедшее через исследуемый электрод росло в ряду: JM20 << PtCu/C1-N < Pt/C1-N (Рис. 8 а).

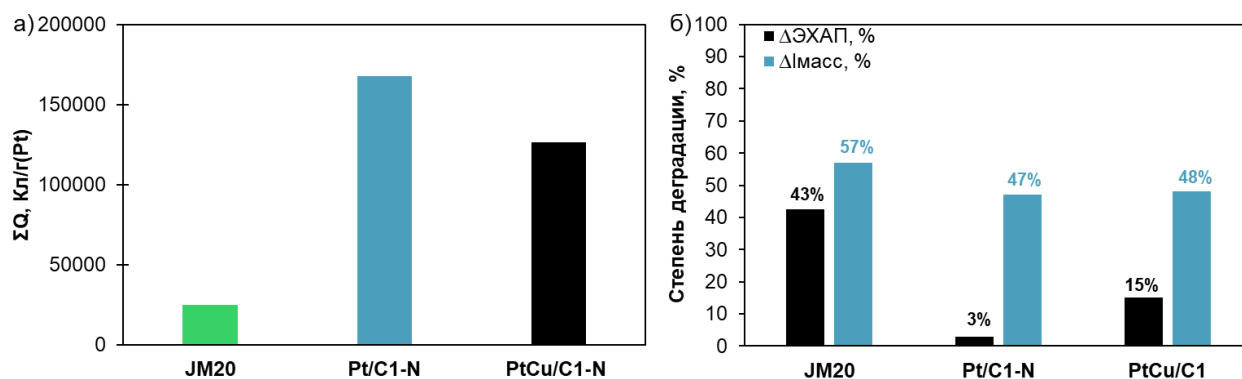


Рисунок 8 – Количество электричества, прошедшего через катализатор при стресс-тестировании(а); Степень деградации и изменение массовой активности Pt/C катализаторов в РВК после стресс-теста (б)

Степень деградации материалов, рассчитанная по изменению ЭХАП уменьшается в том же ряду (Рис. 8 б). В то же время относительное снижение масс-активности катализаторов PtCu/C1-N и Pt/C1-N оказалось примерно одинаковым (Рис. 8 б).

Таблица 6. Электрохимические характеристики платиносодержащих катализаторов 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±11	0.89	0.70±0.07	127±13	97
PtCu/C1-N	33±3	0.90	1.05±0.10	204±20	85
JM20	48±5	0.87	0.51±0.05	108±11	57

При сравнении микрофотографий образцов на основе N-допированного носителя видно, что после стресс-тестирования в катализаторах увеличена доля агломератов наночастиц размером 7– 10 нм (Рис. 9). По-видимому, это является следствием коалесценции близко расположенных кристаллитов Pt и PtCu в результате стресс-теста. Для платиноуглеродного катализатора характерно существенное уширение гистограммы размерного распределения наночастиц, связанное со снижением доли наночастиц размером 1 – 2.5 нм и увеличением доли более крупных 3 – 6 нм НЧ (Рис. 9 а, б). Для PtCu/C1-N образца характер размерного распределение наночастиц изменился меньше (Рис. 9 в, г), хотя и для этого образца заметно увеличение доли наночастиц размером 4.5 – 7 нм.

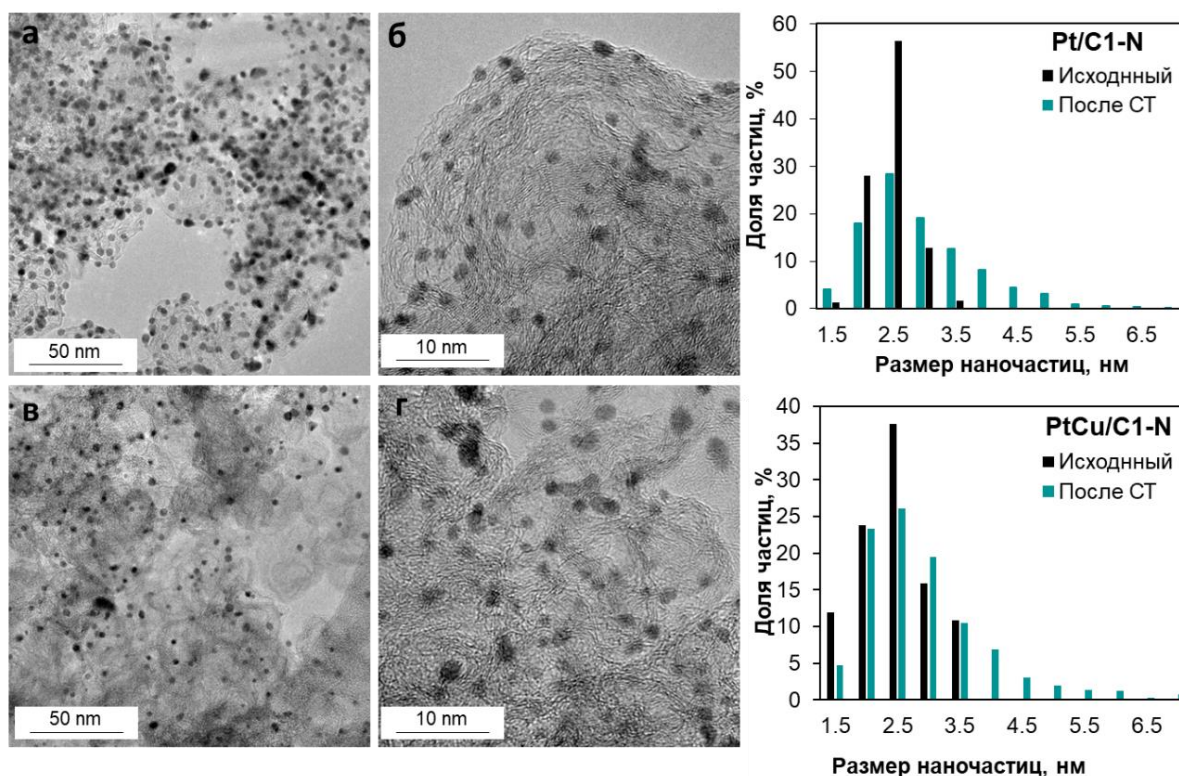


Рисунок 9 – ПЭМ изображения поверхности материалов после стресс-тестирования Pt/C1-N (а,б); PtCu/C1-N (в, г). Гистограммы распределения наночастиц по размерам соответствующих материалах

Анализ поведения катализаторов, описанного в главе 4, показал, что комбинированный подход к синтезу, заключающийся в сочетании N-допированного углеродного носителя и биметаллических наночастиц привел к повышению эффективности катализатора. По абсолютному значению остаточные значения удельной и масс-активности катализатора PtCu/C1-N выше, чем у платиноуглеродного Pt/C1-N и значительно выше, чем у коммерческого аналога JM20 (Табл. 6).

Стресс-тестирование в режиме «старт-стоп» позволило оценить не только стабильность, но и эффективность катализаторов. Отметим, что величина прошедшего количества электричества Q , как правило, тем выше, чем меньше деградация ЭХАП исследуемых катализаторов. Тем не менее затруднительно однозначно судить о взаимосвязи эффективности и изменении электрохимических параметров. На основании проведённого исследования мы полагаем, что этот параметр возможно учитывать при выборе оптимальных электрокатализаторов.

Заключение

На основании проведенного исследования установлено, что биметаллические наноструктурные PtCu/C катализаторы, проявляют более высокую стабильность по сравнению с Pt/C катализаторами с аналогичной нагрузкой 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 С1-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.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи в журналах

1. Moguchikh E.A., Alekseenko A.A., Guterman V.E., Tabachkova N.Y., Menshchikov V.S. Effect of the Composition and Structure of Pt(Cu)/C Electrocatalysts on Their Stability under Different Stress Test Conditions // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. V. 54, № 11. P. 979-989. (Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 976-987.)
2. Moguchikh E.A., Paperj K.O., Alekseenko A.A., Gribov E.N., Tabachkova N.Yu., Maltseva N.V., Tkachev A.G., Neskromnaya E.A., Melezhik A.V., Butova V.V., Safronenko O.I., Guterman V.E. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction // Journal of Applied Electrochemistry. 2022. V. 52. № 2. P. 231-246.
3. Alekseenko A.A., Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Gribov E. N., Tolstunov M.I., Belenov S.V., Guterman V.E. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // Catalysts. 2022. V. 12. № 4. P. 414-428.
4. Moguchikh E.A., Paperj K.O., Alekseenko A.A., Gribov E. N., Guterman V. E. Activity and Stability of a Platinum Nanostructured Catalyst Deposited onto a Nitrogen-Doped Carbonaceous Support // Russian Journal of Electrochemistry. 2022. V. 58. № 6. P. 502-518. (Электрохимия. 2022. Т. 52 № 2. С. 1-16.)
5. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Pankov I. V., Belenov S.V., Alekseenko A.A. Durability of Commercial Catalysts within Relevant Stress Testing Protocols // Catalysts. 2023. V. 13. № 6. P. 923-936.
6. Paperzh K.O., Moguchikh E.A., Pankov I.V., Belenov S.V., Alekseenko A.A. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation // Inorganics. 2023. V.11. № 6. P. 237-250.

Тезисы и статьи в материалах конференций:

1. Moguchikh E.A., Alekseenko A.A., Paperzh K.O., Pavlets A.S., Guterman, V.E. The effect of post-processing on the stability of platinum copper electrocatalysts // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2019. Sochi. 2019. С. 246 – 247.
2. Moguchikh E.A., Paperj K.O., Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Danilenko M.V., Nikulin A. Yu. Influence of Composition and Structure of Pt-Based Electrocatalysts on Their

Durability in Different Conditions of Stress-Test // Book Chapter, Springer Proceedings in Materials. 2020. V. 6. P. 3.

3. Moguchikh E.A., Gerasimova I. A., Alekseenko A.A. Study of the influence of the nature and structure of the carbon support on the stability of platinum electrocatalysts for low-temperature fuel // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2021. Sochi. 2021. С. 210 – 211.

4. Alekseenko A.A., Paperzh K.O., Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Bayan J.A., Kozhokar E.L., Guterman V.E. High efficiency electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell conference Proceedings // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2023. Sochi. 2023. С. 18 – 20.

5. Могучих Е.А., Алексеев А.А., Гутерман В.Е. Изучение влияния модификации углеродного носителя и структуры биметаллических наночастиц на стабильность платиносодержащих электрокатализаторов // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021). Воронеж. 2021. С. 102–104.

6. Moguchikh E.A., Pavlets A.S., Paperzh K.O., Alekseenko A.A. Highly efficient and stable platinum-containing electrocatalysts for low temperature fuel cells // В сборнике: Fuel cells and power plants based on them. Черногловка. 2022. С. 141 – 142.

7. Могучих Е.А. Получение и исследование высокостабильных платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов // В сборнике: «IV Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ – оз. Байкал. 2022. С. 278 – 279.

8. Alekseenko A.A., Belenov S.V., Moguchikh E.A., Pavlets A.S., Paperzh K.O., Danilenko M.V., Gribov E.N., Bayan Yu.A., Kozhokar E.L. Advanced methods for the microstructure control of pt-based catalysts to increase their activity // В книге: 10th Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA 2021-2022). Rostov-on-Don – Taganrog. 2022. С. 42 – 43.

9. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Palchikov A.A. The influence of the structure on the characteristics of Pt/C and Pt/C-N electrocatalysts // В книге: Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. Japan. 2021. С. 182 – 183.