

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

АЛЕКСЕЕНКО АНАСТАСИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ, МОРФОЛОГИЕЙ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НАНОСТРУКТУРНЫХ
ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ
МЕМБРАНОЙ**

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание
ученой степени доктора химических наук

Научный консультант: д.х.н., профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Ростов-на-Дону - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	7
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕРМИНОВ.....	9
ВВЕДЕНИЕ	14
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ	28
1.1 Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной.....	28
1.2 Электрокатализаторы для ПОМТЭ	30
1.3 Функциональные характеристики электрокатализаторов и параметры, описывающие их электрохимические свойства	35
1.3.1 Электрохимически активная поверхность (ЭХАП)	35
1.3.2 Кинетика реакции восстановления кислорода.....	35
1.3.3 Влияние размера и архитектуры платиносодержащих наночастиц на активность в РВК	37
1.3.4. Методологические аспекты и проблема воспроизводимости измерений на ВДЭ и в составе МЭБ.....	38
1.4 Подходы к получению и управлению микроструктурой Pt/C электрокатализаторов	41
1.5 Получение и управление микроструктурой катализаторов, на основе платиносодержащих наночастиц для катода ПОМТЭ	48
1.6 Носители для электрокатализаторов	54
1.7 Процессы, приводящие к деградации электрокатализаторов на катоде ПОМТЭ.....	57
1.8 Методы оценки деградации электрокатализаторов для катода ПОМТЭ ..	61
1.9 Перспективы коммерциализации различных типов катализаторов для ПОМТЭ.....	67

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	71
1.1 Материалы и реактивы.....	71
2.2 Способы получения Pt/C катализаторов.....	74
2.2.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида.....	74
2.2.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля.....	74
2.2.3 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя муравьиной кислоты.....	75
2.2.4 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия.....	75
2.2.5 Получение Pt/C материалов методами жидкофазного химического восстановления в различных атмосферах.....	76
2.3. Методики синтеза PtCu/C материалов.....	76
2.3.1 Синтез материалов с «градиентными» наночастицами.....	76
2.3.2 Синтез материалов на основе наночастиц со структурой «твердый раствор».....	77
2.3.3 Проведение кислотной обработки биметаллических катализаторов.....	78
2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов.....	78
2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии.....	78
2.4.2 Определение соотношения металлов в PtCu/C образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа.....	79
2.5 Методики изучения микроструктуры материалов методом порошковой дифрактометрии.....	79

2.6 Исследование морфологических особенностей и микроструктуры катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии	81
2.6.1 Исследование образцов в состоянии «как получено» методом ПЭМ	81
2.7 Методики приготовления каталитических чернил и способы формирования каталитического слоя на вращающемся дисковом электроде	84
2.7.1 Методики подготовки электродов для электрохимических измерений, на основе Pt/C полученных с использованием различных восстановителей; катализаторов серии PM; PtCu/C полученных градиентным способом.....	86
2.8 Электрохимические методы исследований	87
2.8.1 Стандартизация поверхности Pt/C материалов в ходе предварительного циклирования	88
2.8.2 Стандартизация поверхности PtCu/C материалов в ходе предварительного циклирования	88
2.8.3 Определение площади электрохимически активной поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии.....	88
2.8.4 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде.....	90
2.8.5 Протокол исследования активности в РВК при изменении величины анодной поляризации.....	92
2.8.6 Определение стабильности углеродных носителей методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона	93
2.8.6 Оценка степени деградации электрокатализаторов	94
2.9 Подготовка мембранно-электродного блока и тестирование Pt/C катализаторов на катоде мембранно-электродного блока.....	96
2.9.1 Тестирование МЭБ с активной площадью 1 см ² при формировании каталитического слоя методом намазывания	96

2.9.2 Тестирование МЭБ с активной площадью 25 см ² при формировании каталитического слоя методом трафаретной печати	97
2.10 Подготовка мембранно-электродного блока и тестирование PtCu/C катализаторов на катоде.....	99
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	101
3.1 Влияние восстановителя на характеристики электрокатализаторов.	101
3.2 Влияние атмосферы в процессе синтеза на микроструктуру Pt/C электрокатализаторов	104
3.3 Проверка универсальности влияния CO-атмосферы на процессы нуклеации/роста наночастиц платины	111
3.4 Влияние начала введения монооксида углерода в реакционную среду на процесс образования НЧ.....	117
3.5 Влияние массовой доли платины на микроструктуру и функциональные характеристики катализаторов, синтезированных в CO-атмосфере	123
ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРИИ Pt/C-КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ МАСШТАБИРОВАННОГО ПРОИЗВОДСТВА	129
4.1 Взаимосвязь электрохимического поведения и микроструктуры электрокатализаторов	129
4.2 Исследование деградации электрокатализаторов методами ускоренного стресс-тестирования.....	136
ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ PtCu НАНОЧАСТИЦ СО СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ.....	150
5.1 Получение PtCu/C катализаторов на основе наночастиц с неравномерным распределением компонентов	151
5.2 Изучение влияния диапазона потенциалов на стадии электрохимической активации на активность PtCu/C катализаторов в РВК	162

5.3 Изучение влияния кислотной обработки на микроструктуру и электрохимические свойства PtCu/C катализаторов.....	167
5.4 Влияние структуры углеродного носителя на функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов.....	180
ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ СО СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ НЧ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ	
6.1 Исследование особенностей реорганизации микроструктуры биметаллического катализатора после стадии электрохимической активации в различном диапазоне потенциалов	192
6.2 Деградация и изменение микроструктуры биметаллического катализатора после различных протоколов ускоренного электрохимического тестирования	209
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	223
Приложение 1	265
Приложение 2	266
Приложение 3	267

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ТЭ – топливный элемент

ПОМТЭ – топливный элемент с протонообменной мембраной

МЭБ – мембранно-электродный блок

ГДС – газодиффузионный слой

МПГ – металлы платиновой группы

НЧ – наночастица (ы)

de-alloyed – НЧ после селективного удаления неблагородного легирующего металла

core-shell – архитектура НМ типа «ядро-оболочка»

ЭГ – этиленгликоль

РВК – реакция восстановления кислорода

ОКР – область когерентного рассеивания

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

РФА – рентгенофазовый анализ

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

λ – длина волны рентгеновского излучения

FWHM – полная ширина пика на половине его высоты, рад

θ – угол между падающим лучом и отражающейся плоскостью (Брэгговский угол), рад

$\omega(\text{Pt})$ – содержание платины в катализаторе, масс%.

$\omega(\text{Pt}+\text{M})$ – массовая доля металлов в катализаторе, масс%.

S_r – расчетная геометрическая площадь поверхности платины, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$

ρ – плотность платины, $\text{г}/\text{см}^3$

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

$D_{\text{нч}}$ – средний размер наночастиц, определенный методом ПЭМ нм

HR-TEM – высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

IL-TEM – (Identical Location TEM) – ПЭМ одних и тех же локальных участков

СТЭМ – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия
EDX (EDS), ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера (определение удельной поверхности)
EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) – расширенная тонкая структура рентгеновского поглощения
ВДЭ – вращающийся дисковый электрод
ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма
ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности платины, м²/г(Pt)
УСТ – ускоренное стресс-тестирование
ОВЭ – обратимый водородный электрод
ХСЭ – хлорид-серебряный электрод сравнения
E_{1/2} – потенциал полуволны реакции восстановления кислорода, В
v – скорость развертки потенциала, мВ/с
ω – скорость вращения дискового электрода, рад/мин или оборотов/мин
I_к – кинетический ток, А
I_{масс} – масс-активность, удельный ток в расчете на массу платины, А/г(Pt)
I_{уд} – удельная активность, удельный ток в расчете на площадь поверхности платины, А/м²(Pt)
UPL – Upper Potential Limit, предельный положительный потенциал на этапе активации
CP (Catalyst Protocol) – протокол УСТ «Катализатор» (деградация электрокатализатора)
SSP (Start-Stop Protocol) – протокол УСТ «Старт-стоп» (импульсный режим)
SP (Support Protocol) – протокол УСТ «Носитель» (деградация углеродной подложки)

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕРМИНОВ

1. Топливный элемент с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) – низкотемпературный топливный элемент, в котором в качестве электролита используется полимерная мембрана, проводящая протоны. Характеризуется быстрым запуском, высокой удельной мощностью и компактностью.
2. Реакция восстановления кислорода (РВК) – многостадийная электрохимическая реакция, протекающая на катоде топливного элемента, в ходе которой кислород восстанавливается до воды. Является лимитирующей стадией работы ТЭПОМ и определяет требования к катализатору.
3. Мембранно-электродный блок (МЭБ) – основной компонент топливного элемента, в котором реализуются токообразующие реакции, состоящий из протонообменной мембраны, на которую с обеих сторон нанесены каталитические слои (анод и катод) и газодиффузионные слои.
4. Каталитический слой – функциональный слой МЭБ, содержащий металлические наночастицы (активный компонент), распределенные на поверхности углеродного носителя и связанные иономером. В каталитическом слое формируется трехфазная граница и протекают электрохимические реакции.
5. Газодиффузионный слой (ГДС) – пористый проводящий материал (углеродная бумага), обеспечивающий подвод реагентов к каталитическому слою, отвод продуктов реакции и электронный контакт.
6. Вращающийся дисковый электрод (ВДЭ) – методика для изучения электрокаталитической активности материалов в лабораторных условиях, позволяющая контролировать массоперенос и измерять кинетические параметры процесса.
7. Трехфазная граница – зона контакта трех фаз: катализатора (твердая фаза), электролита (жидкая или полимерная фаза) и газообразного реагента, топлива (газовая фаза), где фактически протекает электрокаталитическая реакция.

8. Каталитические чернила – суспензия катализатора, иономера и растворителей, используемая для формирования каталитического слоя на ВДЭ или в МЭБ.
9. Носитель (для электрокатализатора) – высокодисперсная электрон-проводящая подложка (чаще всего углеродная), на которую наносятся наночастицы каталитически активного металла для увеличения их дисперсности, стабильности и обеспечения электронной проводимости.
10. Легирование углеродного носителя – модифицирование углеродной матрицы путем введения атомов азота или других элементов для улучшения электронной проводимости, «анкерных» свойств по отношению к наночастицам и стойкости к окислению. Азот может присутствовать в пиридиновой, пиррольной или графитовой форме.
11. Кислотная обработка – пост-синтетическая обработка биметаллических катализаторов растворами кислот для селективного удаления легирующего компонента с поверхности наночастиц перед проведением электрохимических испытаний.
12. Структура носителя – форма микро- и наночастиц носителя, и его пористость (количество, размерное и пространственное распределение пор).
13. Морфология и структурно-морфологические характеристики катализатора – совокупность внешних геометрических характеристик индивидуальных наночастиц и их ансамбля на поверхности носителя. Термин включает форму частиц, их размер, размерное распределение, характер взаимного расположения (изолированные, агломерированные) и степень заполнения поверхности носителя.
14. Микроструктура электрокатализатора – комплексная характеристика, описывающая пространственную организацию и взаимосвязь активного компонента (платиносодержащих наночастиц) и углеродного или композитного носителей. Термин включает параметры морфологии, такие как размерное распределение наночастиц, пространственное распределение,

архитектуру наночастиц (сплав, «оболочка-ядро» и др.), а также характер взаимодействия с носителем и особенности пористой структуры катализатора.

15. Структура наночастиц – совокупность кристаллографических и морфологических характеристик индивидуальной наночастицы, определяющих её внутреннее строение и внешнюю форму. Термин включает тип кристаллической решетки (например, гранецентрированная кубическая – ГЦК), наличие дефектов решетки (дислокации, границы, вершины), а также геометрическую форму наночастицы (сфера, куб, октаэдр, усеченный куб, ромбододекаэдр и др.)

16. Легирование платины – введение атомов одного или нескольких металлов (легирующих компонентов, например, Cu, Ni, Co) в кристаллическую решетку платины с образованием биметаллического сплава (твердого раствора). Это приводит к изменению электронной структуры и геометрических параметров платины, что позволяет целенаправленно управлять ее каталитической активностью и стабильностью.

17. Архитектура наночастиц – пространственная организация и распределение химических компонентов в объеме наночастицы, определяющая её внутреннее строение.

18. Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) – площадь поверхности платины в катализаторе, доступная для протекания электрохимических реакций ($\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$).

19. Активность катализатора – параметр, характеризующий каталитическую эффективность материала в реакции восстановления кислорода и определяемый через величину кинетического тока при испытаниях в трехэлектродной электрохимической ячейке. В зависимости от способа нормирования различают масс-активность (ток, отнесенный к массе платины на электроде, $\text{A}/\text{g}(\text{Pt})$) и удельную активность (ток, отнесенный к площади электрохимически активной поверхности, $\text{A}/\text{m}^2(\text{Pt})$).

20. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) в реакции восстановления кислорода (РВК) – потенциал, при котором ток электрохимической реакции достигает

половины значения предельного диффузионного тока на поляризационной кривой, зарегистрированной методом вольтамперометрии на ВДЭ. Является важным сравнительным показателем каталитической активности электрокатализатора.

21. Ускоренное стресс-тестирование (УСТ) или стресс-тестирование - испытания на стабильность, которые заключаются в многократном циклировании или импульсном наложении потенциала, что частично имитирует работу катализатора в ПОМТЭ.

22. Агломерация наночастиц – процесс их слипания на стадии синтеза или вследствие миграции по поверхности носителя в ходе электрохимических испытаний на стабильность катализатора.

23. Стабильность (электрокатализатора) – способность материала сохранять свои структурные и функциональные характеристики (ЭХАП, активность в токообразующей реакции) в условиях эксплуатации. Количественно выражается в процентах сохранения исходных параметров после стресс-тестирования.

24. Степень деградации (электрокатализатора) – величина, количественно характеризующая снижение функциональных характеристик материала (таких как ЭХАП или каталитическая активность) после проведения УСТ. Величина обратна стабильности.

25. Метод IL-ТЕМ (identical location transmission electron microscopy) – способ исследования микроструктуры одного и того же локального участка катализатора методом просвечивающей электронной микроскопии до и после электрохимических испытаний.

26. Электрохимическая активация – стадия предварительного циклирования потенциала (обычно 50–100 циклов), необходимая для очистки поверхности катализатора от загрязнений и формирования стабильного поверхностного состава. Для биметаллических катализаторов сопровождается селективным растворением легирующего компонента.

27. Предельный положительный потенциал (UPL, Upper Potential Limit) – величина анодной поляризации при электрохимической активации электрода или ускоренного стресс-тестирования.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) представляют собой перспективный класс электрохимических устройств, сочетающих высокие удельные мощностные характеристики с рабочей температурой 60–80 °С, что обеспечивает низкий тепловой износ компонентов и широкий диапазон применений: от портативных источников питания до транспортных установок и беспилотных летательных аппаратов. Их применение в качестве энергоустановок перспективно для беспилотных летательных аппаратов, портативных и стационарных источников питания, а также в транспортном секторе. Ключевым фактором, определяющим эффективность работы водородовоздушных ПОМТЭ, является скорость протекания электрохимических реакций на электродах, таких как реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода, что требует применения высокоактивных катализаторов. Наиболее эффективными катализаторами этих реакций являются платина и её сплавы с благородными металлами, применяемые в виде наночастиц (НЧ), нанесённых на поверхность высокодисперсных углеродных носителей.

В настоящее время одной из наиболее значимых научно-технических проблем в области электрохимической энергетики является разработка электрокатализаторов, сочетающих высокую каталитическую активность с длительным ресурсом эксплуатации при умеренном содержании платины. Перспективным направлением для решения этой проблемы является оптимизация существующих и разработка новых методов синтеза наноструктурных материалов, позволяющих контролировать их микроструктуру и состав. Стратегия снижения содержания платины при одновременном повышении функциональных характеристик катализатора включает оптимизацию размеров и распределения по носителю наночастиц, формирование биметаллических частиц с различной архитектурой.

Особую актуальность данная проблематика приобретает в условиях современной геополитической ситуации в мире. Крупнейшие мировые

производители электрокатализаторов, такие как Johnson Matthey, Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. и Umicore, ограничивают прямые поставки своей продукции в Россию, а ее приобретение через посредников является экономически нецелесообразным, что создает существенные барьеры для развития отечественных технологий ПОМТЭ и водородной энергетики в целом. В связи с этим разработка собственных технологий синтеза высокоэффективных каталитических материалов становится стратегически важной задачей для сохранения технологического суверенитета России в данном направлении.

Степень разработанности темы исследования. Анализ современного состояния исследований в области каталитических материалов для ПОМТЭ, представленный в работах N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic, H.A. Gasteiger, K. J. J. Mayrhofer, P. Strasser, N. Hodnik, а также российских ученых В.Е. Гутермана, Н.В. Смирновой, С.А. Григорьева и др. свидетельствует о высоком интересе к данной тематике. Фундаментальные основы электрокатализа и механизмы РВК к настоящему времени подробно изучены. Несмотря на это, ряд ключевых аспектов связанных с созданием высокоэффективных и стабильных катализаторов для ПОМТЭ с оптимальным содержанием платины, остаются недостаточно разработанными. В частности, сохраняется проблема целенаправленного синтеза катализаторов с заданными структурными и электрохимическими характеристиками, поскольку отсутствуют универсальные методики, позволяющие прогнозируемо получать материалы с контролируемыми параметрами, такими как размер, форма и пространственное распределение наночастиц по поверхности подложки, заданная архитектура биметаллических наночастиц. Особую сложность представляет создание материалов, сочетающих высокую каталитическую активность в РВК с повышенным ресурсом работы.

Методологической проблемой остается отсутствие стандартизированных протоколов лабораторных испытаний, позволяющих оценивать стабильность катализаторов в условиях, приближенных к реальным

эксплуатационным. Параллельно отмечается дефицит методических подходов к комплексному анализу микроструктурных изменений каталитических систем после электрохимического тестирования, что препятствует выявлению ключевых механизмов их деградации. Указанные ограничения приводят к трудностям при сопоставлении результатов, полученных различными исследовательскими группами, и затрудняет выбор стратегии для повышения стабильности каталитических систем.

Целью работы является создание научно обоснованных способов жидкофазного синтеза платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторов для ПОМТЭ, обеспечивающих управление составом, микроструктурой и электрохимическими характеристиками получаемых материалов, а также разработка методологии комплексной оценки их активности в реакции восстановления кислорода и их стабильности в условиях функционирования.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выявить роль газовой атмосферы, как фактора, определяющего кинетику нуклеации и роста наночастиц платины при жидкофазном синтезе Pt/C катализаторов.

2. Установить количественные взаимосвязи между составом, микроструктурой, включающей распределение наночастиц по размеру и пространственное распределение по носителю, и электрохимическими характеристиками платиносодержащих электрокатализаторов.

3. Разработать способ получения биметаллических PtCu/C катализаторов, обеспечивающий формирование наночастиц с градиентным распределением компонентов.

4. Установить роль углеродного носителя в формировании микроструктуры, функциональных свойств и устойчивости к деградации Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов.

5. Определить влияние условий поляризации на процессы поверхностной реорганизации и каталитическую активность биметаллических PtCu/C систем в реакции восстановления кислорода.

6. Оценить влияние предварительной обработки на микроструктуру, состав и электрохимическое поведение платиносодержащих биметаллических катализаторов.

7. Разработать методологию комплексного исследования деградации электрокатализаторов и установить механизмы деградации Pt-содержащих катализаторов в различных протоколах ускоренных испытаний.

Научная новизна результатов работы

1. Разработаны научные основы жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов для катода ПОМТЭ, обеспечивающего формирование НЧ с узким размерным и равномерным пространственным (по поверхности носителя) распределением, что позволило впервые достичь сочетания повышенной активности в РВК и устойчивости к деградации, что обеспечило превосходство над коммерческими аналогами по функциональным характеристикам. Выявлены особенности влияния состава и структуры электрокатализаторов и содержащихся в них наночастиц на их электрохимическое поведение и стабильность.

2. Впервые установлены фундаментальные закономерности жидкофазного синтеза платиносодержащих наноструктурных катализаторов, заключающиеся в выявлении универсальной роли монооксида углерода как стабилизатора роста наночастиц платины. Показано, что адсорбция СО на поверхности растущих зародышей подавляет их агрегацию и коалесценцию независимо от природы восстановителя, что обеспечивает формирование частиц с узким размерным и равномерным пространственным распределением по поверхности носителя. Обнаружено, что интенсивный рост наночастиц происходит в узком временном окне в первые 5–10 минут синтеза, что впервые позволило предложить критерии направленного управления их размером путём варьирования момента введения СО.

3. Предложена и экспериментально обоснована стратегия управления архитектурой биметаллических наночастиц на основе разработанного и запатентованного многостадийного жидкофазного способа синтеза PtCu/C катализаторов, обеспечивающего формирование наночастиц с градиентным распределением компонентов (возрастание концентрации Pt от ядра к поверхности). На примере платиномедных наночастиц показано, что такая архитектура позволяет снизить селективное растворение легирующего компонента в процессах электрохимической активации и стресс-тестирования.

4. Установлены количественные закономерности влияния условий вольтамперметрической активации на структурные, морфологические и электрохимические характеристики биметаллических катализаторов. Выявлено, что PtCu/C катализаторы, активированные циклированием в диапазоне потенциалов 0.04–1.00 В, демонстрируют в 1.5–2 раза более высокую удельную и масс-активность в РВК по сравнению с аналогичными образцами, подвергнутыми вольтамперметрическому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.04 до 1.20 В.

5. Впервые установлено наличие критического значения предельного анодного потенциала активации ~ 1.07 В, определяющего границы двух принципиально различных механизмов реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C катализаторов при электрохимической активации:

- при значении предельного потенциала анодной поляризации < 1.07 В доминирует селективное растворение меди с сохранением высокой активности материала в РВК;

- при значении предельного потенциала анодной поляризации > 1.07 В начинается также интенсивное растворение и переосаждение атомов платины, приводящее к утолщению платиновой оболочки наночастиц, сглаживанию поверхностных дефектов и снижению активности электрокатализатора.

6. Впервые показано, что для PtCu/C катализаторов с градиентной архитектурой НЧ обработка азотной кислотой обеспечивает формирование

поверхности обогащенной платиной и повышение масс-активности в РВК в 5 раз по сравнению с коммерческим аналогом Pt/C.

7. Методом просвечивающей электронной микроскопии с идентификацией одних и тех же локальных участков (IL-TEM) впервые визуализирована эволюция одних и тех же PtCu наночастиц с градиентной архитектурой в процессе электрохимической активации. Благодаря разработанному подходу установлено, что PtCu/C катализатор, полученный многостадийным синтезом, ведет себя в процессе электрохимической активации как динамично изменяющийся объект. Установлено, что увеличение величины анодной поляризации с 1.0 до 1.2 В не изменяет состав и ЭХАП катализатора, однако сопровождается утолщением платиновой оболочки, что является причиной снижения масс-активности в РВК вследствие ослабления промотирующего влияния меди.

8. Разработана и экспериментально апробирована комплексная методология оценки деградации наноструктурных электрокатализаторов, объединяющая электрохимическое стресс-тестирование по трём международным протоколам («Катализатор», «Старт-стоп», «Носитель») и прямое наблюдение эволюции одних и тех же наночастиц методом IL-TEM. Впервые систематически сопоставлены механизмы деградации одного и того же биметаллического катализатора в различных условиях испытаний. Показано, что механизмы деградации для одного и того же катализатора могут различаться при применении различных протоколов стресс-тестирования, таким образом при разработке новых катализаторов и масштабировании технологий их синтеза, каждый новый материал необходимо изучать комплексно, в различных протоколах стресс-тестирования.

Теоретическая значимость результатов работы.

В работе развиты фундаментальные представления о протекании реакции электровосстановления кислорода на платиносодержащих наноструктурных материалах сложного состава при поляризации и механизмах их деградации, а также разработан методологический подход к

исследованию межфазных границ электрод/электролит для Pt/C и PtM/C электрокатализаторов на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ), позволяющий прогнозировать стабильность электрокатализаторов в условиях эксплуатации ПОМТЭ.

Установлен механизм контролируемого роста наночастиц платины в жидкофазных системах, заключающийся в стабилизации растущих зародышей молекулами монооксида углерода, подавляющей их агрегацию и коалесценцию независимо от природы восстановителя. Обнаруженное узкое временное окно интенсивного роста в процессе синтеза (первые 5–10 минут) позволило количественно описать кинетику формирования ультрадисперсных наночастиц, что создаёт теоретическую основу для направленного управления их размером.

Развиты представления о взаимосвязи между архитектурой биметаллических наночастиц (градиентное распределение компонентов, структура «оболочка–ядро») и устойчивостью к селективному растворению легирующего компонента. Показано, что формирование обогащенной платиной поверхности наночастиц при многостадийном синтезе PtCu/C катализаторов затрудняет процесс селективного растворения меди в процессе функционирования катализаторов, что определяет повышенную стабильность состава наночастиц в процессе эксплуатации.

Расширены фундаментальные представления о реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C наночастиц при анодной поляризации за счет установления значения критического потенциала ~ 1.07 В, разделяющего вклад процессов селективного растворения меди без потери активности и переосаждения платины с утолщением платиновой оболочки и подавлением промотирующего влияния меди. Введен новый количественный критерий для выбора условий электрохимической активации биметаллических катализаторов.

Теоретически обоснован новый методологический подход к исследованию деградации наноструктурированных электрокатализаторов,

основанный на сопоставлении электрохимических характеристик до и после стресс-тестирования в сочетании с прямым наблюдением эволюции одних и тех же наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии локальных участков. Впервые показано, что механизмы деградации одного и того же биметаллического катализатора качественно различаются в зависимости от протокола испытаний («Катализатор», «Старт-стоп», «Носитель»): от преимущественного растворения наночастиц без переосаждения до окисления носителя с отрывом частиц и их агломерации. Это создаёт теоретическую базу для прогнозирования стабильности каталитических материалов и обосновывает необходимость комплексного тестирования при разработке новых систем.

Практическая значимость результатов работы. Разработан способ получения платиноуглеродных электрокатализаторов с заданными морфологическими характеристиками. Установлены принципы оптимизации состава и структуры каталитических систем. Разработанная методика получения Pt/C электрокатализаторов легла в основу патента РФ №2695999 от 30.07.2019, и после оптимизации и масштабирования внедрена в производственный цикл серийного производства катализаторов серии РМ на базе предприятия ООО «ПРОМЕТЕЙ РД». Сравнительное исследование разработанных коммерческих катализаторов (РМ20, РМ40) и их импортных аналогов (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-ТЕК) выявило превосходство материалов серии РМ по комплексу электрохимических характеристик.

Разработанная методика получения биметаллических катализаторов легла в основу патента РФ №2677283 и защищает многостадийный синтез платиносодержащих катализаторов с градиентной структурой НЧ, обеспечивающий управлять распределением компонентов в наночастицах и получать PtCu/C катализаторы с содержанием платины до 40 масс.%, демонстрирующих высокую активность в РВК и устойчивость к селективному растворению меди в процессе эксплуатации.

Предложена методика IL-TEM исследования, позволяющая осуществлять оценку изменения микроструктуры катализаторов, обусловленных деградацией в процессе электрохимических испытаний.

Важным прикладным результатом работы является получение рядов платиноуглеродных и биметаллических катализаторов, превосходящих коммерческие импортные аналоги в 1.5 и более раз по ЭХАП, масс-активности в РВК, мощностным характеристикам в составе МЭБ, а также по стабильности в условиях ускоренного стресс-тестирования.

Результаты работы обеспечивают создание производства отечественных электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной, соответствующего мировому уровню и способствующего технологическому суверенитету России в области водородной энергетики.

Результаты работы использованы при подготовке учебных модулей по курсам «Новые материалы для электрохимической энергетики» и «Коммерциализация научно-исследовательских работ». На примере разработанных методик синтеза Pt/C и PtCu/C катализаторов рассматривается полный жизненный цикл инновационного продукта — от фундаментального исследования и патентования до организации опытно-промышленного производства и вывода на рынок.

Методология и методы исследования. Работа основана на фундаментальных, теоретических и практических подходах, используемых в современной электрохимии и материаловедении. Теоретической основой послужили современные представления о кинетике электродных процессов, теории электрокатализа и механизмах деградации функциональных материалов в условиях эксплуатации. В работе теоретические представления сочетаются с комплексом современных экспериментальных методов, что позволило всесторонне изучить взаимосвязь между микроструктурой, составом и функциональными свойствами электрокатализаторов.

Электрохимические свойства катализаторов изучались методами циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии с линейной разверткой

потенциала и импульсной вольтамперометрией на вращающемся дисковом электроде и в МЭБ ТЭ. Для анализа состава и микроструктуры образцов применялись гравиметрия, дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ и просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения с элементным картированием.

Важной составляющей исследования является применение последовательного подхода: синтез катализаторов → исследование электрохимических свойств на вращающемся дисковом электроде → исследование микроструктуры → испытания в составе мембранно-электродных блоков. Важное значение в работе имело применение специализированных методик, таких как метод просвечивающей электронной микроскопии локальных участков IL-ТЕМ, позволивший отслеживать изменения одних и тех же участков катализатора в процессе электрохимических воздействий. Протоколы ускоренного стресс-тестирования, включая международные общепризнанные методики, обеспечили моделирование различных режимов эксплуатации электрокатализаторов в лабораторных условиях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование оксида углерода (II) в качестве универсального размерочувствительного адсорбата по отношению к растущим наночастицам платины позволяет стабилизировать рост металлических зародышей в условиях жидкофазного синтеза и приводит к формированию монодисперсных наночастиц малого размера (менее 2.5 нм), равномерно распределенных по поверхности носителя, что обеспечивает превосходные характеристики Pt/C электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода

2. Формирование биметаллических PtCu/C катализаторов на основе НЧ с градиентным распределением компонентов (возрастание концентрации Pt от ядра к поверхности) обеспечивает снижение селективного растворения меди при электрохимической активации и стресс-тестировании, а

дополнительная обработка азотной кислотой позволяет стабилизировать состав и сохранение высокой активности в РВК.

3. Существует критическое значение потенциала, разграничивающее два режима реорганизации поверхности биметаллических PtCu/C наночастиц при анодной поляризации: при активации ниже этого потенциала доминирует селективное растворение меди с сохранением высокой активности в РВК; выше — переосаждение платины с утолщением платиновой оболочки, приводящее к снижению масс-активности в РВК.

4. Наблюдение эволюции одних и тех же локальных участков образца и наночастиц методом ИЛ-ТЕМ в сочетании с изучением электрохимического поведения катализаторов позволяет установить различия и выявить преобладающие механизмы деградации в зависимости от условий электрохимической активации и протоколов ускоренного стресс-тестирования.

Личный вклад соискателя. Автором самостоятельно сформулирована научная концепция, цели, задачи и выводы исследования, интерпретированы результаты, разработана программа экспериментальных работ и методические подходы к синтезу и аттестации электрокатализаторов. Автором предложен комплексный подход, сочетающий методы направленного синтеза с современными методами электрохимических измерений и аттестации состава и микроструктуры получаемых материалов. Непосредственно автором выполнен полный цикл синтеза исследуемых катализаторов Pt/C и PtCu/C, включая разработку и оптимизацию оригинальных методик, защищенных патентами РФ.

Исследование образцов электрокатализаторов комплексом методов выполнено на базе ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная просвечивающая микроскопия» (г. Ростов-на-Дону), НИИ Физики ЮФУ (г. Ростов-на-Дону), ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН (г. Новосибирск), МИСиС (г. Москва), ООО «Системы для микроскопии и анализа» (г. Москва), ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка).

Автором самостоятельно проведена интерпретация всего массива экспериментальных данных, включая результаты рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии, элементного анализа и комплекса электрохимических измерений. Установлены количественные корреляции между условиями синтеза, микроструктурой материалов и их функциональными характеристиками. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

При непосредственном участии соискателя осуществлялись работы по масштабированию синтеза и внедрению разработанных катализаторов в производственный цикл.

Научный консультант, профессор Гутерман В.Е., оказал существенное влияние на формирование научного замысла и общую методологию исследования. Его вклад выразился в активном участии на ключевых этапах работы: в обсуждении и корректировке концепции исследования, выборе стратегических направлений работы в области совершенствования характеристик катализаторов.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования на сертифицированном оборудовании. Все экспериментальные данные получены с высокой воспроизводимостью. Ряд экспериментальных данных согласуется с данными, известными из литературы. Характеристики коммерческих образцов сравнения (HiSPEC3000, HiSPEC4000, E-ТЕК), полученные в данной работе, полностью согласуются с данными, представленными в международных научных публикациях независимыми исследовательскими группами, что подтверждает корректность примененных экспериментальных протоколов и достоверность сравнительного анализа.

Основные положения диссертации были представлены и обсуждены более чем на 30 международных и всероссийских конференциях: Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic

membranes» (г. Сочи, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2022, 2023, 2024, 2025, 2026); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН-2015» (г. Воронеж, 2015); Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (г. Ростов-на-Дону, 2015); Международной конференции молодых ученых стран БРИКС «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and their Applications» (PHENMA 2015) (Азов, 2015); Всероссийской VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2016); Международной конференции молодых ученых «Ломоносов 2016» (г. Москва, 2016); 67th Annual ISE Meeting Electrochemistry: from Sense to Sustainability (The Hague, Netherlands 2016); 13м Собрании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела» (Черноголовка, 2016); Международной конференция молодых ученых «Ломоносов-2017» (СПб, 2017); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (г. Черноголовка, 2021, 2022, 2024, 2025); АРХИПЕЛАГ-2024, (г. Южно-Сахалинск, 2024); Школе молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (г. Новосибирск, 2023, 2024, 2025); Всероссийской конференции «РОСКАТАЛИЗ» (г. Санкт-Петербург, 2025); Первой, второй, и третьей Всероссийской конференциях «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус, 2021, 2023, 2024) и опубликованы в виде тезисов докладов.

Представленные в работе результаты поддержаны проектами Российского научного фонда № 24-79-10162 (2024-2027), № 23-79-00058 (2023-2026), № 21-79-00258 (2021-2023), № 16-19-10115 (2016-2018); Российского фонда фундаментальных исследований № 16-38-80061 («Эврика», 2016), № 14-29-04041-ОФИ_М; Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К»

(2016); Фонда «Иннопрактика» № 006-Э-05-2017 (2017). Диссертационное исследование включает важную часть решений, выполненных в рамках государственного задания № FENW-2023-0016 «Разработка технологий получения и создание нового поколения платиносодержащих электрокатализаторов для использования в электролизерах и топливных элементах с протонопроводящей мембраной» (2023–2025).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 33 научных статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для опубликования результатов работ на соискание ученой степени доктора наук, из которых 18 опубликованы в изданиях категории К1. Получены 2 патента РФ на изобретения.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, 6 глав основного текста, заключения, списка литературы, включающего 298 библиографических наименований; изложена на 267 страницах, содержит 82 рисунка, 20 таблиц и 3 приложения.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

1.1 Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной

В условиях глобального запроса на декарбонизацию энергетики и поиска альтернативных технологий для получения энергии, значительный научно-технический интерес привлекают разработки в области водородной энергетики [1-5]. В числе наиболее перспективных направлений данной области — технологии создания топливных элементов с протонообменной мембраной, представляющих собой электрохимические устройства прямого преобразования химической энергии топлива и окислителя в электроэнергию с выделением тепла и воды в качестве основного продукта реакции [1–5]. Энергоустановки на основе ПОМТЭ успешно реализованы в различных коммерческих проектах легковых автомобилей и пассажирского общественного транспорта [6-10], беспилотных летательных аппаратов [11-13], стационарных установок энергопитания и портативных зарядных станций [14-16].

Принцип действия ПОМТЭ, как и в случае классических химических источников тока, базируется на пространственном разделении процессов окисления топлива на аноде и восстановления окислителя на катоде, разделенных ионообменной мембраной. Замыкание внешней цепи вызывает поток электронов от анода к катоду, генерируя полезный электрический ток [4-7]. Электроды, выполняющие каталитическую функцию, не расходуются, в то время как реагенты (восстановитель и окислитель) непрерывно подаются в систему из внешних резервуаров [4-7]. Данный механизм работы кардинально отличает ПОМТЭ от двигателей внутреннего сгорания, за счет отсутствия вредных выбросов, низкого уровня шума и вибрации, а также обеспечения быстрого пуска и высокого КПД [3, 7, 9].

На рисунке 1.1 показана принципиальная схема работы единичного водородно-воздушного ПОМТЭ, который включает в себя биполярные пластины (БП), газодиффузионные слои (ГДС), каталитические слои (КС), протонопроводящую мембрану (ПОМ) между ними, а также прокладки для изоляции. Мембранно-электродный блок (МЭБ) – единичный элемент топливного элемента, состоящий из протонопроводящей мембраны с газодиффузионными и каталитическими слоями на катодной и анодной сторонах. Наличие этих функциональных слоев является критически важным для обеспечения протекания электрохимических реакций на аноде и катоде.

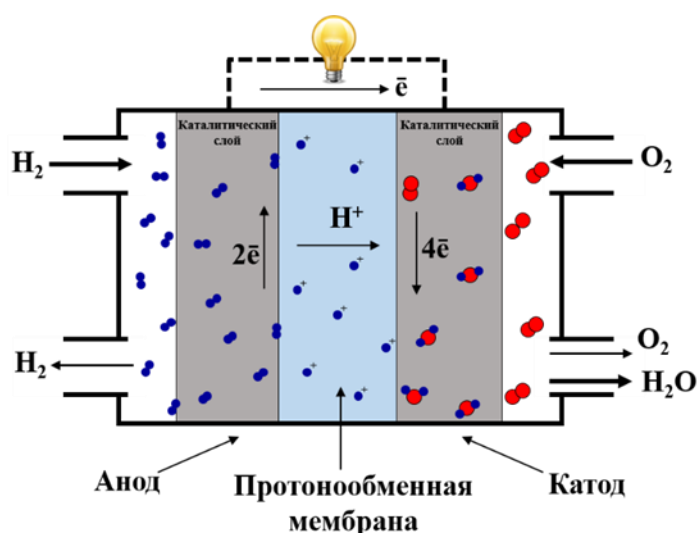
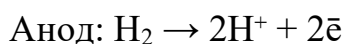


Рисунок 1.1 – Схема работы водородно-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной

В рабочем режиме ПОМТЭ на аноде происходит окисление молекулярного водорода:



Образующиеся протоны мигрируют через полимерную мембрану, в то время как электроны переносятся к катоду по внешней нагрузке. В катодном пространстве происходит восстановление кислорода с образованием воды:



Именно кинетика и механизм многостадийной РВК, несмотря на ее длительную историю изучения, продолжают оставаться предметом

исследований, поскольку данная реакция лимитирует общую производительность ПОМТЭ [17, 18]. Механизм РВК является многостадийным (рис. 1.2).

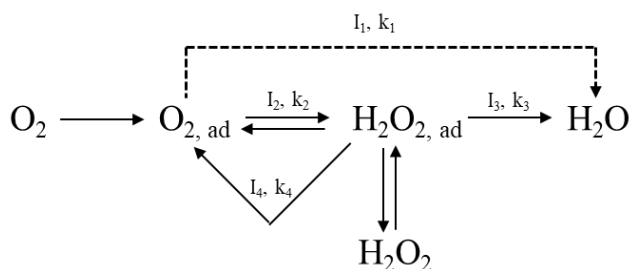


Рисунок 1.2 – Механизм протекания многостадийной реакции электровосстановления кислорода на платине. I_i – скорость i -того процесса; k_i – константа скорости i -того процесса [19]

Параллельное протекание реакции с образованием пероксидных промежуточных продуктов (I_2 на рис. 1.2) не только усложняет кинетику РВК, но и приводит к генерации высокоактивных кислородсодержащих радикалов (таких как OH^* и OON^*), которые приводят к коррозионной деградации каталитического слоя и мембраны – ключевых компонентов МЭБ [19]. Высокое катодное перенапряжение РВК является следствием энергетических барьеров, связанных с медленными стадиями десорбции интермедиатов и разрыва связи O-O . Таким образом, необходимость разработки высокоактивных и стабильных катализаторов для РВК является первостепенной задачей в области материаловедения для ПОМТЭ.

1.2 Электродокатализаторы для ПОМТЭ

Исторически первым типом электродокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов служила платиновая чернь — высокодисперсный порошок металлической платины [20, 21]. Несмотря на высокую каталитическую активность, данный материал обладал существенными недостатками, главными из которых были высокий расход драгоценного металла, склонность к спеканию и агрегации наночастиц в

процессе эксплуатации, а также недостаточно эффективное использование всей массы катализатора из-за ограниченного доступа реагентов в объемном каталитическом слое [21, 22]. Прогресс в области нанотехнологий и материаловедения позволил совершить переход к наноструктурированным катализаторам, где наночастицы платины или её сплавов нанесены на поверхность высокоразвитых электропроводящих носителей (чаще всего углеродных) [23-25]. Этот переход позволил радикально снизить загрузку драгоценного металла в каталитическом слое, благодаря увеличению степени его дисперсности и, как следствие, площади активной поверхности. Дополнительно за счет применения подложки удалось снизить вероятность агломерации наночастиц, и обеспечить оптимальный транспорт реагентов и продуктов реакции по всей структуре каталитического слоя [26]. При этом обладая высокой термодинамической стабильностью, платина даже в наноразмерном состоянии сохраняет относительно высокую устойчивость к деградации в условиях эксплуатации в ПОМТЭ [27].

Современные электрокатализаторы для ПОМТЭ принято разделять на две основные категории: платиносодержащие и бесплатиновые системы [22]. Платиносодержащие катализаторы остаются наиболее широко используемыми и изученными материалами, демонстрирующими высокую активность как в анодных, так и в катодных процессах. Для анодных применений, включая окисление водорода в водородно-воздушных топливных элементах и окисление метанола в прямых метанольных топливных элементах, используются преимущественно монометаллические платиновые катализаторы, хотя в последнее время возрастает интерес и к биметаллическим системам (рис. 1.3). Тут особое место занимают платино-рутениевые катализаторы (PtRu), демонстрирующие повышенную устойчивость к отравляющим компонентам, которые могут присутствовать в водороде, а также образовываться в качестве промежуточных продуктов при окислении метанола (CO, CO₂) [27-31].

Катализатора для катода ПОМТЭ, предназначенные для эффективного протекания реакции восстановления кислорода, отличаются значительно большим разнообразием по химическому составу [32-33]. К ним относятся монометаллические Pt-катализаторы, биметаллические системы на основе сплавов платины с переходными металлами (такими как Ni, Co, Cu), а также более сложные многокомпонентные композиции (PtM_1M_2/C , где M_1 и $M_2 = Ni, Co, Cu$) (рис. 1.3).

На сегодняшний день выдвигают следующие требования к электрокатализаторам для ПОМТЭ: наличие высокоразвитой поверхности, высокая электронная проводимость, устойчивость к отравлению каталитическими ядами (для анода ПОМТЭ), коммерчески приемлемая стоимость [26, 35]. В качестве ключевых функциональных параметров выделяют: площадь электрохимической активной поверхности доступную для протекания токообразующих реакций, каталитическую активность в реакции восстановления кислорода и повышенный ресурс работы.

Под микроструктурой электрокатализаторов чаще всего понимают комплексную характеристику, описывающую пространственную организацию и взаимосвязь активного компонента (платиносодержащих наночастиц) и углеродного или композитного носителей. Под этим термином чаще всего учитывают следующие параметры:

- размерное распределение наночастиц платины – средний размер, ширину размерного распределения, долю наночастиц определенного размера;
- пространственное распределение – равномерность локализации наночастиц на поверхности носителя, отсутствие агломератов и «незаселенных» активным компонентом поверхности носителя;
- морфология наночастиц – форма кристаллов (сферическая, кубическая, октаэдрическая, нанокаркас), наличие граней, ребер, вершин;
- архитектура Pt-содержащих наночастиц – особенности распределения компонентов в пределах отдельных наночастиц;

- характер взаимодействия с носителем – прочность адгезии, наличие взаимодействия между Pt и функциональными группами носителя;
- особенности пористой структуры носителя – распределение микропор и мезопор, обеспечивающее транспорт реагентов и продуктов реакции.

Переход к би- и триметаллическим системам связан с их более высокой каталитической активностью по сравнению с монометаллической платиной за счет совокупности электронных и геометрических факторов, которые приводят к оптимизации энергии связи промежуточных продуктов реакции восстановления кислорода с поверхностью катализатора [32, 33]. В зависимости от методов синтеза и пост-обработки, би- и триметаллические наночастицы могут формировать различные архитектуры, среди которых выделяют [22, 32, 33]:

- сплавы – «твердые растворы» неупорядоченные или упорядоченные интерметаллиды платины с другими металлами (PtCo, PtNi, PtCu) с однородным или неоднородным распределением компонентов;
- структуры «ядро-оболочка» – наночастицы состоящие из ядра одного металла (M, чаще всего неблагородного), окруженного платиновой оболочкой (Pt@M);
- градиентная архитектура – наночастицы с плавным изменением химического состава от центра частицы к её поверхности;
- полая архитектура – нанокорпусы, чаще всего с контролируемой толщиной платиновых стенок;
- пористая архитектура – наночастицы, полученные путем селективного удаления неблагородного металла из платинового остова;
- дендритная архитектура – высокоразветвленные частицы с развитой поверхностью.

Отдельную группу составляют бесплатиновые электрокатализаторы, включающие металлы, их сплавы и неорганические соединения, а также органо-металлические комплексы. Эти материалы разрабатываются как

потенциальная альтернатива платиносодержащим системам с целью снижения стоимости катализаторов и уменьшения зависимости от стратегического сырья. Однако, несмотря на значительный прогресс в этой области, их каталитическая активность и стабильность пока уступают характеристикам платиносодержащих аналогов на порядок [34].

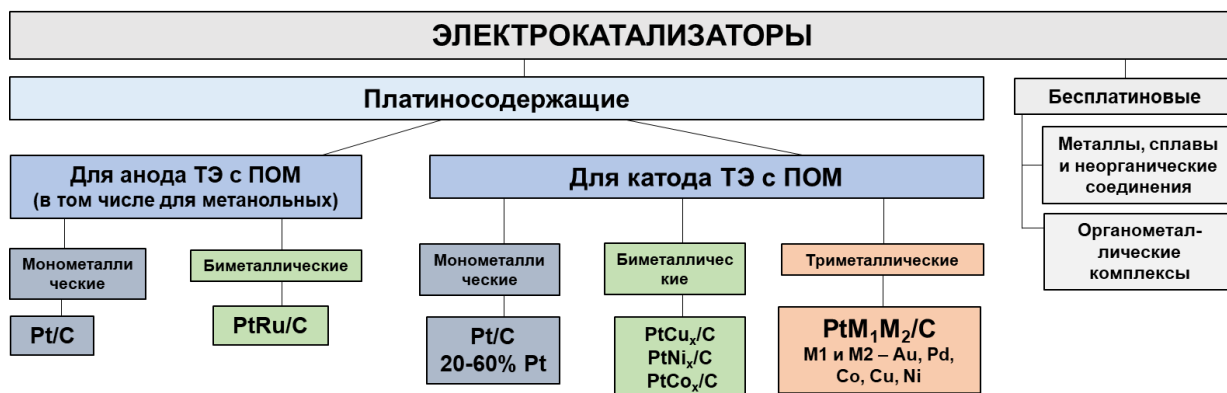


Рисунок 1.3 – Схематичное представление наиболее распространенных типов электрокатализаторов для ПОМТЭ, которые представлены в научных исследованиях

На мировом рынке электрокатализаторов для ПОМТЭ доминирует несколько ключевых производителей, среди них можно выделить Johnson Matthey (Великобритания) с линейкой HiSPEC®, Tanaka Kikinzo Kogyo (Япония), Umicore (Бельгия). Выпускаемые этими компаниями катализаторы на основе Pt/C и PtCo/C с содержанием металлов от 20 до 60% используются как на катоде, так и на аноде ПОМТЭ, имеют воспроизводимые электрохимические характеристики, что делает их стандартными образцами сравнения при разработке и тестировании новых материалов различными исследовательскими группами.

Таким образом наиболее эффективной и широко коммерчески используемой каталитической системой для ПОМТЭ по совокупности характеристик остаются наночастицы платины, диспергированные на поверхности углеродного носителя [36]. Несмотря на обширный массив работ, посвящённых синтезу и изучению таких материалов, задачи оптимизации их иерархической микро/наноструктуры с целью повышения активности в РВК и

устойчивости к деградации сохраняют свою высокую актуальность для электрохимической энергетики [26, 35].

1.3 Функциональные характеристики электрокатализаторов и параметры, описывающие их электрохимические свойства

Функциональные характеристики электрокатализаторов для РВК определяются комплексом взаимосвязанных параметров, количественное описание которых требует применения специализированных электрохимических методов исследования.

1.3.1 Электрохимически активная поверхность (ЭХАП)

Ключевым параметром, характеризующим количество доступных для реакции активных центров, является электрохимически активная поверхность платины (ЭХАП). Определение этого параметра основано на измерении количества электричества, затраченного на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода (метод H_{upd}) или монооксида углерода (метод десорбции CO) с поверхности платины в ходе циклической вольтамперометрии. Значение ЭХАП напрямую зависит от дисперсности активной фазы: чем меньше размер наночастиц и чем равномернее они распределены на носителе, тем выше удельная поверхность металла и, следовательно, ЭХАП.

1.3.2 Кинетика реакции восстановления кислорода

Активность электрода в РВК принято выражать через кинетический ток (i_k), который характеризует скорость электрохимического процесса в отсутствие ограничений массопереноса. Для выделения кинетической составляющей из суммарного измеряемого тока (i) используется уравнение Коутецкого-Левича (1) [37]:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (1)$$

где i_d диффузионный ток, описываемый уравнением Левича (2):

$$i_d = 0.62nFC D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} \quad (2)$$

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).

Для учета массопереноса необходимо проводить исследование на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при различных скоростях вращения электрода (ω) 400, 900, 1600, 2500 об/мин. Далее строят зависимость в координатах $1/j - 1/\omega^{1/2}$, где j – плотность тока с учетом геометрической площади ВДЭ. Экстраполяция линейной зависимости к $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ позволяет определить i_k , свободный от диффузионных ограничений.

Полученные значения кинетического тока служат основой для расчета двух ключевых удельных параметров каталитической активности, нормированных на разные величины:

- масс-активность ($I_{\text{масс}}, \text{А/г(Pt)}$) – нормировка i_k на массу платины на электроде;
- удельная активность ($I_{\text{уд}}, \text{мА/см}^2_{\text{(Pt)}}$) – нормировка i_k на величину ЭХАП.

Эти две величины связаны соотношением: $I_{\text{масс}} = I_{\text{уд}} \times \text{ЭХАП}$ [38]. Также параметрами протекания РВК являются потенциал полуволны ($E_{1/2}$), характеризующий общую эффективность катализатора, и число переносимых электронов (n), рассчитываемое из наклона зависимостей Коутецкого-Левича и позволяющее судить о селективности процесса (4- или 2-электронный путь). Потенциал полуволны является важным сравнительным показателем каталитической активности: чем выше его значение, тем раньше начинается

реакция восстановления кислорода, что свидетельствует о более высокой эффективности электрокатализатора.

1.3.3 Влияние размера и архитектуры платиносодержащих наночастиц на активность в РВК

Каталитическая активность платины в РВК является структурно-чувствительной характеристикой, зависящей от размера наночастиц. Эта зависимость обусловлена изменением соотношения поверхностных атомов с различной координацией (границы, ребра, вершины). Различные кристаллографические участки – грани $\{111\}$, $\{100\}$, а также дефектные позиции (ребра, ступени, вершины), характеризуются различной удельной активностью в РВК [39-41].

С уменьшением размера НЧ доля поверхностных атомов возрастает, что теоретически должно приводить к линейному росту ЭХАП и масс-активности. Однако экспериментальные данные демонстрируют более сложную нелинейную зависимость. Удельная активность (ток, нормированный на единицу поверхности Pt), как правило, снижается при уменьшении размера частиц менее 3-5 нм [38, 41, 42]. Это явление объясняется геометрическим и электронными эффектами:

- на поверхности ультрадисперсных частиц диаметром < 2 нм возрастает доля низкокоординированных атомов (углы, ребра). Эти центры характеризуются повышенной энергией связи с адсорбатами. В условиях работы катода ПОМТЭ это приводит к чрезмерно сильной хемосорбции промежуточных продуктов реакции (в частности, гидроксильных групп OH^*), что блокирует активные центры для адсорбции кислорода и замедляет кинетику РВК [40, 41].

- изменение параметра кристаллической решетки приводит к смещению центра d-зоны относительно уровня Ферми. Согласно модели Hammer–Nørskov, оптимальная каталитическая активность достигается при определенном положении d-центра, обеспечивающем компромисс между

адсорбцией реагентов и десорбцией продуктов. Для платины это соответствие нарушается при переходе к кластерам размером менее 2 нм [20, 43, 44].

Таким образом, поиск оптимального размера является сложной задачей, требующей компромисса между высокой дисперсностью и благоприятными электронными и геометрическими свойствами поверхности [44]. Учитывая разнонаправленный характер этих зависимостей, а также возможную реорганизацию формы НЧ в процессе работы, синтез материалов с оптимальной структурой является ключевой задачей при получении электрокатализаторов [42]. Дополнительным критическим параметром является стабильность наночастиц в зависимости от размера, который более подробно рассмотрен в разделе 1.7 «Процессы, приводящие к деградации электрокатализаторов на катоде ПОМТЭ».

Другим эффективным способом повышения активности в РВК является легирование платины d-металлами, в том числе создание наночастиц с особой архитектурой, такой как ядро-оболочка (М-ядро/Pt-оболочка) [45-47], нанокорпусы [48, 49], нанопроволоки [50, 51], октаэдры [52], пустотные [53], градиент [54]. Однако селективное растворение легирующего компонента в процессе эксплуатации катализатора может приводить к отравлению протонообменной мембраны и падению её проводимости [55, 56]. Особенности использования биметаллических катализаторов рассмотрены в разделе 1.5 «Получение и управление микроструктурой катализаторов, на основе платиносодержащих наночастиц для катода ПОМТЭ».

1.3.4. Методологические аспекты и проблема воспроизводимости измерений на ВДЭ и в составе МЭБ

Современные протоколы исследования РВК на ВДЭ, утвердившиеся после 2015 года, предусматривают ряд требований к представлению данных, которые включают обязательную коррекцию на омические потери (iR -компенсацию) и вычитание фонового тока, измеренного в атмосфере инертного газа [57-61].

Однако даже при соблюдении электрохимических протоколов существенным фактором вариативности остается подготовка поверхности электрода. Критическую важность приобретает приготовление стабильных каталитических чернил и формирование тонкого однородного каталитического слоя с контролируемой загрузкой катализатора на поверхности ВДЭ [62-64]. За последние 15 лет методики приготовления каталитических чернил и формирования каталитического слоя претерпели существенные изменения, что привело к значительным изменениям в величинах значений ЭХАП и масс-активности для одних и тех же коммерческих катализаторов, представленных в научных публикациях в качестве образцов сравнения. Анализ литературных данных демонстрирует широкий разброс значений: ЭХАП варьируется от 40 до 78 м²/г(Pt), а масс-активность — от 77 до 359 А/г(Pt) для стандартного коммерческого образца Pt/C катализатора – HiSPEC4000 (Johnson Mathey, Великобритания) [60, 65-70]. Такой значительный разброс обусловлен в первую очередь методологическими особенностями измерений, в частности переход к меньшей нагрузке МПГ на ВДЭ, применению более разбавленных каталитических чернил, высушивание капли чернил на стеклографитовом электроде при вращении [64-73]. Для обеспечения корректного сравнения каталитических материалов необходимо проводить испытания исследуемых образцов совместно с коммерческим эталонным катализатором, используя единую методику приготовления чернил и формирования каталитического слоя. Критически важно обеспечить равномерное распределение каталитического слоя на поверхности электрода и контролировать массу наносимого количества МПГ на его поверхность [70, 72].

За последние годы возросло число научных и научно-популярных публикаций, в которых сообщалось о разработанных электрокатализаторах для РВК, которые демонстрируют активность на порядок выше, чем у существующих на рынке аналогов. При этом характеристики высокой активности материалов исследователи получают в лабораторных испытаниях

на вращающемся дисковом электроде при формировании тонкого каталитического слоя [73-75]. При переходе к тестированию в мембранно-электродных блоках эти же материалы демонстрируют более низкие значения активности, близкие к коммерческим аналогам (рис. 1.4).

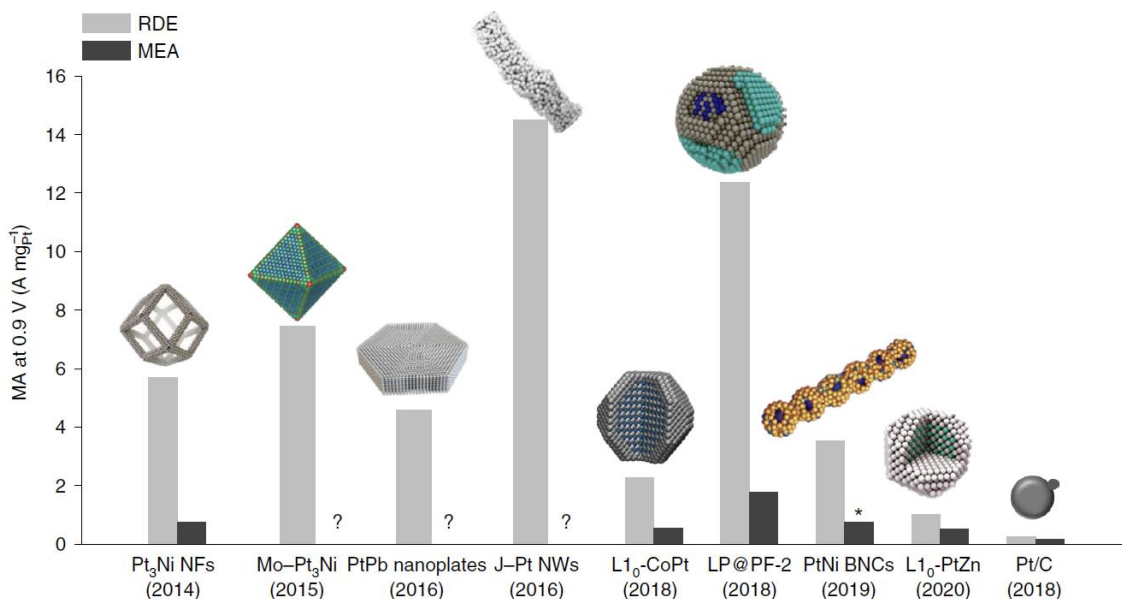


Рисунок 1.4 – Разрыв между значениями масс-активности катализаторов в РВК, полученными в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде (серые столбики) и в мембранно-электродных блоках (черные столбики) [75]

В работе [75] приведена наглядная гистограмма существующей проблемы сопоставления данных исследования катализаторов на ВДЭ и в МЭБ. Существенное несоответствие каталитической активности, наблюдаемое между этими испытаниями обусловлено фундаментальными различиями в условиях проведения экспериментов. В системе ВДЭ массоперенос реагентов происходит в жидком электролите с ограниченной диффузией кислорода, тогда как в МЭБ транспорт обеспечивается через сложную поровую структуру газодиффузионных слоев и каталитического слоя. Критическими факторами являются различия в ионной проводимости — в ВДЭ используется жидкий электролит с высокой проводимостью, в то время как в МЭБ ионный транспорт осуществляется через иономер (например,

Nafion), распределение которого может ограничивать доступ протонов к активным центрам. Также существенную роль могут играть различные температурные режимы (комнатная температура для измерений на ВДЭ и условия работы при 60-80°C МЭБ), что влияет на кинетику реакции, адсорбционные свойства поверхности и особенности формирования трехфазной границы в каталитическом слое МЭБ со сложной архитектурой пор и распределением иономера. Эти фундаментальные различия в условиях массопереноса, ионного транспорта, тепловых режимах и составе реакционной среды объясняют, почему катализаторы с высокими характеристиками на ВДЭ часто демонстрируют более скромные результаты при испытаниях на катоде МЭБ. Тем не менее, метод ВДЭ остается незаменимым инструментом для изучения активности каталитического материала, исключая влияния транспортных ограничений устройства.

1.4 Подходы к получению и управлению микроструктурой Pt/C электрокатализаторов

Современные стратегии синтеза наноструктурированных Pt/C катализаторов можно классифицировать по принципу организации процесса формирования наночастиц. Выделяют два фундаментальных подхода: «снизу-вверх» (bottom-up) и «сверху-вниз» (top-down). Подход «сверху-вниз» основан на диспергировании объемного материала на наноразмерные фрагменты. Эта стратегия может реализоваться в процессах механического или ультразвукового измельчения, электрохимического диспергирования, магнетронного напыления [76-78]. Основными недостатками таких методов является невозможность точного управления размером и формой получаемых наночастиц. Чаще всего указанные способы приводят к образованию частиц с широким размерным распределением и средним размером наночастиц более 5 нм [77-78].

Подход «снизу-вверх» заключается в формировании наночастиц из отдельных атомов и молекул из прекурсоров металлов. К данному

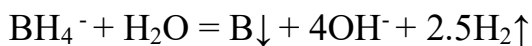
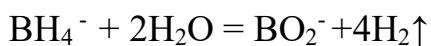
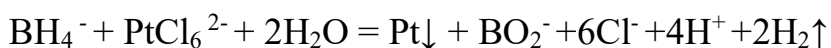
направлению относятся наиболее распространенные методы, такие как химическое осаждение из растворов [79, 80], электрохимический синтез [81, 82], карботермическое восстановление (метод пропитки) [83, 84].

Наибольшее распространение для получения высокодисперсных Pt/C электрокатализаторов получили методы жидкофазного синтеза [85, 86]. Их преимущество заключается в относительной простоте аппаратного оформления, широких возможностях управления процессом за счет варьирования многочисленных параметров (природа восстановителя, pH, температура, концентрация реагентов, состав атмосферы, давление), а также в способности обеспечивать высокую дисперсность получаемых НЧ.

Выбор конкретного метода получения диктуется целевыми характеристиками продукта и является предметом оптимизации. Далее рассмотрим наиболее распространенные методы восстановления, применяемые для получения Pt-содержащих катализаторов для ПОМТЭ.

Восстановление боргидридом натрия (NaBH₄)

Данный метод широко описан в литературе [87-92] благодаря использованию одного из наиболее сильных восстановителей. В процессе восстановления солей платины раствором NaBH₄ имеет место независимое протекания реакций:

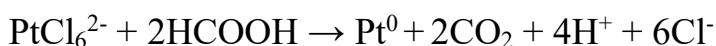


Побочные процессы приводят к осаждению бора на поверхности катализатора, что может негативно влиять на его каталитическую активность [88]. В ряде работ отмечено, что реализация этого способа возможна при различном значении pH реакционной смеси от 7 до 10 [89]. Несмотря на такие преимущества метода, как простоту и проведение при комнатной температуре, высокая скорость восстановления ионов металла затрудняет контроль над процессами нуклеации и роста НЧ, что обычно приводит к образованию частиц с широким размерным распределением, средним размером >4 нм и их

неравномерному распределению по носителю [87, 89]. Как следствие, значения площади электрохимически активной поверхности платины для таких материалов, как правило, не превышают 50 м²/г(Pt).

Восстановление муравьиной кислотой (НСООН)

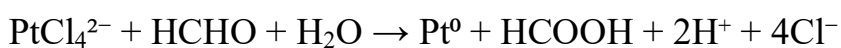
Процесс восстановления солей платины муравьиной кислотой протекает по реакции [93-96]:



Синтез чаще всего проводят при повышенной температуре (80–90°С) не менее 2 часов [93-95]. Однако, как показано в ряде опубликованных исследований, данный метод часто приводит к формированию наночастиц платины в широком диапазоне размеров (3–9 нм) с их неравномерным распределением на поверхности носителя [94, 95]. Крупный размер частиц обуславливает низкую ЭХАП, что ограничивает применение таких катализаторов в низкотемпературных топливных элементах.

Восстановление формальдегидом (НСНО)

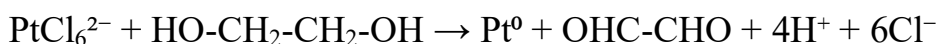
Данный способ предполагает двухстадийное восстановление Pt(IV) до Pt(0) через промежуточную стадию образования Pt(II) в щелочной среде [97-101]:



Проведение процесса в щелочной среде (рН ~12) и при повышенной температуре (~90 °С) в течение 2 и более часов смещает равновесие в сторону продуктов восстановления. Теоретически метод позволяет получать высокодисперсные катализаторы. Однако на практике наблюдается значительный разброс результатов: в ряде работ сообщается о получении частиц размером более 5 нм с низкой ЭХАП (<40 м²/г(Pt)), что, вероятно, связано с трудностями контроля кинетики на разных стадиях процесса [97, 100].

Полиольный метод (восстановление этиленгликолем)

В этом методе в качестве восстановителя, растворителя и стабилизирующего агента используется этиленгликоль (или глицерин). Такой способ является одним из наиболее популярных и эффективных для получения эффективных Pt/C катализаторов, который широко представлен в исследованиях [102-111]. Восстановление протекает при повышенных температурах 120–160 °С и чаще всего реализуется в автоклаве в течение 2-6 часов [103, 104]:



Химическая основа метода заключается в способности полиолов при повышенных температурах окисляться до альдегидов, которые и выступают непосредственными восстановителями ионов платины. Особенностью этого процесса является этап добавления щелочи, которая инициирует депротонирование полиолов с образованием гликолят-ионов, которые по некоторым данным выступают стабилизирующими агентами для растущих НЧ платины [103, 105]. Ключевыми преимуществами метода являются возможность тонкого управления размером и дисперсностью наночастиц за счет варьирования таких параметров, как рН среды, температуры, соотношение вода/этиленгликоль и времени синтеза [103-106]. Также часто этот способ синтеза реализуется в микроволновых реакторах [103, 104]. Считается, что именно полиольный синтез позволяет получать катализаторы с наивысшими значениями ЭХАП (часто >80 м²/г(Pt)) и малым средним размером частиц (2–3 нм).

При учете значений стандартных термодинамических потенциалов полуреакций в указанных методах получения наночастиц платины можно сделать ряд выводов о кинетике процесса восстановления [112]. Так самым быстрым процессом является восстановление боргидридом натрия за счет колоссальной разности потенциалов между полуреакциями восстановителя ($E^0 = -1.24$ В) и окислителя $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($E^0 = +0.74$ В) которая составляет примерно 1.98 В. Высокое значение разности потенциалов обуславливает высокую скорость реакции. Это подтверждается экспериментальными

данными, согласно которым реакция протекает практически мгновенно при комнатной температуре, что и приводит к плохому контролю над размером частиц и их агрегации [87, 89]. Более медленные процессы восстановления муравьиной кислотой, формальдегидом и этиленгликолем характеризуются разностью потенциалов полуреакций $\sim 0.68 - 0.74$ В. Эти реакции протекают значительно медленнее, что подтверждается необходимостью проведения синтеза при повышенных температурах $80-160^{\circ}\text{C}$ и в течение нескольких часов. Именно эта кинетическая затрудненность является ключевым преимуществом данных методов, так как она позволяет более тонко управлять процессами нуклеации и роста наночастиц, получая более мелкие НЧ и монодисперсные катализаторы.

Управление микроструктурой платиносодержащих катализаторов является ключевой задачей в материаловедении, поскольку их функциональные характеристики напрямую определяются размером, распределением и архитектурой металлических наночастиц. На процессы нуклеации и роста наночастиц при жидкофазном восстановлении предшественников платины влияют природа и концентрация прекурсора, восстановителя, температура, рН, состав растворителя, состав атмосферы и давление.

Ключевым инструментом направленного синтеза являются жидкофазные методы, в которых используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) в качестве стабилизаторов, которые селективно адсорбируются на поверхности растущих наночастиц, ингибируя их рост и предопределяя конечную морфологию НЧ [80, 104, 113]. Этот подход позволяет получать наночастицы с узким распределением по размеру и заданной формой — наноктаэдры, нанокубы, дендриты — что напрямую влияет на их каталитическую активность в реакции восстановления кислорода. Синтез в так называемых нанореакторах, например, в каплях эмульсии, также позволяет добиться узкого распределения наночастиц [114, 115]. Существенным ограничением методов с применением ПАВ, является

загрязнение поверхности катализатора, требующее дополнительных стадий очистки, таких как термообработка, которая зачастую приводит к нежелательному спеканию и агрегации наночастиц с соответствующим снижением электрохимически активной поверхности. Например, метод Бённемана предполагает термообработку при $\sim 300^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере для удаления остатков стабилизатора после синтеза, что может привести к спеканию и укрупнению наночастиц платины [113, 116].

В научных публикациях также встречаются и альтернативные подходы к жидкофазному синтезу Pt/C электрокатализаторов, основанные на принципах «зелёной химии», исключающие использование токсичных восстановителей и поверхностно-активных веществ. Традиционные подходы (полиольный синтез, восстановление боргидридом или формальдегидом) часто требуют последующих этапов отмывки или термической обработки для удаления органических соединений, блокирующих активные центры. Разработка «чистых» методов синтеза, обеспечивающих формирование наночастиц с контролируемой морфологией и незагрязнённой поверхностью, остаётся актуальной задачей. Так, Walsh и соавт. продемонстрировали возможность получения наночастиц платины восстановлением гексахлорплатиновой кислоты кристаллической целлюлозой, экстрагированной из хлопка методом гидролиза [117, 118]. В зависимости от реакционной среды процесс может протекать либо в водном растворе при 80°C , либо в двухфазной системе вода/сверхкритический CO_2 . Целлюлоза выполняет функции мягкого восстановителя и стабилизатора, что обеспечивает формирование металлических наночастиц с узким размерным распределением. Тем не менее полученные катализаторы отличаются низкими величинами ЭХАП, зачастую уступающие коммерческим аналогам [117, 118]. Стратегия получения Pt/C, основанная на синтезе в метаноле и этаноле в щелочной среде описана в ряде работ M. Arenz и соавт. Спирт выступает как растворитель и восстановитель, а стабилизация щелочной коллоидной системы обеспечивается за счёт нековалентных взаимодействий. Установлено, что катионы щелочных

металлов формируют «стабилизационную оболочку» вокруг гидроксильных групп на поверхности Pt, причём эффективность стабилизации коррелирует с энергией гидратации катиона в ряду $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+ \approx \text{Cs}^+$ [119-122]. Ещё один встречающийся подход к получению Pt/C с возможностью управления морфологическими характеристиками продукта является цитратный способ получения [79, 123, 124]. Введение NaNO_3 в систему $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{H}_2\text{PtCl}_6$ приводит к восстановлению NO_3^- до NO_2^- и образованию устойчивых нитроплатинатных комплексов, в частности $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$. Данные комплексы восстанавливаются значительно медленнее хлороплатинатов, что снижает скорость роста зародышей и способствует формированию ультрамелких (~2.0 нм) монодисперсных частиц на углеродных нанотрубках [123, 124]

Среди методов, не приводящих к загрязнению, можно отметить подход, продемонстрированный в работе [125], где облучение реакционной смеси УФ-излучением в процессе полиольного синтеза позволило контролировать размерное распределение получаемых наночастиц платины (1–5.8 нм) с высокой стабильностью.

Ранее нашим коллективом под руководством Гутермана В.Е. была предложена и подтверждена гипотеза о влиянии монооксида углерода на процессы нуклеации и роста частиц платины при химическом восстановлении H_2PtCl_6 формальдегидом [126-128]. Было установлено, что прочная адсорбция молекул CO на поверхности растущих кластеров платины ингибирует их рост, приводя к формированию наночастиц малого размера. В результате были синтезированы катализаторы Pt/C с исключительно узким распределением наночастиц по размеру и в пространстве, демонстрирующие высокие значения ЭХАП (140–150 $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$). Адсорбированные на поверхности платины и углерода молекулы CO легко десорбировались при мягкой термической обработке (80–100°C) и не оказывали влияния на электрохимические характеристики полученных материалов [126]. В ряде работ встречается применение CO в качестве агента, регулирующего форму НЧ [129, 130]. Согласно обзору Leong и соавт., монооксид углерода может выступать не

только как стабилизатор размера, но и как агент, направленно влияющий на экспонируемые кристаллографические грани наночастиц [129]. Сильное связывание CO с атомами Pt изменяет кинетику восстановления прекурсора и селективно пассивирует определённые грани растущего кристалла, что позволяет получать частицы заданной формы (например, кубы, октаэдры или дендритные структуры) в зависимости от условий синтеза и парциального давления CO. Higuchi и соавт. продемонстрировали, что барботирование CO через растворы H_2PtCl_6 в различных растворителях приводит к образованию стабильных анионных комплексов вида $[Pt_3(CO)_3(\mu-CO)_3]_2^{n-}$ ($n = 3-8$) [130]. Количество слоёв в комплексе (n) определяется диэлектрической проницаемостью растворителя и напрямую коррелирует с итоговым размером наночастиц Pt после их осаждения на углеродный носитель.

Таким образом методы жидкофазного химического синтеза предоставляют широкие возможности для управления микроструктурой Pt/C электрокатализаторов. Сравнительный анализ показывает, что полиольный метод с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля является наиболее предпочтительным для воспроизводимого получения высокодисперсных материалов с высокими значениями ЭХАП. Однако поиск и оптимизация новых, простых и масштабируемых методик, позволяющих точно контролировать процессы нуклеации и роста НЧ и получать катализаторы с заданной микроструктурой, остаются актуальной научно-практической задачей в области развития материалов для энергетики.

1.5 Получение и управление микроструктурой катализаторов, на основе платиносодержащих наночастиц для катода ПОМТЭ

Реакция электровосстановления кислорода, протекающая на катоде ПОМТЭ, характеризуется многостадийностью, образованием промежуточных продуктов и высоким перенапряжением, что требует применения катализаторов с высоким содержанием платины. Последние 20 лет активно

развивается направление, связанное с созданием биметаллических систем, демонстрирующих повышенную каталитическую активность в РВК по сравнению с монометаллическими Pt/C катализаторами [131]. Использование таких материалов позволяет не только снизить содержание драгоценного металла, но и существенно повысить эффективность работы катодного катализатора.

Повышение функциональных характеристик биметаллических катализаторов обусловлено несколькими эффектами. Во-первых, легирование платины другими металлами приводит к изменению межатомных расстояний в кристаллической решетке, что облегчает процесс адсорбции молекул кислорода и протекание последующих стадий РВК (геометрический эффект) [132]. Во-вторых, происходит изменение электронной структуры платины, в частности изменение энергии d-орбиталей, что способствует оптимизации энергии связывания с промежуточными продуктами реакции (электронный эффект) [133]. В-третьих, в процессе электрохимической активации часто наблюдается селективное растворение менее стабильного компонента, приводящее к формированию высокоразвитой поверхности более эффективной для протекания РВК [132]. Значительно число работ в этой области, сочетающих расчеты и экспериментальное подтверждение опубликованы коллективами Strasser, N. Hodnik и V. Stamenkovic [135-140].

Как было отмечено ранее, современные исследования в области биметаллических катализаторов охватывают различные типы архитектуры НЧ. На рисунке 1.5 (верхний ряд) схематично представлены различные типы архитектуры биметаллических НЧ [141]. Каждый из этих типов структур обладает уникальными свойствами, определяющими их каталитическое поведение. Например, известно, что катализаторы на основе НЧ со архитектурой «оболочка-ядро» позволяют максимально эффективно использовать платину, концентрируя ее в поверхностных слоях наночастиц, в то время как промотирующее влияние ядра из неблагородного металла может

существенно повышать каталитическую активность при наличии тонкой платиновой оболочки [141].

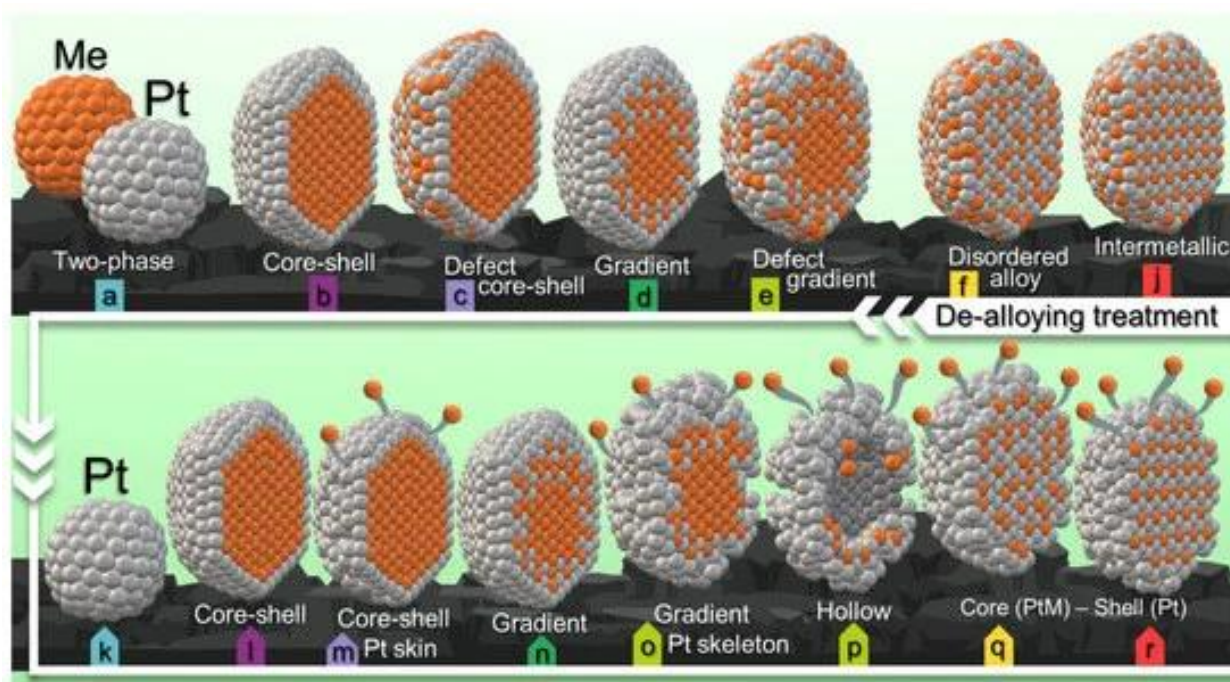


Рисунок 1.5 – Схема возможных переходов структур биметаллических НЧ под влиянием обработки в кислоте: а – двухфазные, б, м – ядро-оболочка, в – дефектное ядро – оболочка, г, н — градиент, (е) дефектный градиент, (f) разупорядоченный сплав, (j) интерметаллид, (k) фаза Pt, (m) ядро-оболочка с тонкой Pt оболочкой, (o) градиентный, (p) полый, (q, r) ядро(PtM)-оболочка(Pt) из упорядоченного PtM сплава (r) или неупорядоченного PtM сплава (q). Атомы платины отмечены серым цветом; атомы легирующего компонента отмечены оранжевым цветом. Верхний ряд представляет примеры структур биметаллических наночастиц в состоянии «как получено». В нижнем ряду представлены структуры биметаллических частиц после обработки для удаления легирующих примесей. Показан процесс растворения атомов легирующего компонента. Цвет фона букв соответствует одинаковой структуре до и после обработки [141]

Особый интерес представляют системы на основе платины и переходных d-металлов, таких как медь, никель и кобальт. Многочисленные исследования демонстрируют, что PtCu-, PtNi- и PtCo-катализаторы могут

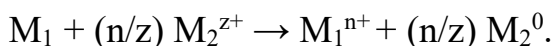
превосходить по активности Pt/C в различных электрохимических реакциях [45, 51, 143-126]. Однако практическому применению таких систем препятствует проблема селективного растворения менее благородного компонента в условиях эксплуатации, что может приводить к деградации катализатора и отравлению мембраны ПОМТЭ [141].

Получение биметаллических PtM/C, где M=Cu, Ni, Co и др. катализаторов в жидкой фазе представляет значительный интерес благодаря возможности контроля состава, структуры и морфологии наночастиц. В большинстве случаев для получения таких систем применяются те же восстановители, что и для синтеза монометаллических Pt/C катализаторов, включая боргидрид натрия, этиленгликоль и аскорбиновую кислоту. Однако синтез биметаллических систем требует более строгого контроля условий проведения процесса, особенно при работе с металлами, имеющими значительно различающиеся стандартные потенциалы восстановления.

Методом совместного восстановления в жидкой фазе получают катализаторы на основе НЧ со структурой «твердый раствор». Методы синтеза катализаторов на основе биметаллических наночастиц со сложной архитектурой НЧ, описанные в большинстве публикаций, являются многостадийными [51, 54, 145-150]. Они сложны для воспроизведения, требуют нагревания или облучения [51, 151, 152]. Важной особенностью получения PtM-катализаторов является частое использование инертной атмосферы (аргон, азот) для предотвращения окисления полученных наночастиц в составе которых имеется неблагородные металлы. Зачастую такие методы обеспечивают получение продукта в микроколичествах [143, 147]. В частности, лабораторный синтез Pt-Ni катализаторов с каркасными наночастицами, проявляющими исключительно высокую активность в реакции восстановления кислорода, был детально описан V.R. Stamenkovic и соавт. [154]. Однако, как отмечается в обзоре промышленных исследователей [21], катализаторы такого типа малоперспективны с точки зрения

коммерциализации вследствие проблем масштабирования и перехода от лабораторного синтеза к промышленному производству.

Другим часто используемым способом формирования платиновой оболочки является метод гальванического замещения (рис. 1.6). При контакте наночастицы d-металла M_1 ($M_1 = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Ni}, \text{Co}$) с ионами благородного металла M_2^{z+} ($\text{Au}^+, \text{Pt}^{2+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Pd}^{4+}$) протекает реакция [155, 156]:



Протекание данного процесса возможно при выполнении условия: $E_p(M_2^{z+}/M_2) \gg E_p(M_1^{n+}/M_1)$, где E_p – равновесные потенциалы соответствующих пар ион-металл [157]. В процессе гальванического замещения происходит частичное замещение атомов металла M_1 атомами платины. Данный метод позволяет получать наноструктуры как с двумерной [156, 158], так и с трехмерной архитектурой [157, 159]. В работах Подловченко и соавторов широко представлены возможности по получению катализаторов посредством гальванического замещения палладия или меди на платину с формированием тонкого поверхностного слоя Pt [155, 160]. Метод гальванического замещения позволяет достичь значительной экономии платины и реализовать промотирующее влияние ядра на электронные свойства оболочки, но проблема обеспечения долговременной стабильности таких катализаторов остается нерешенной.

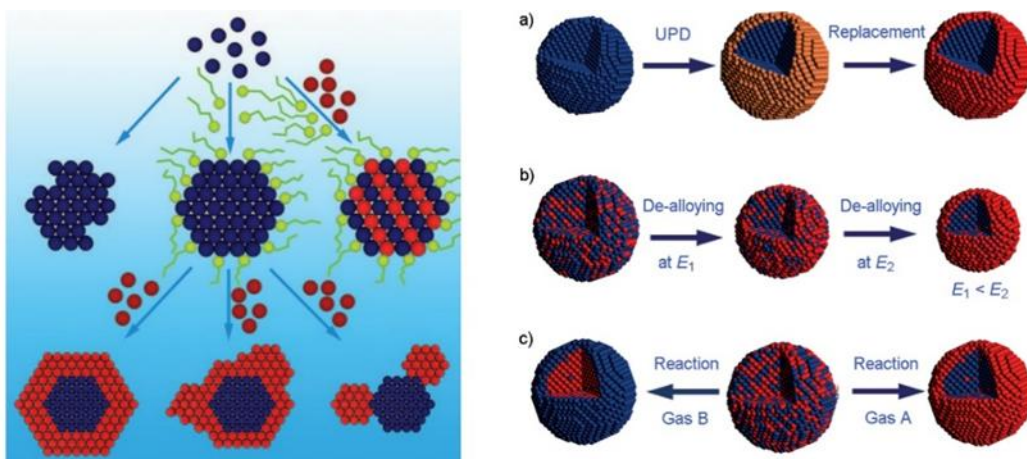


Рисунок 1.6 – Механизмы образования наночастиц со структурой «оболочка-ядро» в том числе с использованием метода гальванического замещения на одной из стадий процесса [161]

В связи с проблемой растворения легирующего компонента современные исследования направлены на разработку стратегий стабилизации биметаллических систем. Перспективным направлением является формирование интерметаллидов, а также применение дополнительных способов обработки: термообработки, кислотной и электрохимической обработки [141]. На рисунке 1.5 представлено схематичное изображение результата обработки биметаллических катализаторов с различной архитектурой наночастиц путем выдержки в кислотах [141]. Этот способ обработки является перспективным и легко масштабируемым для получения селективно-растворенных (de-alloyed) материалов. Важно отметить, что при кислотной обработке биметаллические НЧ могут претерпевать различные превращения в зависимости от их состава и строения (рис. 1.5). Так, отдельно распределенный компонент в виде оксида легирующего металла полностью растворяется при контакте с кислотой (рис. 1.5 а, к). В процессе кислотной обработки формируется платиновая оболочка, а структуру реорганизованных НЧ часто называют «вторичной core-shell системой» [141].

Работы коллектива N. Hodnik в области создания биметаллических катализаторов для РВК направлены на разработку методик синтеза PtCu наночастиц с контролируемой архитектурой в том числе за счет стадии кислотной или электрохимической постобработки катализаторов [138-140]. Так особое внимание в публикациях уделяется оптимизации толщины платиновой оболочки в НЧ с архитектурой типа «оболочка-ядро» – слишком тонкая оболочка не обеспечивает достаточной защиты ядра из неблагородного металла, в то время как слишком толстая снижает экономическую эффективность и может нивелировать промотирующий эффект ядра.

Таким образом, разработка биметаллических катализаторов с контролируемой архитектурой НЧ представляет собой многофакторную задачу, требующую оптимизации состава, архитектуры НЧ и методов синтеза для достижения оптимального баланса между активностью, стабильностью и стоимостью продукта.

1.6 Носители для электрокатализаторов

Для повышения эффективности использования МПГ в электрокатализаторах, увеличения их удельной поверхности и каталитической активности наночастицы металлов наносят на высокоразвитые носители.

Углеродные носители остаются наиболее распространенным выбором в качестве подложки для Pt-содержащих электрокатализаторов благодаря оптимальному сочетанию функциональных свойств и доступности. К данной категории относятся сажа (аморфный углерод), графитизированная сажа, углеродные волокна, углеродные нанотрубки (одностенные и многостенные) и графен. Наиболее часто используемые марки сажи Vulcan XC-72, Vulcan XC-72R, Ketjenblack EC-600JD и Ketjenblack EC-300J [23, 162] (рис. 1.7). Углеродные материалы используемые в качестве подложки для электрокатализаторов характеризуются высокой электронной проводимостью (10–100 См/см для сажи), развитой удельной поверхностью (200–1300 м²/г в зависимости от марки), оптимальной пористой структурой с сочетанием микро- и мезопор, а также способностью обеспечивать равномерное распределение металлических наночастиц. Однако существенным ограничением их применения является подверженность электрохимическому окислению при потенциалах выше 0.9 В (отн. ОВЭ), что ограничивает долговременную стабильность катализаторов в условиях работы катода ПОМТЭ.

Неуглеродные носители, включающие оксиды титана и олова, карбиды вольфрама и молибдена, а также оксиды церия и ниобия, предлагают альтернативное решение с повышенной коррозионной стабильностью [163–166]. Эти материалы демонстрируют исключительную устойчивость в агрессивных электрокаталитических условиях, особенно при высоких потенциалах, характерных для работы катода ПОМТЭ. Однако такие материалы обладают более низкой электронной проводимостью по сравнению с сажей и могут иметь ограниченную площадь поверхности, что негативно влияет на распределение металлических наночастиц [164, 166].

Дополнительным особенностью является сложность достижения оптимального баланса гидрофобности/гидрофильности поверхности.

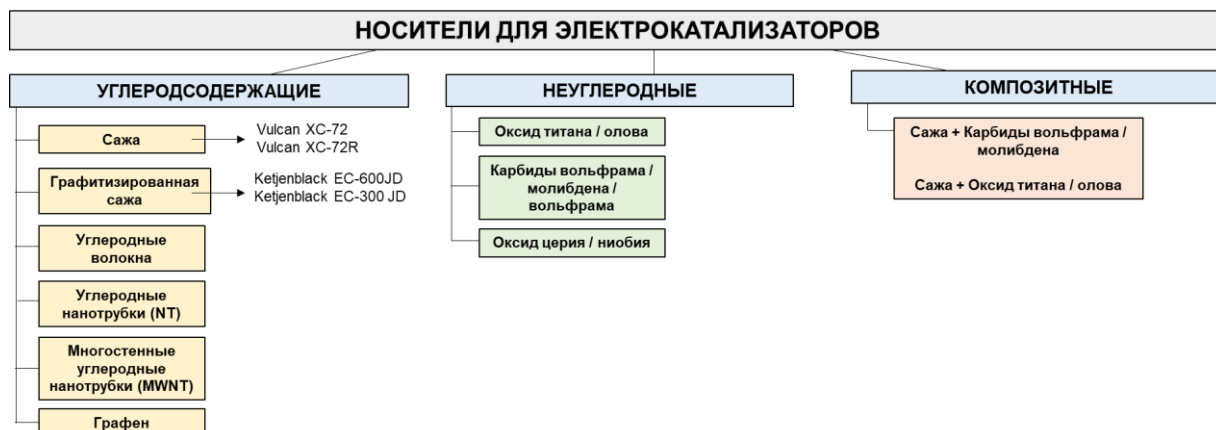


Рисунок 1.7 – Схематичное представление типов носителей для электрокатализаторов

Композитные носители сочетают преимущества углеродных и неуглеродных материалов. В исследованиях широко представлены результаты использования композитов сажи с оксидами титана или олова, которые объединяют высокую электронную проводимость углеродного компонента с коррозионной устойчивостью оксидной фазы [162, 164]. Оптимальное соотношение компонентов (обычно 40-70 масс.% оксида) позволяет достичь баланса между проводимостью и стабильностью. Введение оксидной фазы не только повышает стабильность, но и создает дополнительные центры закрепления наночастиц за счет усиления металл-носитель взаимодействия [162, 164].

При гетерофазном синтезе катализаторов, т.е. при формировании НЧ в присутствии углеродного носителя в реакционной системе, карбоксильные, хиноновые и лактонные функциональные группы на поверхности подложки могут способствовать адсорбции катионов металла, что повышает равномерность распределения будущих НЧ на носителе [167]. Кислородсодержащие функциональные группы повышают гидрофильность носителя, что делает поверхность углерода более доступной для водных растворов прекурсоров. Однако гидрофобные углеродные носители лучше

отводят воду в ходе работы ПОМТЭ, что уменьшает скорость деградации каталитического слоя [168]. Поэтому для углеродных носителей гидрофильность/гидрофобность поверхности должна быть оптимальной.

С целью увеличения количества функциональных групп на поверхности углерода производят его модифицирование. Активацию проводят с помощью термической и химической обработки. Термическую обработку как правило проводят в инертной атмосфере при температуре 400–1000 °С [169, 170]. Такая обработка позволяет не только активировать поверхность, но и удалить примеси (например, серосодержащие). Химическое модифицирование сажи осуществляется кислотами (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl), основаниями (NaOH , KOH), перекисью водорода, кислородом, озоном, гипохлоритами [169]. Так, по данным исследования Jaramillo и со. [171] на поверхности углерода обнаружено различное количество кислородных функциональных групп в зависимости от используемых окислителей: $\text{HNO}_3 > \text{O}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_2$ (воздух).

Повысить стабильность носителя исследователи также пытаются путем допирования углерода различными р-элементами: N [171], S [173], P [174]. Наибольшее распространение применительно к катодным материалам для ПОМТЭ получили исследования по допированию углерода атомами азота [175-178]. Азот может присутствовать в различных формах: пиридиновый, пиррольный и графитовый, встроенный в графеновый слой [175-178]. В различных исследованиях доказано, что азотсодержащие группы на поверхности носителя способны улучшать равномерность распределения наночастиц платины и ее сплавов по поверхности подложки за счет координирующего действия в ходе гетерофазного синтеза [176, 179]. Считается, что азотсодержащие носители не только повышают стабильность наночастиц, но и способствуют ускорению РВК за счет создания дополнительных активных центров на границе раздела металл-носитель и изменения электронной структуры платины [175-178].

1.7 Процессы, приводящие к деградации электрокатализаторов на катоде ПОМТЭ

Изменение свойств электрокатализатора в процессе эксплуатации ПОМТЭ, то есть его способность к сохранению высоких функциональных характеристик, называется стабильностью. Снижение значений функциональных характеристик, в свою очередь, связывают с деградацией материала. Для оценки стабильности чаще всего анализируют исходные и конечные после ресурсных испытаний величины ЭХАП, масс- и удельной активности или фиксируют снижение показателей в процессе испытаний [180, 181].

В публикациях широко обсуждается вопрос о природе явлений, приводящих к снижению активности катализаторов, а, следовательно, и всего ПОМТЭ [182-185]. Выделяют четыре основных механизма деградации Pt-содержащих катализаторов в условиях работы ПОМТЭ (рис. 1.8):

1) миграция НЧ по поверхности носителя с последующей агломерацией, приводящей к увеличению среднего размера НЧ и снижению числа частиц;

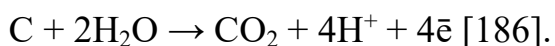
2) процесс растворения атомов с поверхности НЧ с возможностью дальнейшего их переосаждения. Процесс переосаждения может быть направленным, при котором более мелкие НЧ постепенно уменьшаются в размере, а более крупные увеличиваются;

3) полный отрыв НЧ с потерей электронного контакта с подложкой;

4) окисление углеродного носителя происходящее преимущественно вблизи границы раздела платина/углерод, согласно механизму [186]:



Суммарное уравнение реакции:



Все описанные процессы взаимосвязаны, а доминирующий механизм будет связан с особенностями микроструктуры электрокатализатора.

Известно, что стабильность Pt/C электрокатализаторов тем больше, чем больше средний размер наночастиц и массовая доля платины в катализаторе [186, 187]. В процессе работы ПОМТЭ, электрокатализатор содержащий крупные НЧ в меньшей степени подвержен деградации за счет практически полного отсутствия процессов, связанных с перемещением НЧ по поверхности подложки, агрегации и растворения мелких наночастиц платины за счет их прочного закрепления на углеродном носителе и большей термодинамической стабильности крупных частиц. Однако, такие материалы характеризуются и малой электрохимически активной площадью [186, 187].

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 [189].

В большом числе исследований выделяется особая роль носителя в процессах деградации катализатора в ресурсных испытаниях [169, 170, 181, 182]. Так процесс окисления носителя является первичным, следствием которого является как полная потеря контакта части наночастиц с подложкой, так и облегчение их перемещения по поверхности с последующей агломерацией (рис. 1.8) [182, 189]. Так в работе [190] показано, что отрыв частиц в большей степени происходит при потенциалах выше 1.0 В, что напрямую связано с активным процессом окисления углеродного носителя в этих условиях.

При этом агломерация НЧ может происходить не только в результате миграции НЧ по поверхности, но также в результате «усадки» носителя (потеря объема) в связи с его окислением [192]. Часто наблюдается агломерация с образованием перешейка между НЧ, называемое в исследованиях как «necking» [190]. Работы по модифицированию подложки с целью повышения стабильности каталитической системы, являются актуальными и в первую очередь направлены на легирование углеродной

матрицы гетероатомами, такими как азот, фосфор и получение композитных носителей [172-178].



Рисунок 1.8 – Схематическое представление механизмов деградации частиц платины на углеродном носителе в топливных элементах [191]

Критическим фактором, определяющим устойчивость катализатора, является его микроструктура, но не только размер наночастиц, но и наличие узкого размерного распределения и равномерность пространственного распределения НЧ на поверхности носителя [182, 191]. Равномерное распределение металлических частиц минимизирует локальные градиенты концентрации активных центров и предотвращает образование областей с повышенной плотностью частиц, склонных к агломерации. Узкое размерное распределение обеспечивает однородность термодинамических свойств наночастиц, уменьшая вероятность их переосаждения [190].

Переход на биметаллические наночастицы позволил снизить степень деградации получаемых электрокатализаторов [33, 186]. По-видимому,

неблагородный 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. В отличие от катализаторов на основе чистой платины, биметаллические катализаторы сталкиваются с дополнительной проблемой: растворение легирующего компонента, что усложняет понимание процессов деградации (рис. 1.8). В исследовании PtCo/C катализатора показано образование перешейки между частицами богатых d-металлом в процессе функционирования [193]. Равномерность распределения по размеру НЧ и поверхности носителя для биметаллических частиц достигается сложнее, чем для Pt/C, что также приводит к неравномерной деградации (рис. 1.8).

Изменение формы НЧ чаще всего происходит вследствие растворения и переосаждения атомов платины, а также может проявляться за счет реорганизации НЧ и «залечивания» дефектов после растворения легирующего компонента с поверхности биметаллических НЧ. Так же для биметаллических НЧ наблюдается эффект округления вдоль определенных граней [193].

Всем указанным механизмам деградации также подвержены и катализаторы на аноде ПОМТЭ, но эти процессы проявляются в меньшей степени. Чаще всего для анодных катализаторов выделяют в качестве основного механизма деградации – отравление поверхности платины, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений, являющихся «каталитическим ядом» для платины и присутствующих в виде примесей в водородном топливе или образующихся в процессе работы метанольного ПОМТЭ (сера, монооксид углерода и др.).

Проведенный анализ современных исследований в области деградации электрокатализаторов для катода ПОМТЭ позволяет сделать следующие выводы:

- *стабильность всех каталитических систем определяется сочетанием различных механизмов деградации, включая растворение и перераспределение платины, окисление углеродного носителя, агломерацию наночастиц и селективное растворение компонентов биметаллических систем;*
- *критическим фактором, определяющим устойчивость катализатора, является размерное и пространственное распределение НЧ;*
- *актуальные исследования по повышению устойчивости каталитических систем в процессе функционирования направлены на легирование платины другими металлами, а также на модифицирование носителя.*

1.8 Методы оценки деградации электрокатализаторов для катода ПОМТЭ

Поскольку испытание катализаторов в мембранно-электродных блоках топливных элементов – процедура длительная и дорогостоящая, актуальной задачей является выбор адекватной лабораторной экспресс-методики оценки стабильности платиносодержащих электрокатализаторов. Такая методика должна принимать во внимание реальные условия эксплуатации ПОМТЭ, хотя воспроизвести такие условия в лабораторной электрохимической ячейке практически невозможно.

Тем не менее, наиболее распространенным тестом на стабильность является ускоренное стресс-тестирование, заключающееся в многократном повторении развертки потенциала, с периодическим измерением электрохимически активной поверхности катализатора или активности в РВК (табл. 1.2) [187, 194, 195]. Важную роль в таком испытании играют диапазон и скорость развертки потенциалов при циклировании, химический состав и чистота электролита, атмосфера (инертный газ или воздух), а также общее количество циклов тестирования [187, 194, 195].

Авторы большинства публикаций, применяющие тестирование в трех-электродной ячейке для оценки стабильности электрокатализаторов, выделяют несколько протоколов электрохимического циклирования. Так при длительном циклировании в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В (отн. ОВЭ) проводят исследование стабильности наночастиц платины или ее сплава, поскольку в деградацию катализатора в данных условиях наибольший вклад вносят процессы, связанные с отрывом/пересаживанием/растворением НЧ платины и легирующего компонента [186, 187, 194, 195].

При необходимости исследования процесса деградации катализатора, связанного с окислением углеродного носителя, циклирование проводят в области потенциалов 0.6–1.4 или 1.0–1.5 В (отн. ОВЭ) [162, 187].

Таблица 1.2. Наиболее часто встречающиеся в научных исследованиях протоколы стресс-тестирования на ВДЭ

№	Диапазон потенциалов, В(ОВЭ) и скорость развертки мВ/с	Число циклов	Электролит	Атмосфера (газ, которым барботируют трехэлектродную ячейку)	Температура	Длительность тестирования, часы	Режим проведения тестирования	Источник
1	0 - 1.2 50	2 000	0.1 М НСlO ₄	N ₂	25°C	13.3	Циклирование	[181]
2	0.05 - 1.0 500	20 000	0.1 М НСlO ₄	N ₂	25°C	10.6	Циклирование	[197]
3	0.4 - 1.0 3	10 000	0.1 М НСlO ₄	O ₂	25°C	16.7	Импульсный режим	[198]
4	0.4 – 1.05 10	30 000	0.1 М НСlO ₄	Ar	25°C	167	Импульсный режим	[199]
5	0.6 - 0.95 500	10 000	0.1 М НСlO ₄	N ₂	25°C	2	Циклирование	[200]
6	0.6 – 1.0 50	30 000	0.1 М НСlO ₄	Ar	25°C	133	Циклирование	[199]

Продолжение таблицы 1.2

7	0.6 - 1.0 3	5 000	0.1 М HClO ₄	N ₂	60°C	8.3	Импульс ный режим	[201]
8	0.6 - 1.0 3	30 000	0.1 М HClO ₄	N ₂	65°C	50	Импульс ный режим	[202]
9	0.6 – 1.0 100	10 000	0.1 М HClO ₄	O ₂	25°C	11.1	Циклир ование	[203]
10	0.6 – 1.0 100	10 000	0.1 М HClO ₄	O ₂ , вращение ВДЭ 400 об/мин	60°C	11.1	Циклир ование	[204]
11	0.6 – 1.0 100	30 000	0.1 М HClO ₄	Ar	25°C	67	Циклир ование	[199]
12	0.6 – 1.0 100	100 000	0.1 М HClO ₄	Ar	25°C	111	Циклир ование	[205]
13	0.6 – 1.0 500	10 000	0.1 М H ₂ SO ₄	Ar	25°C	6	Циклир ование	[197]
14	0.6 – 1.3 100	10 000	0.1 М HClO ₄	Ar	25°C	19.4	Циклир ование	[206]
15	0.6 - 1.2 50	4 000	0.1 М HClO ₄	N ₂	25°C	13.3	Циклир ование	[181]
16	0.6 - 1.2 100	5 000	0.1 М HClO ₄	Ar	25°C	8.3	Циклир ование	[207]
17	1.0 - 1.5 500	10 000	0.1 М HClO ₄	N ₂	60°C	2.8	Циклир ование	[204]
18	1.0 - 1.5 500	10 000	0.1 М H ₂ SO ₄	N ₂	25°C	6	Циклир ование	[197]
19	1.0 – 1.6 100	30 000	0.1 М HClO ₄	Ar	25°C	100	Циклир ование	[199]

В исследованиях последних лет описано значительное число различающихся протоколов ускоренного стресс-тестирования, позволяющих в экспресс-условиях оценить стабильность полученных материалов с использованием вращающегося дискового электрода (табл. 1.2) [196]. За последние годы было предложено несколько методических подходов, направленных на приближение лабораторных испытаний к реальным условиям работы мембранно-электродных блоков (табл. 1.2).

На основании опубликованных работ можно сделать вывод, что чаще всего ученые из различных стран используют протоколы ускоренного стресс-тестирования, рекомендованные Департаментом энергетики США (DOE) для исследований на вращающемся дисковом электроде (табл. 1.2). Эти стандартизированные методики включают различные режимы тестирования, направленные как на оценку деградации каталитического слоя в целом, так и на изучение устойчивости углеродного носителя отдельно. В общем виде протоколы тестирования катализаторов для катода ПОМТЭ можно разделить на два вида: многократное циклирование потенциала в потенциодинамическом режиме и импульсном режиме, называемым «старт-стоп». Первый режим моделирует стационарную работу топливного элемента, тогда как второй приближен к условиям частых включений и выключений устройства. Количество циклов в различных протоколах варьируется от 10 000 до 100 000, при этом многие исследователи используют уменьшенное число циклов (до 10 000) для оптимизации времени экспериментов при сохранении репрезентативности результатов (табл. 1.2).

В подавляющем большинстве исследований испытания проводят в электролитах на основе 0.1 М HClO_4 в атмосфере инертного газа (Ar или N_2). Растворы серной кислоты используется редко в длительных испытаниях платиносодержащих катализаторов из-за возможной специфической адсорбции сульфат-анионов на поверхности платины [208].

Особый интерес представляет недавно разработанный протокол исследовательской группы Toyota под руководством Т. Nagai,

предусматривающий проведение тестирования в атмосфере кислорода в режиме «старт-стоп». По мнению авторов данный подход позволяет более адекватно моделировать условия работы катализатора на катоде ПОМТЭ в условиях включения и выключения устройства [198].

Как уже было отмечено ранее, оценка стабильности (или деградации) электрокатализатора ведется по результатам сравнения его исходных и конечных электрохимических характеристик. Но такой подход не позволяет понять, что именно происходит с микроструктурой материала. Исследование морфологии материала после тестирования является необходимым для понимания причины и механизма деградации различных катализаторов. В ряде работ используются дополнительные способы оценки деградации путем исследования образца после тестирования, счищенного с ВДЭ такими методами как РФА, ПЭМ, СЭМ, атомно-абсорбционная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой и другие [202, 209-211].

Использование метода просвечивающей электронной микроскопии локальных участков (IL-ТЕМ) в сочетании с электрохимическим тестированием катализаторов дает возможность анализа структурных изменений каталитических материалов, позволяя проводить сравнительные исследования одних и тех же участков катализатора до и после проведения испытаний. Традиционные методы характеристики, включая стандартную электронную микроскопию, предоставляют лишь разрозненные данные о состоянии катализатора в различные моменты времени, в то время как IL-ТЕМ дает возможность отследить эволюцию отдельных наночастиц (рис. 1.9). Метод позволяет не только визуализировать эти процессы, но и устанавливать количественные корреляции между электрохимическими показателями стабильности и конкретными структурными изменениями на наноуровне.

Одной из первых работ с применением IL-ТЕМ для Pt/C катализаторов для РВК является исследование, опубликованное группой Maunhofer в 2008 году [212, 213]. Применение этого подхода для катализаторов на основе биметаллических наночастиц и модифицированных носителей встречается в

единичных работах [189, 214]. Тем не менее применение IL-ТЕМ в сочетании с электрохимическими испытаниями позволяет выявить ключевые процессы деградации, приводящие к снижению функциональных характеристик катализаторов.

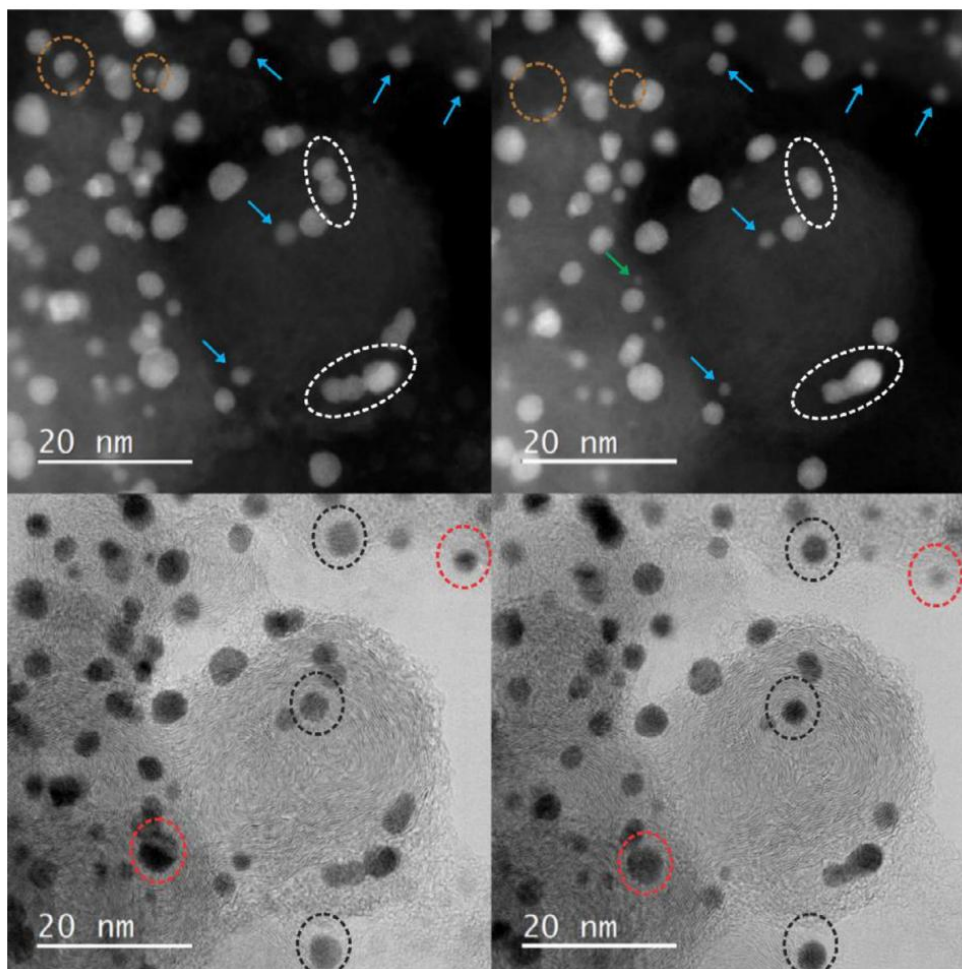


Рисунок 1.9 – Просвечивающая электронная микроскопия с идентификацией локальных участков: изображения в режимах кольцевой темнопольной и светлопольной визуализации одного и того же участка образца до (слева) и после (справа) электрохимических испытаний, демонстрирующие изменения в PtCo наночастицах: коалесценция (обозначена белым пунктиром), уменьшение размера и изменение формы (синие стрелки), отрыв частиц (зеленая стрелка, оранжевые пунктирные окружности), уменьшение размера и перераспределение Pt (красная пунктирная окружность на светлопольных изображениях), вращение и перераспределение Pt (черная пунктирная окружность) [214]

При выборе протоколов проведения тестирования в рамках диссертационного исследования применялись наиболее широко используемые, такие как циклирование в нескольких диапазонах потенциалов, а также недавний протокол, предложенный T. Nagai и соавторами. Методы оценки состава и исследования микроструктуры, в том числе ИЛ-ТЕМ, также были выбраны для установления прямых корреляций между электрохимическими показателями стабильности и структурной эволюцией одних и тех же наночастиц в процессе ускоренного стресс-тестирования.

1.9 Перспективы коммерциализации различных типов катализаторов для ПОМТЭ

Коммерциализация технологий ПОМТЭ напрямую зависит от доступности и стоимости электрокатализаторов, на долю которых приходится значительная часть стоимости мембранно-электродного блока. На сегодняшний день в качестве основных производителей электрокатализаторов для ПОМТЭ во всем мире рассматриваются следующие компании: Johnson Matthey (Великобритания), Umicore (Бельгия), TANAKA (Япония), Pajarito Powder (США), Heraeus (Германия), Premetek (США), De Nora (Япония, Италия), Aladdin Chemical Reagent Company (Китай). Годовой объем производства электрокатализаторов оценивается в диапазоне 7–25 тонн, при этом прогнозируется рост до 90 тонн в год за счет расширения сегмента грузового транспорта и стационарной энергетики в годовом отчете компании Umicore [215, 216]. На российском рынке коммерческим производителем электрокатализаторов для ПОМТЭ является компания ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» (г. Ростов-на-Дону) зарегистрированная в 2017 году Алексеенко А.А., Беленовым С.В. и Гутерманом В.Е.

В годовых отчетах и технологических дорожных картах ведущих производителей электрокатализаторов особое внимание уделяется проблеме повышения стабильности каталитических материалов. В отчете Johnson Matthey «PGM Market Report May 2024» подчеркивается, что увеличение

ресурса катализаторов в 2 раза позволяет пропорционально снизить загрузку платины в каталитическом слое без ущерба для производительности топливного элемента, что ведет к существенному снижению стоимости конечного продукта [216]. Компания Umicore в своем отчете указывает, что повышение стабильности катализаторов является ключевым направлением исследований, поскольку это позволяет уменьшить содержание драгоценного металла с текущих 0.3–0.4 мг/см² до целевых 0.1–0.2 мг/см² при сохранении срока службы не менее 8000 часов для применений в автомобилях [215].

Наглядная иллюстрация технологической готовности и перспектив коммерциализации различных типов катализаторов для ПОМТЭ была представлена в аналитическом отчете специалистов компании Ballard Power Systems (Канада) за 2020 год "Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for PEMFCs: An Industrial Perspective" (рис. 1.10) [21]. Данная диаграмма представляет особую ценность, поскольку отражает не только текущее состояние разработок, но и экспертные прогнозы ведущего производителя топливных элементов относительно сроков внедрения новых каталитических систем.

Временная шкала на диаграмме имеет качественный, а не количественный характер и предназначена для демонстрации относительной технологической зрелости различных типов катализаторов. Отсутствие конкретных временных рамок обусловлено тем, что коммерциализация новых каталитических материалов зависит от приоритетов научно-исследовательских программ и объема инвестиций в дальнейшие разработки [21, 216]. Согласно данной классификации, традиционные платиновые катализаторы (Pt/C) находятся на стадии серийного производства и широко применяются в коммерческих продуктах. Их производство измеряется тоннами, а технологические процессы хорошо отработаны и оптимизированы.

Катализаторы на основе биметаллических сплавов платины с другими металлами (Pt alloy/de-alloy), обозначенные на диаграмме зеленым цветом, находятся на стадии начального внедрения. Их коммерческие перспективы

значительно улучшились после заявлений компании Toyota об использовании платинокобальтовых катализаторов в автомобилях Mirai второго поколения [217]. Это свидетельствует о переходе от лабораторных исследований к пилотному производству и испытаниям в реальных условиях эксплуатации. Катализаторы типа «оболочка-ядро» (core-shell) в настоящее время находятся на стадии масштабирования и испытаний в мембранно-электродных блоках (рис. 1.10). Их внедрение в коммерческие продукты ожидается в среднесрочной перспективе после решения задач, связанных с обеспечением долговременной стабильности и воспроизводимости свойств.

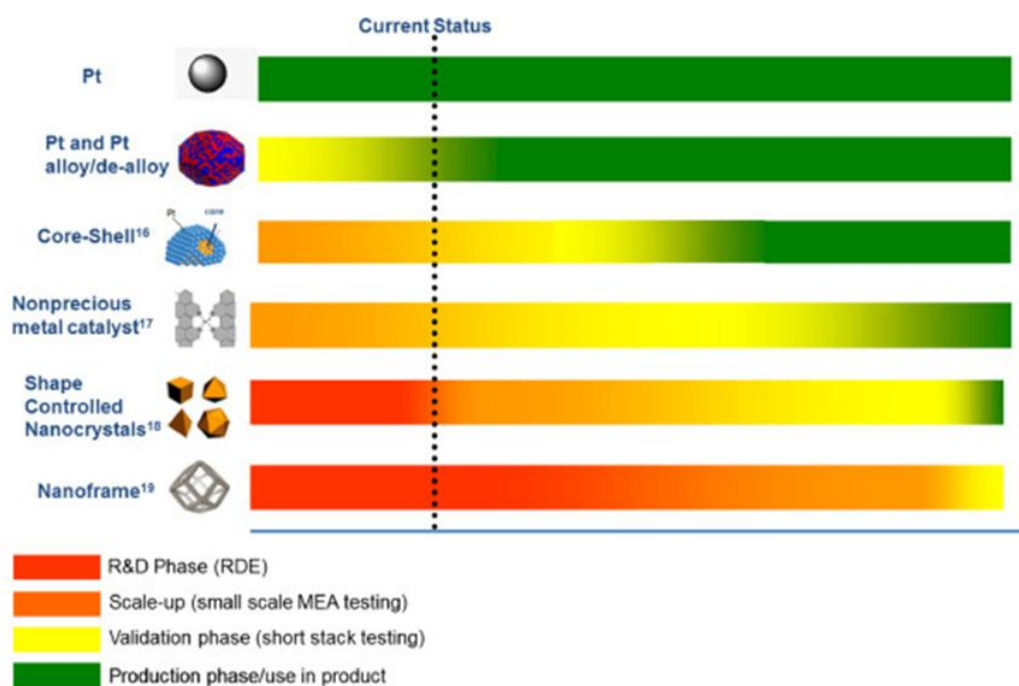


Рисунок 1.10 – Сроки разработки электрокатализаторов на основе Pt, «твердого раствора» на основе Pt/твердого раствора на основе Pt после селективного растворения легирующего компонента, на основе биметаллических НЧ со структурой ядро-оболочка, недрагоценных металлов, наночастиц с регулируемой формой и каркасных НЧ для РВК [21]

Наиболее сложные с точки зрения синтеза каталитические системы – включая катализаторы на основе неплатиновых металлов, наночастиц с контролируемой формой и каркасные структуры (nanoframe) — в настоящее время находятся преимущественно на стадии фундаментальных исследований

и лабораторных испытаний. Их коммерциализация в обозримом будущем представляется маловероятной из-за фундаментальных проблем масштабируемости методов синтеза и обеспечения необходимой стабильности в условиях длительной эксплуатации. Таким образом ключевыми барьерами коммерциализации остаются стоимость платины, ресурс и возможность масштабируемости технологии получения электрокатализатора.

Таким образом, наиболее перспективным направлением в среднесрочной перспективе является не отказ от платины, а повышение эффективности её использования. Это достигается за счет управления микроструктурой (размер, форма и распределение НЧ по размеру и поверхности подложки), создания биметаллических систем с контролируемым процессом растворения благородного металла, повышения стабильности каталитических материалов, оптимизации архитектуры каталитического слоя. Разработка воспроизводимых, масштабируемых методов синтеза таких материалов, обеспечивающих баланс между активностью, стабильностью и стоимостью, является актуальной научно-технической задачей, решению которой посвящена данная диссертация.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Материалы и реактивы

Для получения Pt/C и PtCu/C катализаторов использовали следующие реактивы и материалы:

- Гексагидрат платинохлористоводородной кислоты, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Аурат», Россия, массовая доля платины 37.6%, ТУ 2612-034-00205067-2003, Россия);
- Пентагидрат сульфата меди(II), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., НПП «Химикон», ГОСТ 4165-78, Россия);
- Гидроксид натрия, NaOH (ч.д.а., НПП «Химикон», ГОСТ 4328-77, Россия);
- Боргидрид натрия, NaBH_4 (95%, «Вектон», ТУ 1-92-162-90, Россия);
- Муравьиная кислота, HCOOH (х.ч., 85%, «Вектон», Россия);
- Формальдегид, HCHO (х.ч., НПП «Химикон», Россия);
- Этиленгликоль, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (высший сорт, 99.8%, Вектон, ГОСТ 19710-83, Россия);
- Хлорид натрия, NaCl (ч.д.а., НПП «Химикон», Россия);
- Изопропанол, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (о.с.ч., 99.8%, «Экос-1», ТУ 2632-181-44493179-2014, Россия);
- Азотная кислота, HNO_3 (х.ч., 65%, НПП «Химикон», ГОСТ 4461-77, Россия);
- Серная кислота, H_2SO_4 (х.ч., 94%, Сигма Тек, ГОСТ 4204-77, Россия);
- Оксид фосфора(V), P_2O_5 (х.ч., «Вектон», Россия);
- Универсальная индикаторная бумага («ЭКРОСХИМ», ТУ 2642-054-23050963-2008, Россия);
- Углеродный носитель Vulcan XC-72 (Cabot Corporation, CAS 1333-86-4, США);

- Ketjenblack EC-600JD (AkzoNobel, Нидерланды);
- Ketjenblack EC-300J (AkzoNobel, Нидерланды);
- N-допированный графеноподобный углеродный носитель (ООО Нанотехцентр, г. Тамбов);
- Вода бидистиллированная (электропроводность <5 мкСм/см, ГОСТ 58144-2018).

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

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате VersaSTAT3 (AMETEK Scientific Instruments, США), бипотенциостате Pine (Pine Research Instruments, США), SmartStat (ИП Астафьева Ю. А.) с использованием установок вращающегося дискового электрода (Pine Research Instruments, США). Рабочий электрод – вращающийся дисковый электрод с диаметром стеклоуглеродного диска – 5 мм. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку.

Для проведения электрохимических испытаний использовали следующие реактивы:

- Хлорная кислота, HClO₄ (х.ч., 60%, Вектон, ТУ 6-09-2878-84, Россия);
- Водный раствор полимера Nafion DE1021, 10% (DuPont, ИМП);
- Вода бидистиллированная (электропроводность <5 мкСм/см, ГОСТ 58144-2018).

Для приготовления суспензии каталитических чернил всех образцов использовали раствор Nafion® и изопропанол (о.с.ч.). Гомогенизацию чернил проводили в ультразвуковой бане «Сапфир».

В работе использовали следующие газы: аргон (99,99%), монооксид углерода (получали разложением муравьиной кислоты (х.ч.) в горячей концентрированной серной кислоте (х.ч.), кислород (получали с помощью кислородного концентратора «АРМЕД»), водород (99.999%, ГОСТ Р 55466-2013, получали с помощью водородного генератора («ЦветХром»), воздух очищенный (согласно ГОСТ Р ИСО 8573-1-2016).

В исследовании использовали различные коммерческие Pt/C электрокатализаторы в том числе импортные образцы сравнения:

- PM20, PM30, PM40, PM60 (20, 30, 40, 60% содержание Pt, ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», Россия);
- E-ТЕК 20 (E-ТЕК, 20 масс.%. Pt, De Nora, Италия);
- HiSPEC3000 (20 масс.%. Pt, Johnson Matthey, Великобритания);
- HiSPEC4000 (40 масс.%, Johnson Matthey, Великобритания).

Для проведения исследований образцов методами просвечивающей электронной микроскопии использовались следующие вспомогательные материалы:

- Медная сеточка, покрытая слоем аморфного углерода (Electron Microscopy Sciences, США);
- Золотая сеточка с нанесенными координатными метками (для П-ТЕМ) (EMCN, Китай).

Для тестирования катализаторов в составе МЭБ использовали следующие компоненты:

- Газодиффузионные слои Freudenberg H24C3 (Freudenberg Performance Materials, Германия);
- Газодиффузионные слои Sigracet 22BB (SGL Carbon SE, Германия);
- Мембрана Gore-Select M765.08 (W.L. Gore & Associates, Inc., США);
- Мембрана Nafion 212 (The Chemours Company FC, LLC, США);

- Эмульсия Nafion (10% масс. DE-1021) (The Chemours Company FC, LLC, США);
- Изолирующие прокладки из Teflon толщиной 150 мкм.

2.2 Способы получения Pt/C катализаторов

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

2.2.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида

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

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

2.2.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля

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

Далее смесь выдерживали при постоянном перемешивании при 80°C в течение 2 часов. После охлаждения смеси проводили отделение продукта фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образец сушили при температуре 80°C в течение 2 часов. Далее полученный образец обозначен, как ЭГ.

2.2.3 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя муравьиной кислоты

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

2.2.4 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия

Углеродный носитель массой 0.10–0.30 г помещали в смесь 25 мл ЭГ и 10 мл бидистиллированной воды, затем добавляли расчетное количество раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течении 1 минуты. После этого доводили рН раствора до 11 0.1 М раствором NaOH. Далее в течение 5 минут равномерно добавляли трехкратный избыток раствора NaBH_4 . Выдерживали при перемешивании 40 минут.

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

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

При изучении влияния состава атмосферы (CO, Ar) на характеристики платиноуглеродного материала, соответствующий газ (CO или Ar) продували через реакционную смесь на стадии добавления восстановителя и далее, в процессе синтеза. В качестве восстановительных агентов использовали формальдегид (соответствующие образцы Pt/C катализаторов обозначены как Φ_{CO} и Φ_{Ar}); этиленгликоль (ЭГ_{CO}); муравьиную кислоту (МК_{CO}).

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

2.3. Методики синтеза PtCu/C материалов

2.3.1 Синтез материалов с «градиентными» наночастицами

Получение образцов на основе платиномедных наночастиц, в которых концентрация платины растет от ядра к поверхности, осуществляли в 4 последовательные стадии (рис. 2.1). На первой стадии в углеродной суспензии, приготовленной в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, при $\text{pH}=9-10$ восстанавливали ионы Cu^{2+} , получая в результате суспензию Cu/C материала. На второй и третьей стадиях синтеза при $\text{pH}=9-10$ добавляли к суспензии рассчитанные количества смеси прекурсоров меди и платины, взятые в мольных соотношениях 1.5 : 1 (вторая стадия) и 1 : 2 (третья стадия), проводя их восстановление избытком раствора боргидрида натрия. На четвертой стадии в суспензию добавляли только раствор H_2PtCl_6 , который, для формирования на поверхности наночастиц слоя платины, восстанавливали избытком раствора боргидрида натрия. Полученный в итоге образец PtCu/C катализатора далее обозначен как AG4.

Параллельно проводили аналогичный синтез, в котором продукт выделяли на каждой стадии. Полученные при этом материалы обозначены, соответственно, AG1 (Cu/C, продукт первой стадии синтеза), AG2 и AG3. На каждой стадии после добавления порции восстановителя (боргидрида натрия) суспензию выдерживали при температуре 25°C при постоянном перемешивании в течение 30 минут, считая данное время достаточным для полного восстановления металлов. Полученные материалы отделяли фильтрованием, многократно промывали этиловым спиртом и бидистиллированной водой, затем высушивали над P₂O₅ в течение суток.

Наряду с катализатором AG4, архитектура биметаллических наночастиц которого схематически отображена на рисунке 2.1, совместным восстановлением прекурсоров меди и платины был получен PtCu/C катализатор близкого состава AA5, содержащий наночастицы с архитектурой «твердого раствора», как это описано в п. 2.3.2.

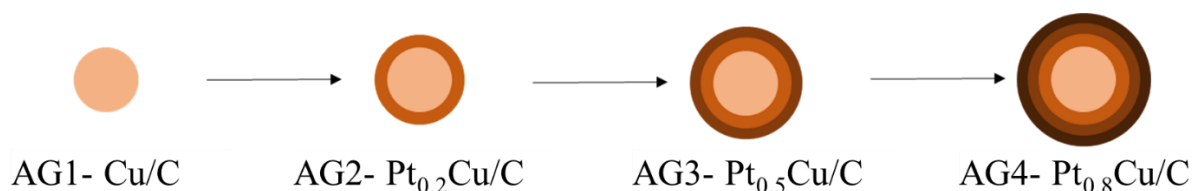


Рисунок 2.1 – Состав и схематическое изображение архитектуры PtCu наночастиц, формируемых на каждой из 4-х стадий последовательного синтеза «градиентного» PtCu/C катализатора (образцы AG1-AG4)

2.3.2 Синтез материалов на основе наночастиц со структурой «твердый раствор»

Образцы биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы PtCu с архитектурой «твердый раствор», получали посредством совместного восстановления меди и платины. Синтез проводили в углеродной суспензии на основе водно-органического раствора, содержащего CuSO₄ и H₂PtCl₆. Использовали в качестве восстановителя раствор боргидрида натрия, взятый в трехкратном избытке и добавляли его в суспензию при pH=9-10. Затем реакционную смесь выдерживали при температуре 23-25°C при постоянном

перемешивании в течение 30 минут. Полученные материалы отделяли фильтрованием, многократно промывали этиловым спиртом и бидистиллированной водой, затем высушивали над P_2O_5 в течение суток.

2.3.3 Проведение кислотной обработки биметаллических катализаторов

Отдельные, взвешенные порции исходного катализатора по 0.1 г помещали в 1 М растворы кислот объемом 150 мл. Процесс селективного растворения проводили в течение 3 часов при постоянной температуре 23 ± 2 °С (комнатная температура) и непрерывном перемешивании на магнитной мешалке для обеспечения равномерного контакта катализатора с кислотой и предотвращения образования градиентов концентрации. По истечении времени реакции полученные суспензии подвергали фильтрации для разделения твердой и жидкой фаз. Полученные твердые материалы тщательно промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения рН промывных вод ($pH \approx 6-7$), что свидетельствует о полном удалении следов кислот и растворимых продуктов реакции (например, сульфата или нитрата меди). Промытые образцы помещали в эксикатор с влагопоглощающим веществом — оксидом фосфора(V). Сушка проводилась в течение 24 часов при комнатной температуре для мягкого удаления адсорбированной влаги.

2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов

2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии

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

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

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

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 5%.

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

Соотношение металлов (Pt и Cu) в полученных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного на спектрометре РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Анализ проводили в режиме полного внешнего отражения при времени измерения 300 с. Аппаратный комплекс обеспечивает определение элементов от Al до U. Для обработки флуоресцентных спектров и расчета концентраций использовалось программное обеспечение UniveRS.

2.5 Методики изучения микроструктуры материалов методом порошковой дифрактометрии

Регистрацию рентгенограмм проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре ARL X`TRA с геометрией по Бреггу-Брентано (θ - θ), $CuK\alpha$ – излучение ($\lambda = 0.15405618$ нм). Измерения проводили при комнатной температуре. Образцы тщательно перемешивали и помещали в кювету глубиной 1.5 мм или на бесфоновую подложку. Съемку проводили в интервале углов 15-55 градусов с шагом 0.02 градуса и скоростью от 2 до 0.5 градусов в минуту, в зависимости от поставленной задачи. Средний размер кристаллитов металлической фазы рассчитывали по уравнению Шеррера для наиболее интенсивного пика (111) (рис. 2.2). Отметим, что к размерам кристаллитов, рассчитанным по полуширине пика (111) для PtCu/C материалов, следует относиться с осторожностью, поскольку этот пик фактически может представлять собой наложение отражений двух фаз на основе меди и платины, составляющих ядро и оболочку наночастиц.

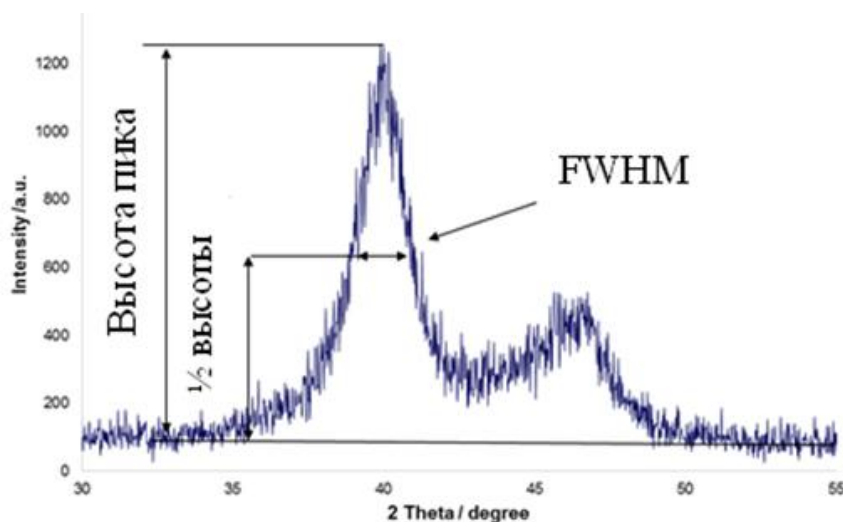


Рисунок 2.2 – Определение среднего размера наночастиц с помощью уравнения Шеррера

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

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

где d – межплоскостное расстояние (hkl), можно вывести формулу (2.3), в литературе известную как формулу Шеррера [218]:

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

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

Погрешность при расчете среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера – 10%.

2.6 Исследование морфологических особенностей и микроструктуры катализаторов методом просвечивающей электронной микроскопии

2.6.1 Исследование образцов в состоянии «как получено» методом ПЭМ

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

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

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

2.6.2 Проведение электронно-микроскопического исследования образцов после электрохимических испытаний

Для изучения изменений микроструктуры катализаторов, после электрохимических испытаний в трех электродной ячейке, образцы готовили

по следующей процедуре. Каталитический слой аккуратно счищали с торцевой поверхности стеклоуглеродного электрода-диска с помощью лезвия. Полученный порошок количественно переносили в центрифужную пробирку. Для приготовления стабильной суспензии к пробе добавляли 1 мл изопропанола и обрабатывали её в ультразвуковой ванне в течение 5 минут.

Полученные каталитические чернила наносили на сетку для электронной микроскопии, покрытую аморфным углеродом. Сетку высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 20 минут до полного испарения растворителя.

Просвечивающую электронную микроскопию и при необходимости EDX-анализ проводили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 2.6.1. Данный подход позволил провести сравнение микроструктуры одних и тех же катализаторов до и после электрохимических испытаний.

2.6.2 Проведение электронно-микроскопического исследования одного и того же локального участка образца (PL-TEM)

Для определения влияния режима активации и условий стресс-тестирования на структурные характеристики катализатора PtCu/C были проведены ПЭМ-измерения до и после электрохимических испытаний одних и тех же локальных областей. С этой целью каталитические черни наносили на золотую сеточку для микроскопии с нанесенными координатными метками (рис. 2.3 а, б). Далее оператор выбирал определенную помеченную область на сетке, например, под номером 2 (рис. 2.3 с), и проводил соответствующие измерения.

После этого катализатор на сетке подвергали электрохимической обработке. Для этого была собрана ячейка, показанная на рис. 2.3 h. Сетка фиксировалась в специальном тефлоновом держателе с платиновым покрытием.

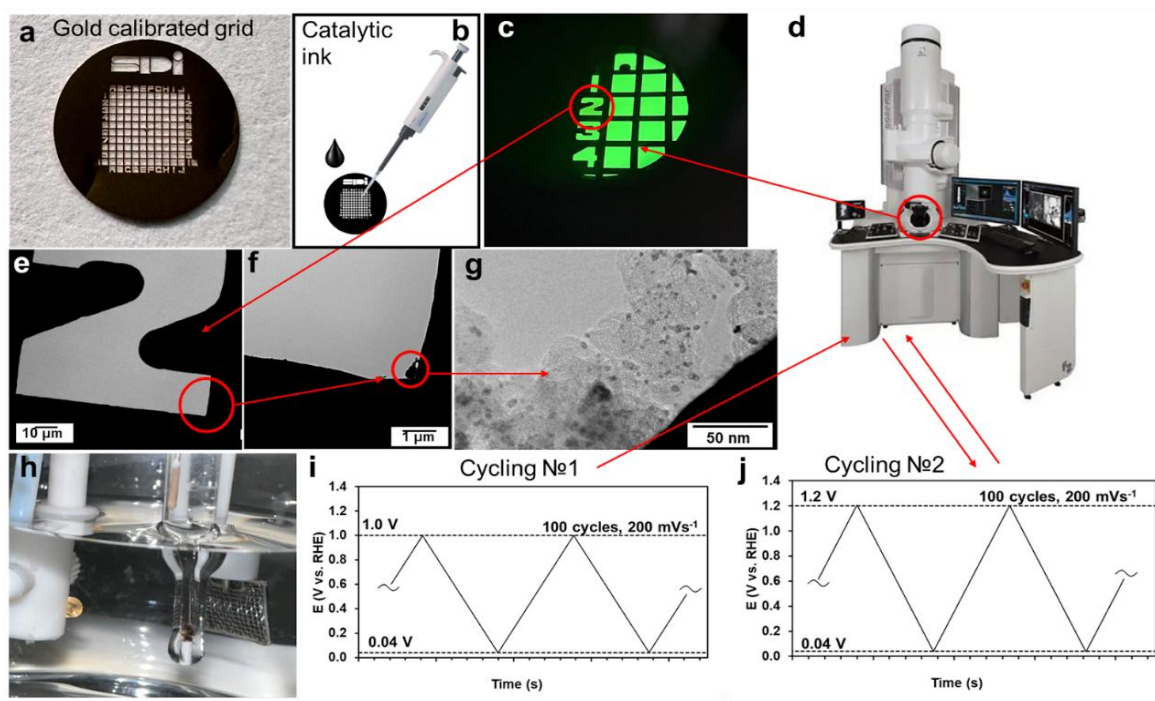


Рисунок 2.3 – Схематическое представление методологии IL-TEM для исследования катализаторов в исходном состоянии и после электрохимических измерений с использованием специальных маркированных сеток. (a) Нанесение каталитических чернил на структурированную золотую ПЭМ-сетку с помощью дозатора (a и b). Выбор секции сеточки на флуоресцентном экране (c) просвечивающего электронного микроскопа (d). Приближение выбранной секции в режиме ПЭМ (e-g). Сетка, закрепленная в электрохимической ячейке (h). Режимы вольтамперметрического циклирования (режимы активации), примененные к материалу, нанесенному на сетку (i, j) [219]

Сложность такого эксперимента заключалась в следующем:

1. Необходимо было использовать специальные золотые сеточки с нанесенными координатами, которые легко повредить. Это увеличивало вероятность того, что эксперимент придется повторять с начала.
2. Оператору изначально требовалось зафиксировать большое количество участков, чтобы хотя бы часть из них сохранилась после электрохимических измерений.

3. Требовалось использовать сеточки без какого-либо углеродного покрытия, поскольку его целостность нарушалась в ходе электрохимических измерений, что делало невозможным проведение исследований на тех же участках. Это, в свою очередь, создавало трудности при подготовке образца. Катализатор мог фиксироваться в непосредственной близости от сетки, как показано на изображениях в виде темной области в углу (рис. 2.3 f, g). Такая близость материала сетки к участку с катализатором затрудняла получение качественного EDX-сигнала.

2.7 Методики приготовления каталитических чернил и способы формирования каталитического слоя на вращающемся дисковом электроде

Воспроизводимость и точность измерения электрохимических характеристик, таких как ЭХАП и активность в РВК, в значительной степени зависят от морфологии и однородности тонкого каталитического слоя, нанесенного на ВДЭ. Ключевыми факторами, определяющими качество каталитического слоя, являются состав каталитических чернил и метод их сушки [220].

Состав чернил, включая тип и соотношение растворителей (вода/изопропанол/этанол) и содержание иономера (Nafion), критически влияет на дисперсность катализатора в суспензии и, как следствие, на доступность активных центров Pt в готовом слое. Оптимизация соотношения вода/изопропанол необходима для предотвращения агломерации частиц и достижения максимальной ЭХАП [220, 221]. Например, было показано, что для катализаторов на основе высокопористого углерода оптимальное содержание изопропанола составляет около 25-35% об. [221]. Соотношение иономер/углерод (I/C) также является критическим параметром. Иономер выполняет роль связующего агента и протонопроводящей фазы, но его избыток может блокировать поры носителя, ограничивая массоперенос кислорода, и экранировать активные центры Pt, снижая удельную активность

[220, 222]. Рекомендуемое значение I/C для Pt/C составляет примерно 0.5 [220].

Метод сушки нанесенной капли чернил на электрод напрямую определяет однородность распределения катализатора по поверхности электрода. Традиционный метод стационарной сушки на воздухе приводит к эффекту «кофейного кольца» — неоднородной морфологии, при которой частицы катализатора мигрируют к краям капли в процессе испарения растворителя [220, 223]. Такие неоднородные пленки создают ограничения массопереноса, искажая кинетические токи, рассчитанные по уравнению Коутецкого-Левича, и приводят к заниженным и плохо воспроизводимым значениям активности в РВК [220]. Для получения равномерного слоя был разработан метод ротационной сушки, при котором электрод с нанесенными чернилами вращается со скоростью ~ 700 об/мин [220, 223]. Вращение создает направленный поток воздуха от центра к периферии, что способствует равномерному испарению растворителя и формированию однородной, плотной пленки без «кофейного кольца». Использование этого метода позволяет значительно повысить воспроизводимость и абсолютные значения измеряемой активности [220].

За время выполнения диссертационной работы применяемые методики приготовления и сушки чернил претерпевали изменения, связанные с внедрением лучших мировых практик, что повлияло на качество исследований и повысило воспроизводимость данных. Это привело к тому, что при проведении исследований одних и тех же типов катализаторов в разные периоды времени, могли быть использованы несколько отличающиеся протоколы (состав чернил, метод сушки), что необходимо учитывать при сравнительном анализе их электрохимических характеристик. Таким образом, строгий контроль за составом чернил и методом формирования пленки является обязательным условием получения достоверных и сопоставимых данных при лабораторной экспресс-оценке характеристик катализаторов с помощью методики ВДЭ.

2.7.1 Методики подготовки электродов для электрохимических измерений, на основе Pt/C полученных с использованием различных восстановителей; катализаторов серии РМ; PtCu/C полученных градиентным способом

Для получения суспензии металл-углеродных катализаторов (каталитических «чернил») к 0.0060 г каждого образца добавляли 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Далее суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 минут. При непрерывном перемешивании с помощью микродозатора отбирали аликвоту «чернил» объемом 6 мкл и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного диска площадью 0.196 см², регистрируя точный вес капли. Для закрепления катализатора поверх слоя, остающегося на электроде после высыхания капли, наносили 7 мкл 0.05% эмульсии Nafion®, после чего электрод высушивали на воздухе в течение 15 минут.

2.7.2 Методики подготовки электродов для электрохимических измерений, на основе катализаторов серии РМ для испытаний на стабильность; PtCu/C катализаторов, подвергнутых кислотной обработке

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 1800 мкл изопропилового спирта, 100 мкл деонизированной воды и 100 мкл 1%-ной водной эмульсии полимера Nafion®. Затем суспензию диспергировали ультразвуком в течение 30 мин при контроле температуры не выше 15°C. Перед нанесением суспензии стеклоуглеродный торец вращающегося дискового электрода полировали, затем промывали в изопропиловом спирте (рис. 2.4 а).

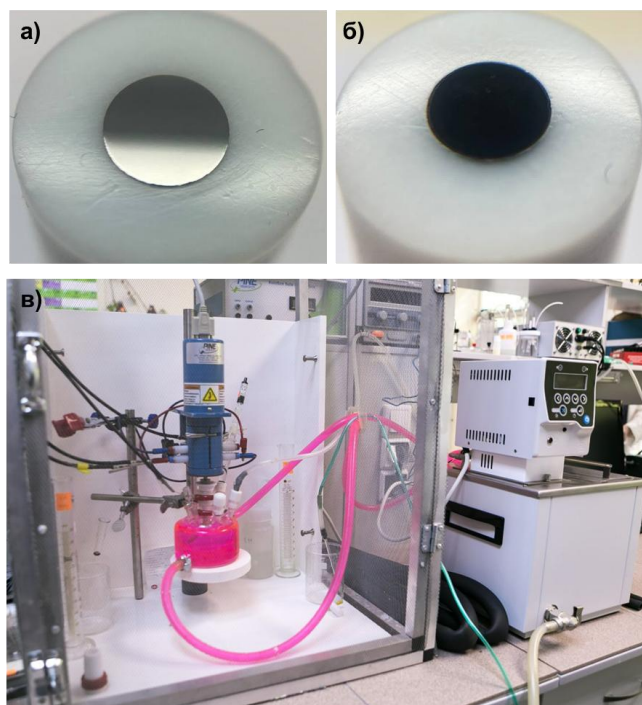


Рисунок 2.4 – Вращающийся дисковый электрод (а). Нанесенный каталитический слой на торец ВДЭ (б). Трехэлектродная электрохимическая ячейка в процессе измерений. Во внешнем контуре ячейки циркулирует теплоноситель (розовая жидкость) для поддержания температуры ячейки 25°C в процессе длительных измерений (в)

Аликвоту «чернил» объемом 8 мкл отбирали с помощью микродозатора при непрерывном перемешивании и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного электрода площадью 0.196 см², после высушивали каталитический слой на воздухе в течение 15 мин при вращении 700 об/мин. Таким образом, исследуемый электрод представлял собой равномерный пористый слой катализатора, закрепленный на торце вращающегося дискового электрода (рис. 2.4 б).

2.8 Электрохимические методы исследований

Для проведение электрохимических исследований, полученных образцов использовались бипотенциостат Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA) и потенциостат-гальваностат VersaSTAT3. Все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

2.8.1 Стандартизация поверхности Pt/C материалов в ходе предварительного циклирования

Перед измерением площади электрохимически активной 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 со скоростью 200 мВ/с.

2.8.2 Стандартизация поверхности PtCu/C материалов в ходе предварительного циклирования

Активацию электрода выполняли путем регистрации 100 циклических вольтамперограмм в диапазоне от 0.04 до 1.0 В со скоростью 200 мВ/с.

2.8.3 Определение площади электрохимически активной поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии

Метод адсорбции/десорбции атомарного водорода

После стадии стандартизации (активации) регистрировали две циклические вольтамперограммы (ЦВА) со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Величину ЭХАП рассчитывали по количеству электричества, затраченного на десорбцию Q' и адсорбцию Q'' водорода по формуле (2.4).

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

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

Величину количества электричества определяли при регистрации циклических вольтамперограмм, как площадь под пиком за вычетом вклада двойнослойной области (рис. 2.5). Скорость регистрации ЦВА составляла 20 мВ/с, диапазон потенциалов – 0.03–1.0 В (относительно обратимого водородного электрода)

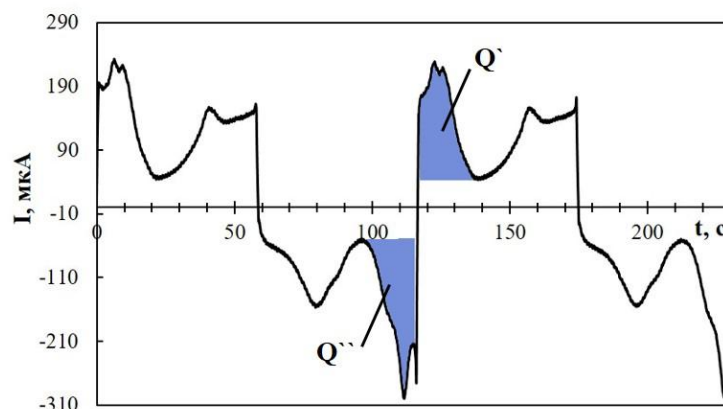


Рисунок 2.5 – Циклическая вольтамперограмма, представленная в координатах ток-время. Площадь заштрихованных участков Q' и Q'' тождественна количеству электричества, затрачиваемому, соответственно, на электрохимическую десорбцию и адсорбцию атомарного водорода

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

Метод электрохимической десорбции монооксида углерода

После активации поверхности электрода проводили восстановление поверхности металлов путем выдержки рабочего электрода при потенциале 0.1 В в течение 400 с. Затем через электролит пропускали газ СО и на рабочий электрод накладывали потенциал равный 0.1 В. После хемосорбции СО на поверхности металлических наночастиц (через 15 минут) переключали газ на Ar и в течение 30 минут удаляли остатки СО из ячейки. Затем регистрировали две ЦВА: первую ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.1 до 1.2 В и вторую ЦВА – от 0.04 В до 1.2 В, при скорости сканирования 20 мВ/с в атмосфере аргона. Второй цикл использовали для коррекции фона. Расчет ЭХАП проводился по количеству электричества, затраченного на окисление хемосорбированного монослоя СО по формуле 2.4, где заряд, необходимый для образования монослоя СО на 1 см^2 поверхности Pt равен 420 мкКл/см^2 . Погрешность определения ЭХАП составляет $\pm 10\%$.

2.8.4 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде

При изучении каталитической активности образцов в РВК, выполнили смену электролита, насыщали 30 минут аргоном и выполнили регистрацию вольтамперограммы при вращении электрода 1600 об/ми в диапазоне от 0.1 до 1.0 В. Далее электролит насыщали кислородом в течение 40 минут, после чего снимали кислородные кривые при различных скоростях вращения электрода (400, 900, 1600 и 2500 об/мин) в аналогичном диапазоне потенциалов (рис. 2.6).

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

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

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

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, от 20 до 25 Ом.

На рисунке 2.6а 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.

Дополнительно из поляризационных кривых, зарегистрированных при скорости вращения электрода 1600 об/мин, определяли потенциал полувольты ($E_{1/2}$) – потенциал, при котором ток достигает половины предельного диффузионного тока, который является сравнительным показателем

каталитической активности: чем выше его значение, тем эффективнее электрокатализатор в реакции восстановления кислорода.

Используя зависимость Коутецкого-Левича (формула 2.7) для катализаторов, находили значения кинетических параметров, полученных образцов:

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

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

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), v – кинематическая вязкость электролита (см²/с), c – концентрация кислорода в растворе.

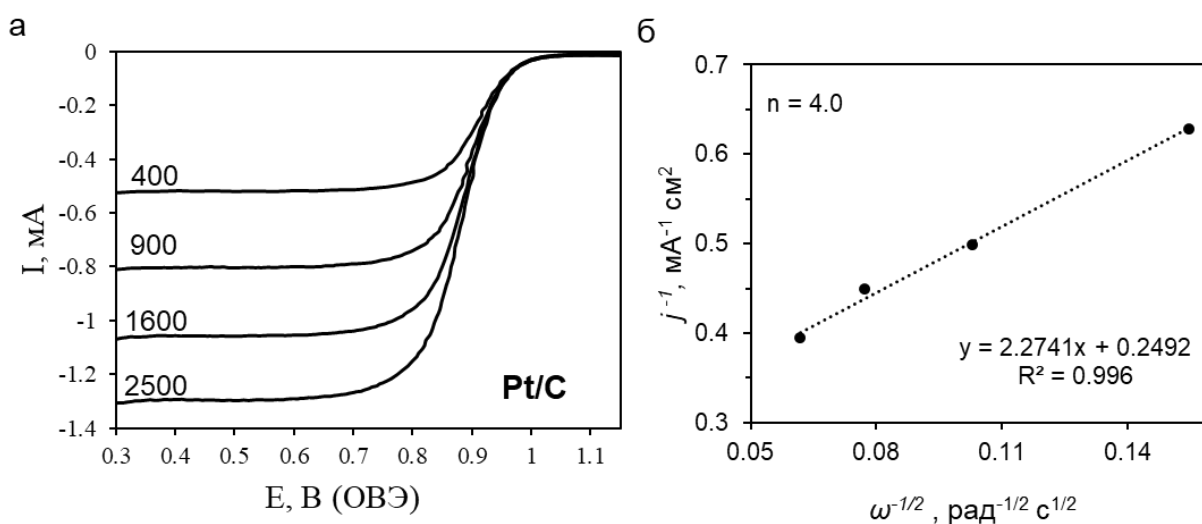


Рисунок 2.6 – а) Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для образца ЭГ_{СО} в 0.1 М НСlО₄ насыщенном О₂, скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 400-2 500 об/мин; б) Зависимость Коутецкого-Левича для Pt/C катализаторов при E = 0.9 В относительно ОВЭ

Измеряя ток при нескольких скоростях вращения дискового электрода, строили зависимость в координатах $1/j - \omega^{-0.5}$ (рис. 2.6 б).

При $E = 0.9$ В находили значение кинетического тока, экстраполируя прямую на ось ординат ($\omega = \infty$, $\omega^{-0.5} = 0$, диффузионные затруднения отсутствуют), и по углу наклона прямых находили кинетические параметры материалов. Полученные прямые описываются уравнением (2.9):

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

$$b = 1/j \quad (2.10)$$

$$j = i_k / 0.19625, \quad (2.11)$$

где 0.19625 см^2 - площадь стеклографитового электрода.

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

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

где, $z = 1/a$,

0.442 – теоретический наклон для протекания идеального 4-х электронного процесса ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$)

Очевидно, что более активным является тот катализатор, для которого значение коэффициента b (уравнение 2.10) меньше (наименьшее значение отсекаемой области на оси ординат в координатах Коутецкого-Левича) (рис. 2.6 б), а, следовательно, j больше.

Используя полученные значения i_k , далее определяли масс-активность ($I_{\text{масс}}$), выполняя пересчет величины кинетического тока на массу платины, содержащейся на электроде и удельную активность ($I_{\text{уд}}$), выполняя пересчет величины масс-тока на значение ЭХАП. Погрешность определения указанных параметров составляет 10%.

2.8.5 Протокол исследования активности в РВК при изменении величины анодной поляризации

Этот электрохимический эксперимент включал 7 последовательных стадий, на каждой из которых первоначально активировали катализаторы посредством 100 и 50-кратного циклирования потенциала в диапазоне от 0.04 В до различных значений анодной поляризации (upper potential limit, UPL), а затем определяли его активность в РВК, как это описано ранее. На каждой

стадии значение UPL 7 раз изменяли с шагом 0.05 В либо от 0.90 В до 1.20 (прямой ход), либо от 1.20 В до 0.90 В (обратный ход). Схема этого эксперимента представлена на рисунке 2.7. В одной серии таких измерений, активацию катализатора с последующим измерением активности в РВК 7 раз проводили в диапазоне потенциалов 0.04–0.90 В, то есть при неизменном значении UPL.



Рисунок 2.7 – Последовательная схема выполнения электрохимических измерений в условиях ступенчатого изменения UPL. Каждый шаг включал 100 или 50 циклов активации катализатора в диапазоне 0.04 В – UPL в атмосфере Ar и последующую регистрацию вольтамперограмм при 4-х скоростях вращения ВДЭ в атмосфере O₂. На каждой следующей ступени значение UPL увеличивали на 0.05 В (красные линии), уменьшали на 0.05 В (синие линии) или поддерживали постоянным UPL = 0.90 В [224]

Для ряда образцов после завершения электрохимических измерений счищали катализатор с торца дискового электрода и выполняли ex-situ изучение состава и структурно-морфологических характеристик методами РФЛА, ПЭМ, EDX. Также выполняли сканирование состава наночастиц в линию.

2.8.6 Определение стабильности углеродных носителей методом многократных прямоугольных импульсов в атмосфере аргона

Стабильность углеродных носителей оценивали методом многократных прямоугольных импульсов при переключении потенциала между значениями 1.4 В (выдержка 50 с) и 0.8 В (выдержка 10 с) в растворе 0.1 М HClO₄, насыщенном аргоном. Перед тестированием выполняли электрохимическую

активацию в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В со скоростью развертки 200 мВ/с. Регистрировали 2 циклические вольтамперограммы при 20 мВ/с после активации и после циклирования. Общая продолжительность теста составляла 36 мин.

2.8.6 Оценка степени деградации электрокатализаторов

Протокол ускоренного стресс-тестирования «Катализатор»

В качестве метода оценки стабильности электрокатализаторов был выбран метод вольтамперометрического циклирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В со скоростью развертки 100 мВ/с. Циклирование проводили в 0.1М растворе HClO_4 насыщенном аргоном, при 25°C. Регистрировали 5 000 или 20 000 циклов, при этом после каждых 500 циклов регистрировали две ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В. По второй ЦВА проводили расчет ЭХАП так, как это описано ранее.

Протокол ускоренного стресс-тестирования «Старт-стоп»

Стабильность катализаторов оценивали методом ускоренного стресс-тестирования, основанным на многократном наложении прямоугольных импульсов потенциала 0.4 и 1.0 В с выдержкой по 3 с при каждом значении. Всего регистрировали 10 000 циклов. Измерения проводили в 0.1 М растворе HClO_4 насыщенном аргоном или кислородом, при 25°C. Для определения ЭХАП до начала и после окончания стресс-тестирования, проводимого в атмосфере кислорода, регистрировали две ЦВА до и после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.05–1.05 В со скоростью развертки 50 мВ/с при вращении ВДЭ со скоростью 50 об/мин. По второй ЦВА проводили расчет ЭХАП так, как это описано ранее.

После каждого стресс-тестирования катализаторы подвергли реактивации для очистки поверхности от возможных загрязнений. Данная стадия является необходимой для получения воспроизводимых характеристик и исключения возможного отравления поверхности, которая не имеет отношения к деградации [225].

Для оценки влияния природы атмосферы на деградацию катализаторов в процессе ускоренного стресс-тестирования проводили измерения в электролитах, насыщенных аргонном или кислородом. Стресс-тесты обозначены как **СТ-Ar** и **СТ-O₂** соответственно.

Протокол ускоренного стресс-тестирования «Носитель»

Определение стабильности методом циклирования в более «жестком» режиме, при котором преимущественно протекает деградация углеродного носителя. Выполнялось методом циклической вольтамперометрии при изменении потенциала от 1.0 до 1.5 В с разверткой потенциала со скоростью 100 мВ/с в течение 1000 циклов в 0.1 М растворе HClO₄, насыщенном Ar. Длительность одного измерения составляла ~5 ч. После стресс-тестирования проводили измерение остаточной величины ЭХАП и активности в РВК.

Анализ результатов, расчет степени деградации и относительной стабильности электрокатализаторов

Степень деградации (СД) оценивали по изменению ЭХАП, кинетического тока, масс- и удельной активности по завершению стресс-теста по формулам 2.13- 2.16 соответственно:

$$СД_{ЭХАП} = \frac{ЭХАП^0 - ЭХАП^{5000 (10\ 000, 20\ 000)}}{ЭХАП^0} \times 100\%, \quad (2.13)$$

где ЭХАП^{5000 (10 000, 20 000)} – площадь электрохимически активной поверхности платины после ускоренного стресс-тестирования длительностью 5 000, 10 000 или 20 000 циклов соответственно; ЭХАП⁰ – начальная площадь электрохимически активной поверхности платины.

$$СД_i = \frac{i^0 - i^{5000 (10\ 000, 20\ 000)}}{i^0} \times 100\%, \quad (2.14)$$

где $i^{5000 (20\ 000)}$ – кинетический ток после ускоренного стресс-тестирования длительностью 5 000, 10 000 или 20 000 циклов соответственно; i^0 – кинетический ток начальный (до стресс-тестирования).

$$СД_{I_{масс}} = \frac{I_{масс}^0 - I_{масс}^{5000 (20\ 000)}}{I_{масс}^0} \times 100\%, \quad (2.15)$$

где $I_{\text{масс}}^{5000 (10\ 000, 20\ 000)}$ – масс-активность после ускоренного стресс-тестирования длительностью 5 000, 10 000 или 20 000 циклов соответственно; $I_{\text{масс}}^0$ – масс-активность начальная (до стресс-тестирования).

$$\text{СД}_{I_{\text{уд}}} = \frac{I_{\text{уд}}^0 - I_{\text{уд}}^{5000 (10\ 000, 20\ 000)}}{I_{\text{уд}}^0} \times 100\%, \quad (2.16)$$

где $I_{\text{уд}}^{5000 (10\ 000, 20\ 000)}$ – удельная активность после ускоренного стресс-тестирования длительностью 5 000, 10 000 или 20 000 циклов соответственно; $I_{\text{уд}}^0$ – удельная активность начальная (до стресс-тестирования).

Относительная стабильность электрокатализатора — это параметр, характеризующий способность материала сохранять свои функциональные характеристики (электрохимически активную поверхность, масс- или удельную активность) в процессе ускоренного стресс-тестирования. Относительная стабильность является величиной, обратной степени деградации, и рассчитывается по формуле 2.17

$$\text{Стабильность} = 100\% - \text{СД}, \quad (2.17)$$

Погрешность при расчете относительной стабильности (или степени деградации) в ходе стресс-теста составляет 10%.

Дополнительно в качестве критерия стабильности катализатора определяли сдвиг потенциала полуволны реакции восстановления кислорода ($\Delta E_{1/2}$), рассчитываемый как разность между значениями $E_{1/2}$ до и после проведения ускоренного стресс-тестирования.

2.9 Подготовка мембранно-электродного блока и тестирование Pt/C катализаторов на катоде мембранно-электродного блока

2.9.1 Тестирование МЭБ с активной площадью 1 см² при формировании каталитического слоя методом намазывания

Формирование мембранно-электродных блоков и их тестирование выполнялось на базе ИПХФ РАН (г. Черноголовка, 2019 год). Мембранно-электродные блоки изготавливались методом горячего прессования при температуре 130 °С и давлении 80 атм. с использованием мембраны Nafion 212,

ГДС – Freudenberg H23C8, дисперсии Nafion 10% масс. DE-1021. К навеске катализатора добавлялось расчетное количество дисперсии иономера и растворитель изопропанол, затем смесь диспергировалась в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Каталитические чернила наносились на газодиффузионный слой методом намазывания. Содержание Nafion в каталитическом слое по отношению к углероду составляло 0.7. Испытание проводилось в измерительной ячейке Electrochem с активной областью 1 см².

Тестирование батареи топливных элементов проводилось на стендах GreenLight Innovation G60, G40. В качестве топлива использовался водород, в качестве окислителя – кислород воздуха. Температура – 25 °С, увлажнение газов – 100%. Поток водорода – 100 мл/мин, воздуха – 400 мл/мин. Перед началом испытаний определялась величина ЭДС топливного элемента и топливный элемент разгонялся при нагрузке 400 мВ в течение 3-6 часов, затем снимались вольтамперные характеристики в режиме ступенчатого изменения напряжения.

2.9.2 Тестирование МЭБ с активной площадью 25 см² при формировании каталитического слоя методом трафаретной печати

Формирование мембранно-электродных блоков выполнялось с использованием катализатора PM40 на аноде и различных катализаторов серии PM на катоде. В качестве протонообменной мембраны для МЭБ использовали мембрану Gore-Select M775.15 толщиной 15 мкм и ориентированной катодной стороной. В качестве ГДС применяли углеродную бумагу Sigracet 22BB толщиной 215 мкм с микропористым слоем на одной из сторон. Для формирования каталитических слоев на мембране Gore-Select M775.15 использовался метод трафаретной печати разработанный в ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка, 2025 г.). Методом трафаретной печати каталитический слой наносился на тефлоновую пленку с последующей сушкой в сушильном шкафу при 120°С для удаления остатков растворителей. После чего методом горячего прессования сформированные каталитические слои переносились непосредственно на мембрану. Загрузку катализатора

контролировали взвешиванием с использованием весов AND HR-250AZG (ООО "БИОЛАЙТ СПБ", Россия). Мембранно-электродные блоки изготавливались методом горячего прессования. Для этого с двух сторон мембраны с нанесенными каталитическими слоями подставляли ГДС с микропористым слоем и помещали в пресс при температуре 130°C в течение 3 минут. При этом давление пресса регулировалось таким образом, чтобы оно составляло 80 кг/см². Площадь активной области каталитических слоев, сформированных на мембране, составляла 25 см² (5x5 см).

Испытания мембранно-электродных блоков проводили на базе Южного федерального университета в единичных ячейках топливного элемента (Single Cell Fixture, Китай) с активной площадью 25 см² с использованием тестовой станции BioLogic FCT-50S. Сборка ячейки осуществлялась с применением изолирующих прокладок из Teflon® толщиной 200 мкм. В качестве анодного газа использовали водород чистотой 99.999 % (ГОСТ Р 55466-2013), катодного газа – воздух, очищенный от механических примесей в соответствии с ГОСТ Р ИСО 8573-1-2016 [1:2:1]. Для достижения требуемой чистоты воздуха применяли систему последовательных фильтров Camozzi (40 мкм – силикагель – 40 мкм – 5 мкм – 0.3 мкм – 0.01 мкм) совместно с безмасляным компрессором.

Первичная активация МЭБ проводилась в одинаковых для всех образцов условиях: температура ячейки и газовых линий 80°C, температура увлажнителей 79°C. Расход газов составлял: водород – 450 мл/мин (стехиометрический коэффициент 2.0), воздух – 850 мл/мин (стехиометрический коэффициент >2.5). Относительное избыточное противодавление газов поддерживали на уровне 1.5 бар. Активацию осуществляли при постоянной плотности тока 0.6 А/см² в течение не менее 30 минут.

Регистрацию разрядных кривых (вольтамперных характеристик) выполняли на следующий день после активации при следующих параметрах: 100% относительная влажность подаваемых реагентов, избыточное давление

1.5 бар (с превышением давления на аноде на 0.02 бара относительно катода), рабочая температура 80 °С.

Ресурсные испытания на долговечность проводили в режиме ступенчатого изменения потенциала в диапазоне 600–950 мВ при 100% влажности, температуре 80 °С и атмосферном давлении. На анод подавали водород (200 мл/мин, чистота 99.999%), на катод – аргон (75 мл/мин, чистота 99.998%). Циклирование осуществляли с использованием дополнительного потенциостата SmartStat PS-50 (Россия) в режиме двухэлектродной ячейки. В программном обеспечении задавали две чередующиеся потенциальные ступени – 600 мВ и 950 мВ по 3 секунды каждая, количество циклов варьировали от 1 000 до 20 000.

Через определенные интервалы (1 000, 5 000, 10 000 и 30 000 циклов) выполняли протокол возврата обратимых потерь и повторно снимали разрядные кривые. Для некоторых МЭБ дополнительно измеряли ЭХАП до и после стресс-тестирования в условиях: 80°С, 100% влажность, атмосферное давление, анодный газ – водород, катодный газ – аргон (чистота 99.998%).

2.10 Подготовка мембранно-электродного блока и тестирование PtCu/С катализаторов на катоде

Формирование мембранно-электродных блоков и их тестирование выполнялось на базе ИПХФ РАН (г. Черноголовка, 2019 год). Диспергируя катализатор и эмульсию Nafion (DE-1021, 10% масс.) (масс. соотношение Nafion/Углерод=0.7) в смеси вода/изопропанол, готовили каталитические чернила, которые затем наносили на газодиффузионный слой Freudenberg. Для формирования катодного и анодного слоев наносили исследуемый катализатор в необходимом количестве для достижения загрузки платины 0.4 мг/см². Сборку МЭБ проводили на воздухе. Прессование осуществляли в течение 3 минут при температуре 130°С и под давлением 80 атм/см².

Тестирование МЭБ проводили в ячейке Electrochem с активной областью 1 см² на станции GreenLight Innovation G40 (водород/воздух, со

скоростью потока водорода 0.1 л/мин, воздуха – 0.4 л/мин, увлажнение газов 100%, температура 20°C). Для регистрации вольтамперной кривой использовали потенциостат Elins P40X. Время съемки одной циклической вольтамперограммы – 13 минут.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА И СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

3.1 Влияние восстановителя на характеристики электрокатализаторов

Поиск и оптимизация способов синтеза Pt/C катализаторов, обладающих высокими функциональными характеристиками, остается актуальной научно-технической задачей. При получении Pt/C катализаторов наиболее часто применяются методы, основанные на химическом восстановлении Pt(IV) в жидких средах различными восстанавливающими агентами: боргидридом натрия, формальдегидом, муравьиной кислотой, этиленгликолем. Именно способ синтеза, а точнее природа используемого восстановителя и сопутствующие условия проведения процесса, определяют микроструктурные характеристики Pt/C катализаторов (размер и морфологию наночастиц, их распределение по поверхности носителя, дефектность кристаллической решетки). В свою очередь, особенности микроструктуры катализатора влияют на функциональные свойства материалов — их электрохимическую активность и стабильность в условиях эксплуатации.

На первом этапе исследовательской работы был проведен подбор основного метода синтеза для его последующей оптимизации, изучено влияние природы восстановителя и условий жидкофазного синтеза на состав и микроструктуру Pt/C образцов [226, 227].

Синтез Pt/C материалов проводили посредством химического восстановления H_2PtCl_6 из жидкой фазы. Расчетная массовая доля Pt ($\omega(\text{Pt})$) во всех синтезируемых образцах – 20%. В качестве восстанавливающих агентов использовали боргидрид натрия, этиленгликоль, формальдегид и муравьиную кислоту. В качестве носителя - графитизированную сажу Vulcan XC-72 массой 0.1 г.

Для всех Pt/C материалов, полученных с использованием стандартных методик, характерно хорошее соответствие фактического содержания Pt и массовой доли, рассчитанной по количеству внесенных в раствор прекурсоров (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Некоторые характеристики полученных Pt/C материалов и коммерческого Pt/C катализатора E-ТЕК

Образец	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср.кр}}, \text{нм}$	$\text{ЭХАП}, \text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$S_{\text{г}}, \text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$\text{ЭХАП}/S_{\text{г}}$
Ф	18.0 ± 0.9	1.8 ± 0.1	128 ± 13	156	0.94
МК	17.0 ± 0.9	4.9 ± 0.2	54 ± 5	57	0.94
ЭГ	19.0 ± 1.0	2.0 ± 0.1	99 ± 10	140	0.71
БГ	19.0 ± 1.0	5.5 ± 0.3	37 ± 4	51	0.73
E-ТЕК	20.0 ± 1.0	2.0 ± 0.1	97 ± 10	156	0.62

Данные рентгенофазового анализа, подробно представленные в работе [226], показали, что применение в качестве восстановителей NaBH_4 (образец БГ) и HCOOH (образец МК) приводит к формированию сравнительно крупных кристаллитов Pt, тогда как использование формальдегида (Ф) и этиленгликоля (ЭГ) обеспечивает получение ультрамалых наночастиц, сопоставимых с коммерческим образцом E-ТЕК (табл. 3.1). Данные рентгенофазового анализа, полученные для синтезированных образцов, соответствуют литературным данным для наноструктурированных Pt/C материалов [228-230] и подтверждают формирование кристаллической фазы платины с характерными рефлексами (111), (200) и (220).

На всех ЦВА отчетливо наблюдаются три характерные области, соответствующие адсорбции/десорбции водорода (0.03–0.3 В), зарядению двойного электрического слоя (0.3–0.6 В) и процессам электрохимической адсорбции и десорбции кислорода (0.6–1.26 В). Анализ измеренных ЦВА (рис. 3.1) и расчет количества электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода, показали, что значения ЭХАП в целом коррелируют с размером кристаллитов (табл. 3.1). Так, наибольшие значения ЭХАП – 97, 99 и 128 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ имеют, соответственно, образцы E-ТЕК, ЭГ и Ф, характеризующиеся минимальными значениями $D_{\text{ср.кр}}$.

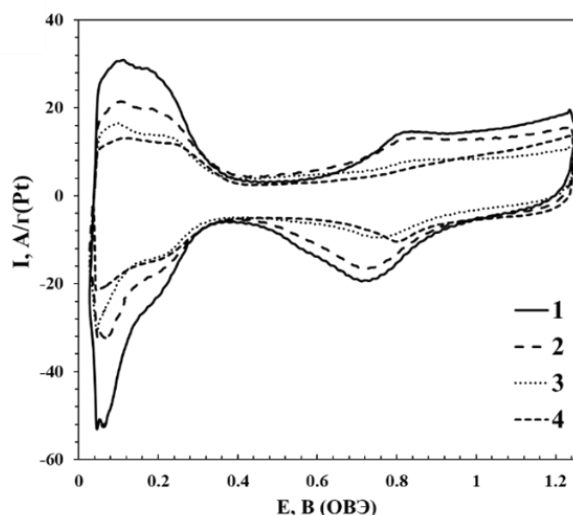


Рисунок 3.1 – ЦВА образцов, полученных с использованием различных восстановителей: 1- Ф, 2 - ЭГ, 3 - МК, 4 - БГ. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1М раствор HClO₄, насыщенный Ag при атмосферном давлении

Сопоставление измеренных значений ЭХАП и геометрической площади поверхности Pt, рассчитанной из упрощенной геометрической модели, использованной в [232], по формуле $S_g = 6/(\rho \times D_{\text{ср.кр}})$, где ρ - плотность Pt, позволяет приблизительно оценить степень агрегации НЧ [232]. Чем ближе отношение ЭХАП/ S_g к 1, тем меньше степень агрегации НЧ. Интересно, что среди исследованных катализаторов степень агрегации минимальна у образца Ф, содержащего кристаллиты малого размера – 1.8 нм (табл. 3.1). Отметим, что ЭХАП полученных нами катализаторов не уступает (ЭГ) или существенно превосходит (Ф) таковую для коммерческого образца сравнения E-ТЕК. Это обусловлено позитивными особенностями микроструктуры металл-углеродного композита Ф: сочетанием малого размера кристаллитов и низкой степень агломерации наночастиц.

Апробированные методики в дальнейшем были использованы в качестве основных для исследования влияния условий проведения синтеза на микроструктуру Pt-содержащих электрокатализаторов.

3.2 Влияние атмосферы в процессе синтеза на микроструктуру Pt/C электрокатализаторов

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

Известно, что образование и рост наночастиц в ходе синтеза в большой степени происходит в жидкой фазе, а затем уже сформированные НЧ закрепляются на углеродном носителе [233]. Следовательно, компоненты среды, адсорбирующиеся в ходе синтеза на поверхности образующихся НЧ платины, могут оказывать воздействие на процессы их роста и агрегации. Большинство описанных в литературе подходов к контролю размера образующихся НЧ платины основаны на использовании веществ-стабилизаторов, требующих дополнительной стадии удаления их остатков после синтеза (см. литературный обзор 1.4).

При выполнении настоящего исследования была выдвинута гипотеза о возможном влиянии состава атмосферы, в которой проводится жидкофазный синтез Pt/C катализаторов, на микроструктуру формирующихся наночастиц, а именно – о влиянии адсорбции содержащихся в растворе молекул газов на процессы нуклеации, роста и коалесценции наночастиц Pt [234-236]. Особый интерес, представляет изучение влияния монооксида углерода, являющегося сильным адсорбатом по отношению к платине [237-239]. Важно, что молекулы CO, адсорбированные на поверхности платины и углерода в процессе жидкофазного способа синтеза, могут быть легко удалены в ходе последующей сушки полученных катализаторов.

В ходе исследования способом химического восстановления формальдегидом при разном составе атмосферы были получены образцы: в атмосфере CO (образец Φ_{CO}), в воздушной атмосфере (образец Φ) и в инертной атмосфере (образец Φ_{Ar}) [126-128]. Характеристики полученных

платиноуглеродных материалов сравнивали с коммерческими электрокатализаторами близкого состава. Платиноуглеродные материалы, полученные формальдегидным синтезом в разных атмосферах, содержат от 13 до 20% масс. платины (табл. 3.2).

Данные рентгенофазового анализа, подробно представленные в работе [127], показали, что для всех образцов характерно уширение отражения Pt (111) с максимумом около $2\theta = 39.9^\circ$, что свидетельствует о малом среднем размере кристаллитов. Проведенный по уравнению Шеррера расчет показал, что значения $D_{\text{ср.кр}}$ увеличиваются в ряду $\Phi_{\text{CO}} \leq \Phi_{\text{Ar}} < \Phi$ от 1.0 до 2.2 нм (табл. 3.2).

Результаты обработки рентгенограмм хорошо коррелируют с данными электронно-микроскопического исследования (рис. 3.2). На представленных изображениях наночастицы платины имеют округлую форму и видны как темные точечные или округлые участки на более светлой поверхности углеродного носителя. Коалесценция наночастиц выражена очень слабо, а крупные агломераты на поверхности углерода практически отсутствуют. Средний размер наночастиц в каждом материале несколько больше, чем рассчитанный размер кристаллитов (табл. 3.2), но его значения увеличиваются в том же ряду $\Phi_{\text{CO}} < \Phi_{\text{Ar}} < \Phi$ от 1.5 до 2.2 нм (рис. 3.2). Наиболее узким распределением по размеру и наиболее равномерным пространственным распределением наночастиц платины характеризуется Φ_{CO} электрокатализатор (рис. 3.2 г-е). Наблюдаемое расхождение между размерами, определенными методами РФА и ПЭМ, является ожидаемым для наноструктурированных Pt/C материалов. Это связано с тем, что с помощью порошковой дифрактометрии определяют размер отдельных кристаллитов (областей с упорядоченной решеткой), в то время как ПЭМ позволяет визуализировать наночастицы, которые могут состоять из нескольких кристаллитов.

Таблица 3.2 – Содержание платины, структурно-морфологические и электрохимические характеристики коммерческих образцов и Pt/C катализаторов, полученных при восстановлении формальдегидом в различных атмосферах

Образцы	ω (Pt), %	$D_{\text{ср.кр}}$, нм (РФА)	$D_{\text{ср.нч}}$, нм (ПЭМ)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ $N_{\text{ads/des}}$	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ CO_{des}
Ф	18.0 ± 0.9	1.8 ± 0.2	2.0 ± 0.2	97 ± 10	103 ± 10
Ф _{СО}	13.0 ± 0.6	1.0 ± 0.1	1.5 ± 0.1	139 ± 14	134 ± 13
Ф _{Ag}	20.0 ± 1.0	1.8 ± 0.2	1.9 ± 0.2	94 ± 9	70 ± 7
HiSPEC 3000*	20.0 ± 1.0	2.2 ± 0.2	2.7 ± 0.3	98 ± 10	102 ± 10

*Значения структурно-морфологических и электрохимических параметров для данного коммерческого катализатора, приведённые в других разделах работы, могут отличаться, так как измерения проводились на разных порциях продукта и при использовании различных методик приготовления чернил. Наблюдаемый разброс может также свидетельствовать о некоторой неоднородности катализатора от партии к партии.

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

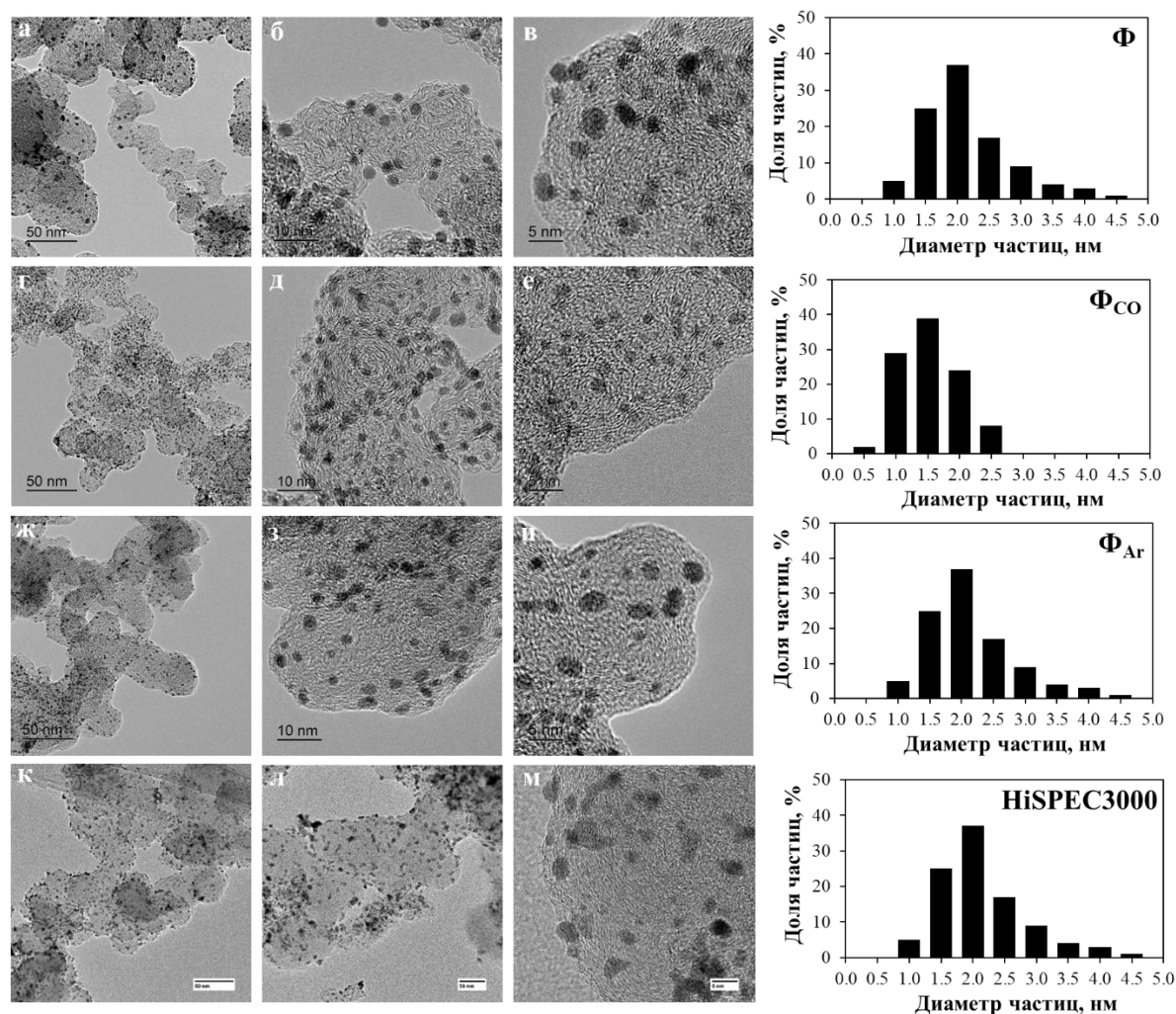


Рисунок 3.2 – Изображения микроструктуры образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: Φ (а-в), Φ_{CO} (г-е), Φ_{Ag} (ж-и), и коммерческого аналога HiSPEC3000 (к-м). Гистограммы распределения наночастиц по размеру в образцах Φ , Φ_{CO} , Φ_{Ag} , HiSPEC3000

При рассмотрении возможного механизма действия растворенных газов в ходе жидкофазного способа синтеза (рис. 3.2) необходимо отметить, что хемосорбция кислорода на платине происходит при потенциалах положительнее 0.5 В, а в условиях присутствия избытка восстановителя в растворе, потенциал платины должен принимать отрицательное значение. Следовательно, при проведении синтеза в воздушной атмосфере, растворенные молекулы O_2 слабо адсорбируются на поверхности наночастиц платины. Так же не могут адсорбироваться на поверхности растущих

зародышей платины и атомы аргона. По-видимому, при синтезе в этих атмосферах преобладает адсорбция молекул формальдегида и промежуточных продуктов, образующихся при его окислении.

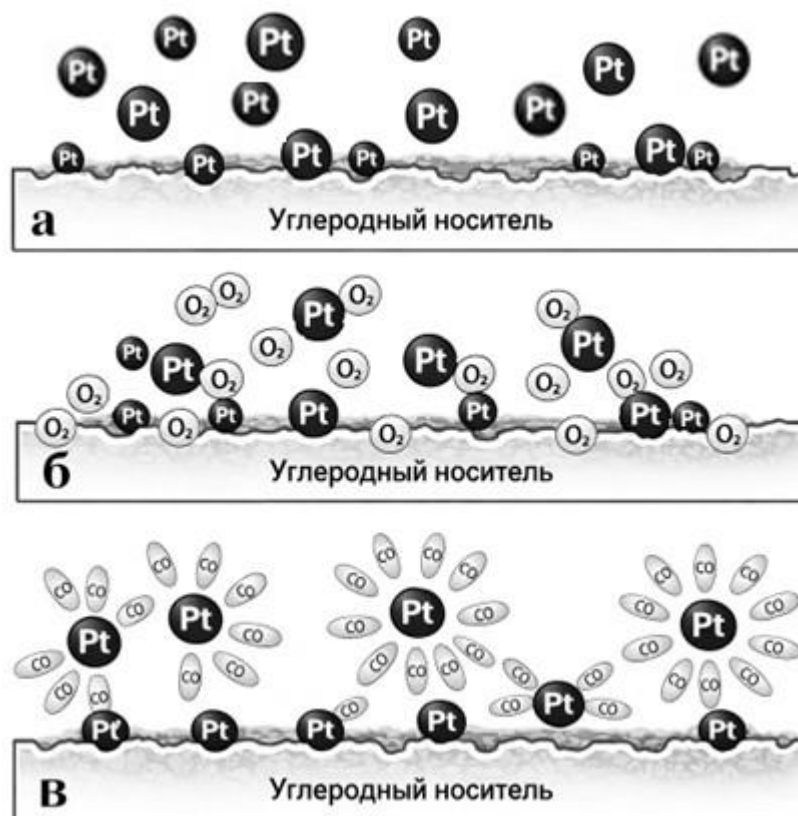


Рисунок 3.3 – Влияние газовой атмосферы на рост наночастиц платины в ходе жидкофазного способа синтеза. Проведение синтеза в атмосфере аргона (а), в воздушной атмосфере (б) в атмосфере CO (в)

Наименее равномерное пространственное распределение наночастиц платины по поверхности носителя в случае проведения синтеза в воздушной атмосфере (рис. 3.2а-в) может быть обусловлено влиянием молекул O₂ на количество активных участков поверхности углерода, благоприятных для закрепления наночастиц. Блокировка части таких участков может обуславливать менее равномерное пространственное распределение наночастиц, характерное для образца Ф.

Для исследования электрохимических свойств катализаторов были приготовлены чернила по методике, описанной в п. 2.7.1 и нанесены на ВДЭ.

В процессе стандартизации поверхности электродов стационарные значения токов устанавливались уже после 8-10 циклов развертки (рис. 3.4), фактически, столь же быстро, как и в случае коммерческих Pt/C материалов. Это подтверждает отсутствие примесей в полученных катализаторах (чистоту конечного продукта) и говорит об относительной стабильности их микроструктуры.

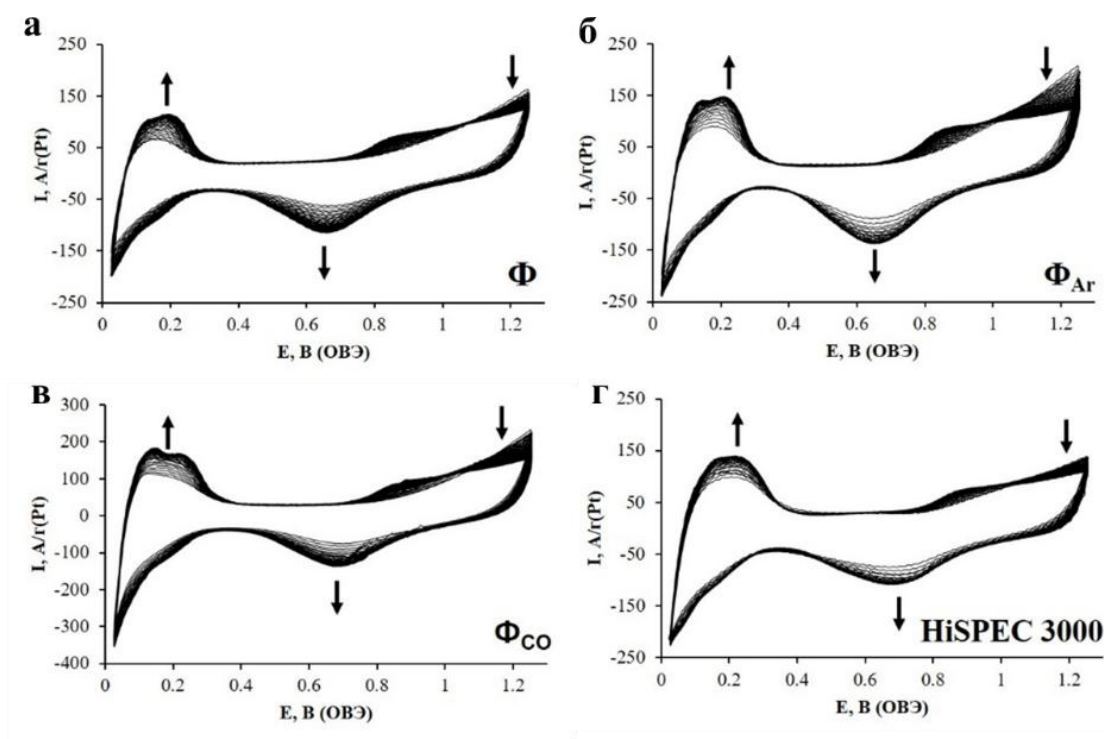


Рисунок 3.4 – Циклические вольтамперограммы Pt/C катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования. Стрелками указано изменение токов от 1 к 100-му циклу. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/с, 0.1М раствор HClO_4 , насыщенный Ar, 100 циклов

ЦВА стандартизированных электродов имеют вид, характерный для платиноуглеродных электрокатализаторов (рис. 3.5). Наиболее высокие удельные токи (A/g(Pt)) в водородной области ЦВА продемонстрировал электрокатализатор Φ_{CO} , содержащий наименьшие по размеру НЧ платины. Величины ЭХАП стандартизированных Pt/C катализаторов, рассчитанные по количеству электричества, затраченного на адсорбцию/десорбцию водорода, в целом коррелируют с размером НЧ (табл. 3.2): для катализаторов Φ , Φ_{Ar} и

HiSPEC3000 они составляют около 94-100 м²/г(Pt), для Φ_{CO} – около 140 м²/г(Pt) (табл. 3.2).

Известно, что точность определения ЭХАП по адсорбции/десорбции водорода может снижать так называемый «спилловер эффект». В ходе этого процесса происходит стекание слабоадсорбированного водорода с поверхности платины, вследствие чего снижается количество электричества, затрачиваемое на десорбцию водорода, а, следовательно, уменьшается значение ЭХАП. При определении активной площади поверхности по десорбции монооксида углерода «спилловер эффект» не наблюдается, а, следовательно, этот метод может давать более точные результаты. Тем не менее, значения ЭХАП, рассчитанные по количеству электричества затраченному на десорбцию CO и по адсорбции/десорбции атомарного водорода оказались близки практически для всех образцов. Таким образом, метод определения ЭХАП по десорбции/адсорбции водорода дает правильные и воспроизводимые результаты применительно к исследуемым Pt/C электрокатализаторам (рис. 3.5 а, б).

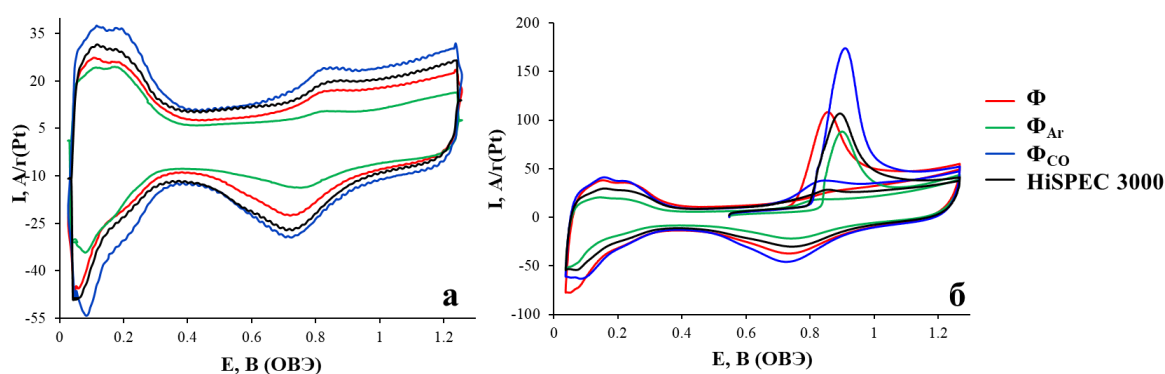


Рисунок 3.5 – Циклические вольтамперограммы стандартизированных Pt/C электрокатализаторов (а). Циклические вольтамперограммы десорбции CO (б). Скорость развертки потенциала 40 мВ/с

В ходе проведенного исследования удалось подтвердить гипотезу о позитивном влиянии адсорбции молекул CO на поверхности наночастиц платины в ходе жидкофазного синтеза электрокатализаторов при использовании формальдегида в качестве восстановителя. Материал,

полученный в атмосфере монооксида углерода (образец Φ_{CO}), характеризуется не только малым размером НЧ платины, но и узким размерным распределением – около 70% НЧ имеют размер в диапазоне 1-1.5 нм.

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

Следующий этап работы заключался в проверке возможности применения СО в качестве регулятора процесса нуклеации/роста НЧ платины при использовании различных способов жидкофазного синтеза. В ходе исследования на этом этапе необходимо было ответить на вопрос о том, является ли СО универсальным агентом, способным оказывать влияние на формирование Pt/C в различных жидкофазных системах, а также оценить – насколько зависит такое влияние от состава реакционной среды [126].

Синтез Pt/C катализаторов проводили химическим восстановлением платины из раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. В качестве восстановителей использовали формальдегид (Ф), этиленгликоль (ЭГ) и муравьиную кислоту (МК), именно эти способы синтеза характеризуются продолжительностью во времени и таким образом являются удобными для изучения влияния атмосферы СО.

Массовая доля платины во всех синтезированных образцах оказалась несколько меньше рассчитанной по загрузке прекурсора (табл. 3.3). Она зависит как от природы восстановителя и условий синтеза, так и от состава газовой атмосферы. Наименьшим содержанием Pt 15.2–15.3% характеризуются образцы МК и МК_{СО}, полученные при использовании муравьиной кислоты в качестве восстановителя. В этом случае природа атмосферы практически не повлияла на $\omega(Pt)$.

Замена воздушной атмосферы на СО в условиях полиольного и формальдегидного синтезов приводит к незначительному снижению $\omega(Pt)$ от 17.3 и 17.0% до 15.5 и 16.1%, соответственно (табл. 3.3). Некоторое несоответствие расчетной и фактической массовых долей платины в Pt/C материалах, полученных в присутствии избытка восстановителя в жидкой

фазе, как правило, обусловлено неполной сорбцией формирующихся в жидкой фазе наночастиц поверхностью углеродного носителя.

Таблица 3.3 – Характеристики коммерческого и синтезированных Pt/C катализаторов в зависимости от природы восстановителя и состава используемой при синтезе атмосферы

Катализатор	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. кр}}, \text{нм}$	$\text{ЭХАП}, \text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$
ЭГ	17.0 ± 0.9	1.8 ± 0.2	114 ± 11
ЭГ _{CO}	16.1 ± 0.8	1.1 ± 0.1	145 ± 15
Ф	18.3 ± 0.9	2.0 ± 0.2	101 ± 10
Ф _{CO}	15.5 ± 0.8	1.0 ± 0.1	146 ± 15
МК	15.3 ± 0.8	4.2 ± 0.2	72 ± 7
МК _{CO}	15.2 ± 0.8	1.3 ± 0.1	140 ± 14
HiSPEC3000	20.0 ± 1.0	2.7 ± 0.3	114 ± 11

На дифрактограммах для всех материалов, синтезированных в атмосфере CO, наблюдаются уширение отражений в области 2θ 39.9° (рис. 3.6), свидетельствующие об уменьшении размера кристаллитов по сравнению с аналогами, полученными в стандартных (атмосфера воздуха) условиях (табл. 3.3).

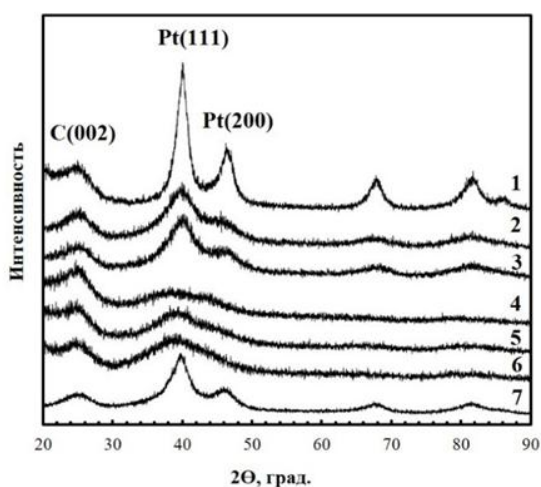


Рисунок 3.6 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C образцов, полученных при использовании в качестве восстановителя МК (1, 2), Ф (3, 4), ЭГ (5, 6) в воздушной атмосфере (1, 3, 5) и в атмосфере CO (2, 4, 6), а также коммерческого Pt/C катализатора HiSPEC3000 (7)

Интересно, что присутствие молекул СО в реакционной среде во время восстановления Pt(IV) приводит к формированию кристаллитов, средний размер которых почти не зависит от природы восстановителя и условий синтеза (табл. 3.3). При этом влияние СО в наибольшей степени выражено для материала, полученного при использовании в качестве восстановителя муравьиной кислоты: $D_{кр}$ в этом случае уменьшается от 4.2 нм до 1.3 нм.

Данные выборочного электронно-микроскопического исследования материалов (рис. 3.7) хорошо коррелируют с результатами обработки рентгенограмм (табл. 3.3). Среди исследованных материалов минимальный размер наночастиц ~ 1.8 нм и наиболее узкое размерное распределение демонстрирует катализатор ЭГ_{СО}. Средний размер НЧ в катализаторе МК_{СО} – около 2 нм, а в МК – 4.3 нм.

Существенная коалесценция наночастиц наблюдается в образце МК и слабо выраженная – в катализаторах МК_{СО} и ЭГ_{СО}. Как и было определено ранее, для образцов, полученных в атмосфере СО характерно более равномерное пространственное распределение наночастиц платины, а также отсутствие агломератов.

Для исследования электрохимических свойств катализаторов были приготовлены чернила по методике, описанной в п. 2.7.1 и нанесены на ВДЭ. Значение ЭХАП катализаторов рассчитывали по водородной области вольтамперограмм, зарегистрированных после завершения стандартизации поверхности образцов (рис. 3.8 а-в). Как и ожидалось, значения ЭХАП платины хорошо коррелируют со средним диаметром кристаллитов, увеличиваясь по мере уменьшения $D_{кр}$ в ряду: МК \ll HiSPEC3000 \leq Ф \approx ЭГ \ll МК_{СО} \leq ЭГ_{СО} \approx Ф_{СО} (табл. 3.3). Таким образом, площадь активной поверхности катализаторов, полученных в атмосфере СО, оказалась значительно больше, чем у аналогичных материалов, синтезированных в воздушной атмосфере (табл. 3.4). Сила тока для этих катализаторов также оказывается большей в водородной области ЦВА (рис. 3.8).

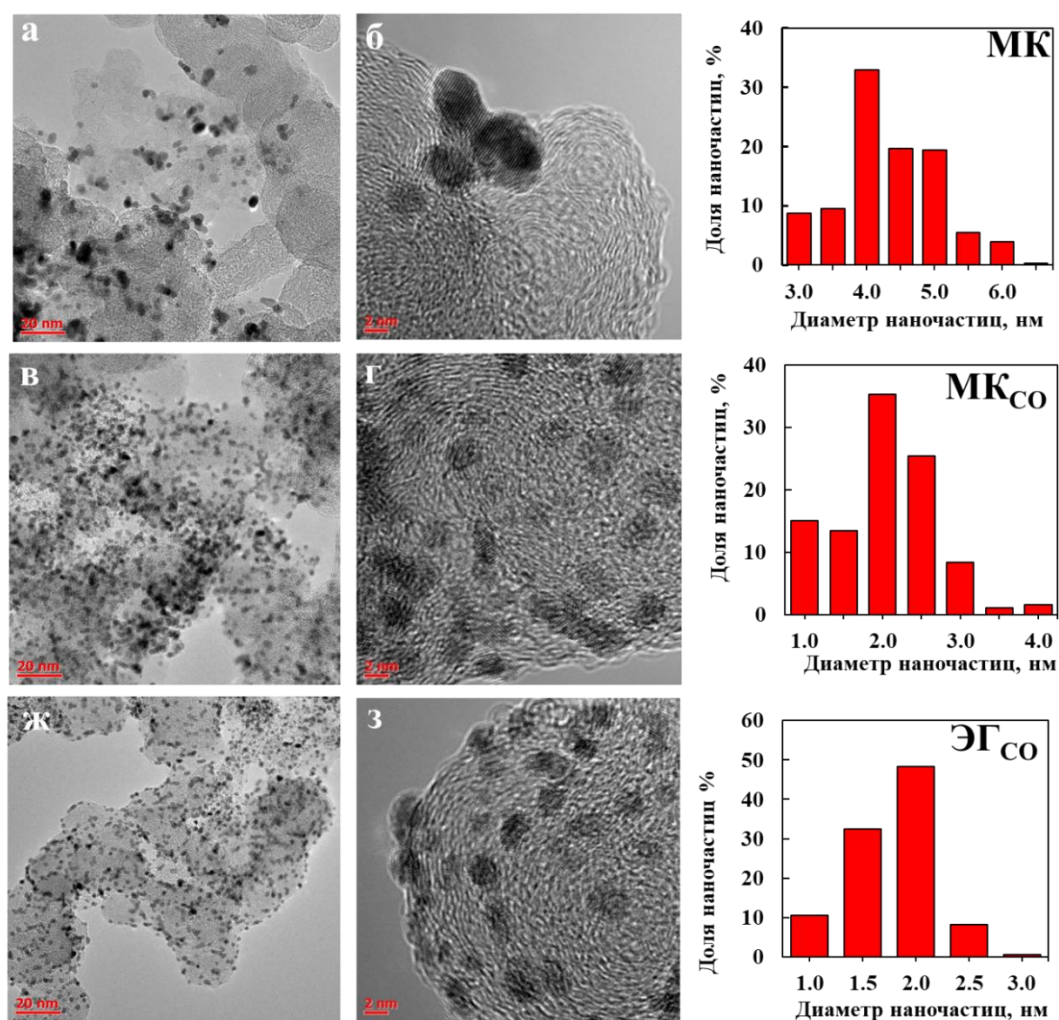


Рисунок 3.7 – ПЭМ-изображения и гистограммы размерного распределения наночастиц в образцах МК (а, б), МК_{CO} (в, г) ЭГ_{CO} (ж, з)

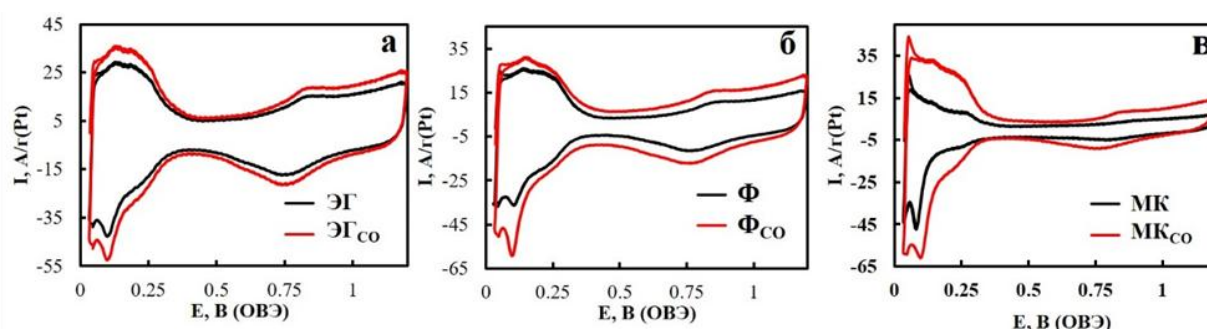


Рисунок 3.8 – Циклические вольтамперограммы Pt/C образцов, полученных при восстановлении ЭГ(а), Ф(б), МК (в). Образцы, полученные в воздушной атмосфере – черная линия, в атмосфере CO – красная линия. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 2-й цикл. Электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный аргоном

Необходимо отметить, что в присутствии СО природа восстановителя и условия восстановления практически не оказали влияния ни на размер кристаллитов (табл. 3.3), ни на ЭХАП платины (табл. 3.4). Ключевое влияние на процессы нуклеации/роста металлических НЧ в этом случае оказывает не природа восстановителя, а адсорбция молекул СО на растущих зародышах платины.

Таблица 3.4 – Параметры, характеризующие протекание РВК на катализаторах при $E = 0.90$ В

Образец	$I_{\text{масс}}, \text{А/г(Pt)}$	$I_{\text{уд}}, \text{А/м}^2(\text{Pt})$	$E_{1/2}, \text{В}$
ЭГ	117 ± 17	0.94 ± 0.09	0.92
ЭГ _{СО}	126 ± 18	0.87 ± 0.09	0.94
Ф	104 ± 15	0.97 ± 0.10	0.89
Ф _{СО}	135 ± 20	0.95 ± 0.10	0.91
МК	22 ± 3	0.31 ± 0.03	0.81
МК _{СО}	121 ± 18	0.89 ± 0.09	0.93
HiSPEC3000	96 ± 14	0.91 ± 0.09	0.89

Об активности катализаторов в РВК судили по величинам кинетических токов и потенциала полуволны $E_{1/2}$, которые определяли на основе нормализованных линейных вольтамперограмм (рис. 3.9 а, табл. 3.4), как это описано в разделе 2.8.4.

Удельные токи при потенциале 0.90 В увеличиваются в ряду $\text{МК} \ll \text{Ф} \leq \text{HiSPEC3000} \approx \text{Ф}_{\text{СО}} \leq \text{ЭГ}_{\text{СО}} \leq \text{МК}_{\text{СО}} < \text{ЭГ}$. Фактически они близки для всех материалов, за исключением МК, для которого значение $I_{\text{уд}}$ в два раза меньше, чем у остальных образцов (табл. 3.4).

Ранее уже отмечалось, что авторы многих публикаций считают, что удельная активность поверхности НЧ платины в РВК зависит от их размера, возрастая при его увеличении [208]. В данном случае размерный эффект не наблюдается. Более того, самая низкая удельная активность (табл. 3.4) зафиксирована для катализатора МК, содержащего наночастицы платины

наибольшего диаметра (табл. 3.4, рис. 3.9). Причиной пониженной удельной активности катализатора МК, на наш взгляд, может быть особая форма нанокристаллов платины, характеризующаяся преобладанием граней, малоактивных в каталитическом отношении [38, 241, 242]. Также для этого катализатора форма ЦВА заметно отличается от таковой для других материалов (рис. 3.8 в).

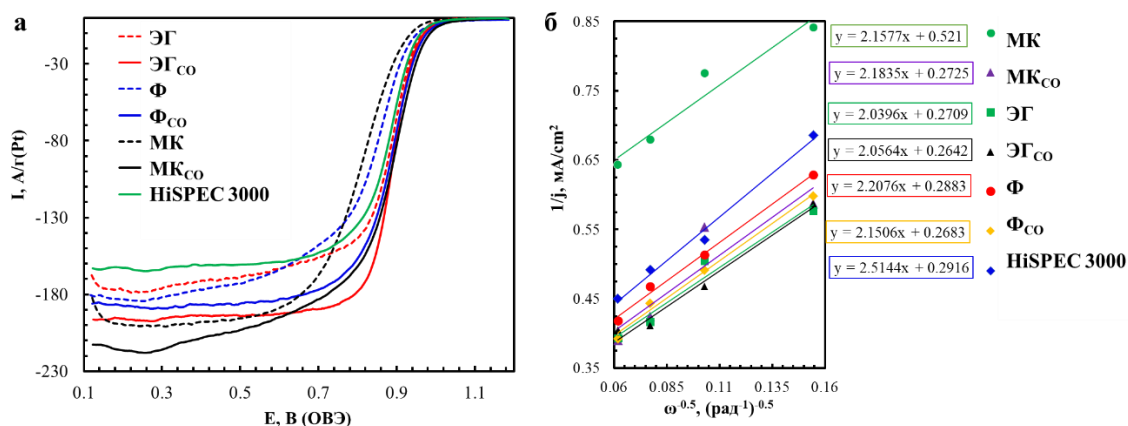


Рисунок 3.9 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для Pt/C катализаторов (а). Скорость вращения диска – 1600 об/мин. Электролит – раствор 0.1 М HClO_4 , насыщенный кислородом при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Зависимость в координатах Коутецкого-Левича для $E = 0.90$ В (ОВЭ) (б)

Масс-активность катализаторов, определяемая формой кристаллитов, удельной активностью и ЭХАП, растет в ряду: $\text{МК} \ll \text{Ф} \approx \text{HiSPEC3000} < \text{ЭГ} \leq \text{МК}_{\text{CO}} \leq \text{Ф}_{\text{CO}} \approx \text{ЭГ}_{\text{CO}}$ (табл. 3.4). При этом все материалы, полученные в атмосфере СО, обладают более высокой масс-активностью по сравнению с аналогичными образцами, синтезированными в воздушной среде, и с коммерческим катализатором (табл. 3.4). Более высокие значения для этих катализаторов имеет и потенциал полуволны (табл. 3.4). На всех исследованных электрокатализаторах РВК реализуется по характерному для платины четырехэлектронному механизму (рис. 3.9 б).

Отметим, что электрохимические характеристики образцов, полученные в атмосфере СО, очень близки (табл. 3.4). Например, их масс-активность в РВК колеблется в пределах 121-135 А/г(Рt), а удельная активность составляет 0.87-0.89 А/м²(Рt) (табл. 3.4). Практически одинаковое значение имеет и потенциал полуволны (0.93-0.94 В).

Совокупность полученных результатов позволяет констатировать: природа газовой атмосферы, а именно наличие молекул СО, оказывает решающее влияние на структурно-морфологические характеристики Рt/С катализаторов, получаемых методами жидкофазного синтеза. При проведении синтеза в атмосфере воздуха размер и размер формирующихся наночастиц платины зависит от природы восстановителя и условий жидкофазного синтеза (состав среды, рН, температура). Однако в присутствии молекул СО, последние, в силу сильного хемосорбционного взаимодействия с платиной, вытесняют другие виды адсорбатов с поверхности растущих зародышей платины, повышая энергию активации их роста. Выступая в роли эффективного стабилизатора, они препятствуют также агрегации НЧ. В результате формируются Рt/С катализаторы, содержащие наночастицы меньшего размера с узким размерным распределением (табл. 3.4, рис. 3.7) и, как следствие, высокими значениями ЭХАП. Осаждение и закрепление частиц Рt на межфазной границе с углеродом незначительно затрудняется, что приводит к некоторому уменьшению массовой доли металла в образцах. В результате катализаторы, полученные в атмосфере СО демонстрируют более высокую активность в РВК по сравнению с аналогами, синтезированными в атмосфере воздуха.

3.4 Влияние начала введения монооксида углерода в реакционную среду на процесс образования НЧ

Наиболее сильное влияние молекул СО на размер наночастиц платины, формируемых в процессе жидкофазного синтеза, наблюдается в случае использования в качестве восстановителя муравьиной кислоты. Поэтому,

именно для этой системы была проведена проверка возможности управления размером НЧ посредством введения СО в реакционную смесь на разных этапах жидкофазного синтеза [126]. Для этого пропускание СО через реакционную смесь начинали в разные моменты времени после начала синтеза: через 0 (с самого начала), 5, 10, 20, 30 и 60 минут. Для полученных Pt/C катализаторов, содержавших 15-17% масс. Pt, определяли средний размер наночастиц Pt и ЭХАП, рассчитанную по данным циклической вольтамперометрии (рис. 3.10).

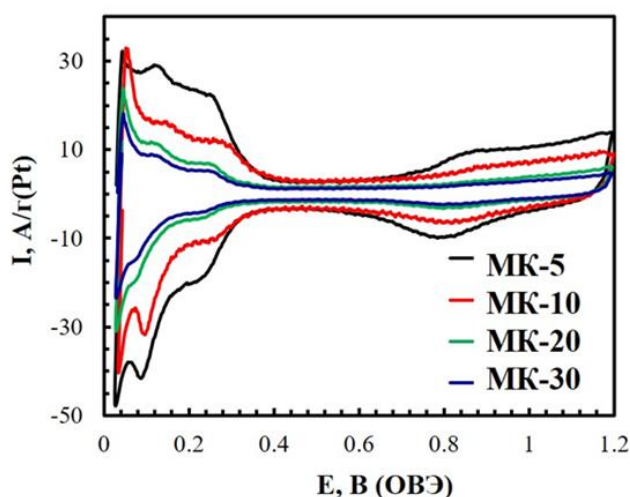


Рисунок 3.10 – ЦВА (2-й цикл) образцов Pt/C катализатора, полученных при восстановлении Pt(IV) муравьиной кислотой. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный аргонном. Время, прошедшее от начала синтеза до начала пропускания СО: МК-5 – 5 минут, МК-10 – 10 минут, МК-20 – 20 минут, МК-30 – 30 минут

Установлено, что пропускание СО, действительно, «замораживает» процессы нуклеации/роста зародышей платины. Помимо очевидного подтверждения возможности управления размером наночастиц и, как следствие, величиной ЭХАП, полученные результаты (рис. 3.11) дают ценную информацию о кинетике формирования зародышей платины: нуклеация НЧ происходит в течение первых 5 минут синтеза, а последующий интенсивный рост практически заканчивается уже через 11 минут после начала синтеза. Об этом свидетельствует резкое изменение значений $D_{кр}$ и ЭХАП в диапазоне

времен введения «затормаживающего агента» примерно от 5 до 10 минут после начала синтеза (рис. 3.11).

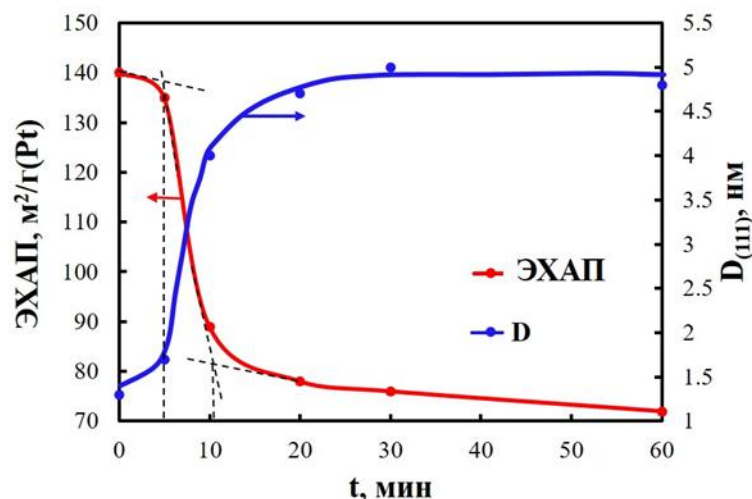


Рисунок 3.11 – Зависимость среднего размера кристаллитов платины и ЭХАП Pt/C катализаторов от времени, прошедшего с начала синтеза до момента начала пропускания CO. Восстановитель – муравьиная кислота

Для того, чтобы детальнее отследить процесс образования НЧ в ходе синтеза в присутствии CO и определить наличие или отсутствие вклада гомогенной и гетерогенной нуклеации мы осуществили эксперимент на основе формальдегидного метода синтеза, в котором в реакционную среду изначально вносили углеродный носитель и останавливали синтез материалов Ф и Ф_{CO} через 5, 15 и 30 минут после начала процесса восстановления, отфильтровывали и определяли массовую долю платины гравиметрическим методом анализа (табл. 3.5) [125]. Дополнительно *in situ* отбирали алиquotы реакционной смеси через эти же промежутки времени (5, 15 и 30 минут) после начала процесса восстановления, наносили их на специальную медную сеточку и исследовали методом ПЭМ. Оценивали такие параметры как наличие/отсутствие наночастиц платины, средний размер наночастиц, размерное распределение и пространственное распределение НЧ по углеродному носителю. На рисунке 3.12 представлена схема экспериментального исследования, иллюстрирующая ключевые этапы синтеза и анализа Pt/C образца.

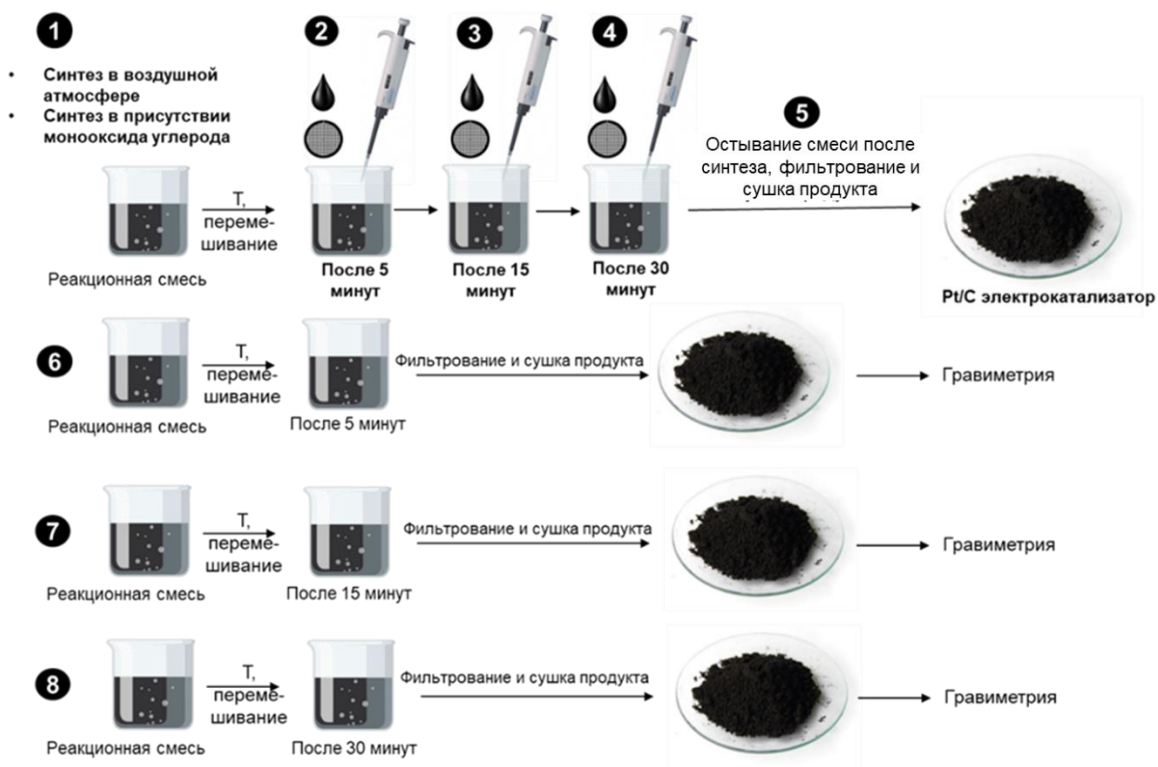


Рисунок 3.12 – Схематичное представление исследования

Этап 1 посвящен подготовке реакционной среды и использованию воздушной атмосферы (стандартный способ синтеза) или проведению синтеза в атмосфере CO (оптимизированный способ синтеза). На этой стадии осуществлялось насыщение реакционной смеси монооксидом углерода методом барботирования в случае проведения синтеза по модифицированной методике (рис. 3.12). Для этого использовалась герметичная установка, обеспечивающая контролируемые условия подачи свежеприготовленного газа. Этапы 2–4 отражают динамику процесса, при котором после добавления всех реагентов и достижения температурного режима 80°C начинался отсчет времени реакции. Пробы отбирались через 5, 15 и 30 минут после начала процесса, что позволило фиксировать изменения в системе на различных временных интервалах. Это обеспечило возможность анализа кинетики процесса и промежуточных состояний реакционной смеси. По истечению 30 минут реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, после чего проводили фильтрование и сушку полученного продукта (Этап 5).

Для углубленного изучения влияния времени на свойства катализатора были выполнены три независимых синтеза (Этапы 6–8), в которых процесс останавливали через 5, 15 и 30 минут после начала восстановления (рис. 3.12). Это позволило получить серию образцов с различной степенью завершенности реакции и определить массовую долю платины в них. Такой же эксперимент провели для синтеза с доступом кислорода (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Состав и средний размер наночастиц, определенный методом ПЭМ для каждого из Pt/C катализаторов в различное время в процессе синтеза

Образец	После 5 минут		После 15 минут		После 30 минут		После завершения синтеза	
	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. нч}}, \text{нм}$	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. нч}}, \text{нм}$	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. нч}}, \text{нм}$	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. нч}}, \text{нм}$
Ф	6.0 ± 0.2	2.4 ± 0.2	14.9 ± 0.4	1.9 ± 0.2	19.0 ± 0.6	2.1 ± 0.2	19.6 ± 0.6	2.4 ± 0.2
Ф _{СО}	<2	1.3 ± 0.1	10.3 ± 0.3	1.6 ± 0.2	15.6 ± 0.5	1.8 ± 0.2	20.3 ± 0.6	2.0 ± 0.2

На основе полученных данных для всех образцов после синтеза длительностью 5 минут установлена низкая массовая доля платины за счет того, что только часть прекурсора восстановилась и/или образовавшиеся наночастицы платины не осели на углеродный носитель (табл. 3.5). На ПЭМ-изображениях для образца Ф-5 наблюдается небольшое число наночастиц среднего размера 3-5 нм и 1-2 нм (рис. 3.13). Для материала Ф_{СО}-5 на всех изученных фотографиях удалось найти единичные наночастицы и оценить их средний размер, который составил 1.3 нм (табл. 3.5). На этапах 15 и 30 минут после начала восстановления для всех образцов наблюдается постепенное увеличение массовой доли платины (табл. 3.5). Однако, для материала Ф_{СО} увеличение массовой доли Pt происходит медленнее, чем в условиях стандартного формальдегидного метода (табл. 3.5). Фотографии ПЭМ микроструктуры различаются для всех образцов на этапе 15 и 30 минут. Так, для материала Ф-15 и Ф-30 наблюдается постепенное увеличение числа наночастиц размером 1-3 нм и появление агломератов 7-10 нм (рис. 3.13). Для

образцов Φ_{CO-15} и Φ_{CO-30} наблюдается равномерное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя, отсутствие агломератов (рис. 3.13). Тем не менее число частиц на photographs материала Φ_{CO-15} и Φ_{CO-30} существенно меньше, по сравнению с образцами $\Phi-15$ и $\Phi-30$ (рис. 3.13).

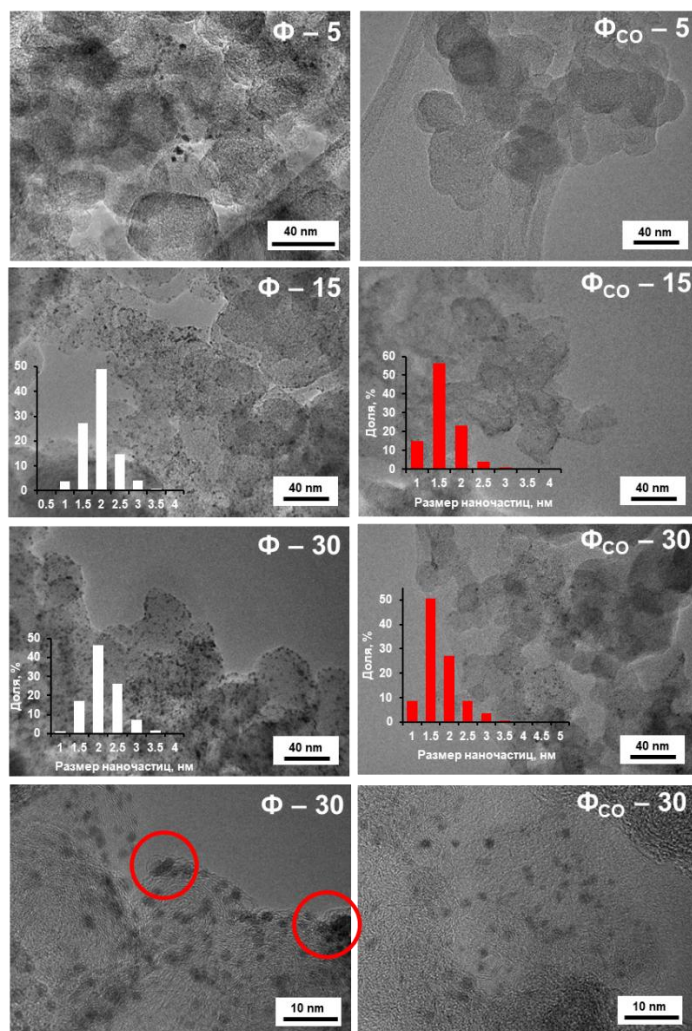


Рисунок 3.13 – ПЭМ-изображения Pt/C образцов на различных стадиях синтеза: через 5 минут от начала восстановления ($\Phi-5$, Φ_{CO-5}), через 15 минут ($\Phi-15$, Φ_{CO-15}), через 30 минут ($\Phi-30$, Φ_{CO-30}) и после завершения синтеза (Φ , Φ_{CO}). На каждой фотографии представлены гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах

Средний размер наночастиц постепенно растет в процессе синтеза всех образцов, однако при переходе от $\Phi-5$ к $\Phi-15$ наблюдается снижение среднего размера наночастиц (табл. 3.5). Это может быть связано с быстрым

восстановлением, агрегацией и осаждением некоторого количества крупных частиц платины в первый момент стандартного формальдегидного синтеза (рис. 3.13, табл. 3.5).

На основании проведенного *ex situ* исследования можно сделать вывод о различии в процессе образования наночастиц в Pt/C катализаторах для методик, реализуемых в воздушной и CO-атмосфере. Особенность способа синтеза катализаторов в присутствии CO может заключаться в высоком вкладе гомогенного процесса образования наночастиц в начале синтеза. И только после 30 минут от начала восстановления Pt происходит осаждение наночастиц на углеродный носитель.

3.5 Влияние массовой доли платины на микроструктуру и функциональные характеристики катализаторов, синтезированных в CO-атмосфере

Разработанный метод синтеза в CO-содержащей атмосфере, как было показано в предыдущих разделах, позволяет эффективно управлять процессами нуклеации и роста наночастиц платины. Однако для его практического применения в создании катализаторов для ПОМТЭ необходимо было продемонстрировать возможность получения материалов с различной массовой долей металла, поскольку именно этот параметр напрямую влияет на удельную мощность топливного элемента. В данном разделе представлены результаты получения и изучения серии Pt/C катализаторов (Ф20–Ф40) с массовой долей платины от 20 до 40%, полученных с использованием разработанного подхода (табл. 3.6) [243].

Синтез катализаторов проводили в условиях, оптимизированных в разделах 3.2–3.4, варьируя массу углеродного носителя Vulcan XC-72 для достижения заданного содержания металла. Рентгенофазовый анализ показал (рис. 3.14 а), что средний размер кристаллитов платины во всех полученных образцах оставался на уровне 1.2–1.3 нм, без существенной зависимости от массовой доли Pt. Более детальная информация о размерах и морфологии

наночастиц была получена методом ПЭМ (рис. 3.14 б-е). Анализ ПЭМ-изображений и построенных гистограмм распределения (рис. 3.14б-е) выявил, что средний размер наночастиц незначительно увеличивался с ростом содержания платины от 2.0 нм для Ф20 до 2.6 нм для Ф40 (табл. 3.6). Ключевым результатом является исключительно узкая размерная дисперсия при котором более 60% НЧ размером 2-2.5 нм, а также их пространственная однородность на поверхности носителя.

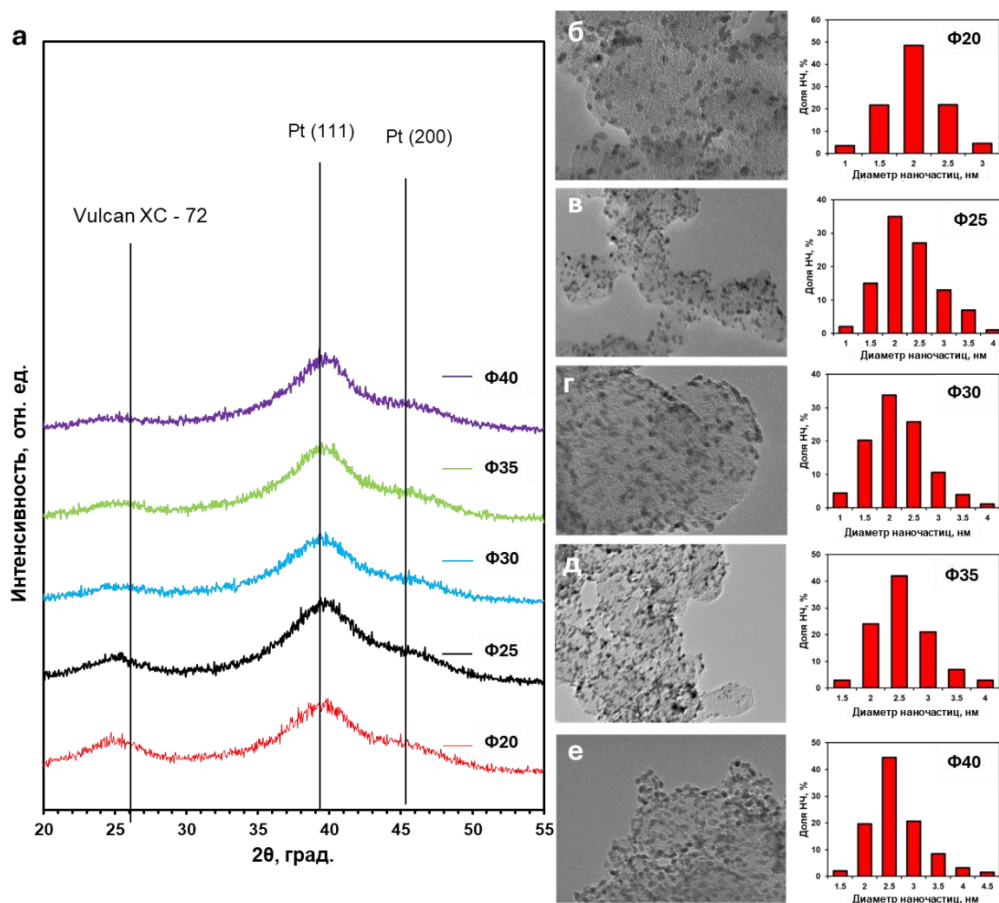


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы Pt/C катализаторов (а). ПЭМ-изображения Pt/C катализаторов с различной массовой долей платины и гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах: Ф20 (б), Ф25 (в), Ф30 (г), Ф35 (д), Ф40 (е)

Электрохимические характеристики полученных материалов изучали с использованием циклической вольтамперометрии и метода вращающегося дискового электрода. Циклические вольтамперограммы всех образцов (рис. 3.15 а) имеют характерный для платины вид с хорошо выраженными

областями адсорбции/десорбции водорода. Рассчитанные значения ЭХАП закономерно снижались с увеличением массовой доли платины от 120 м²/г(Pt) для Ф20 до 88 м²/г(Pt) для Ф40, что связано с некоторым увеличением среднего размера НЧ и степенью их коалесценции (табл. 3.6). Тем не менее, значения ЭХАП для всех катализаторов серии Ф превышали таковые для коммерческих аналогов, что является подтверждением более эффективного использования платины.

Таблица 3.6 – Состав, структурно-морфологические и электрохимические параметры полученных Pt/C катализаторов и коммерческих образцов сравнения

Образец	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср.кр}}, \text{нм}$ (РФА)	$D_{\text{ср. нч}}, \text{нм}$ (ПЭМ)	ЭХАП, м ² /г(Pt)	ЭХАП ₅₀₀₀ , м ² /г(Pt)
Ф ₂₀	20.4 ± 0.6	1.2 ± 0.1	2.0 ± 0.2	120 ± 12	103 ± 10
Ф ₂₅	24.7 ± 0.7	1.2 ± 0.1	-	116 ± 12	100 ± 10
Ф ₃₀	30.9 ± 0.9	1.3 ± 0.1	2.6 ± 0.3	98 ± 10	84 ± 8
Ф ₃₅	34.0 ± 1.0	1.3 ± 0.1	-	93 ± 9	80 ± 8
Ф ₄₀	39.0 ± 1.2	1.3 ± 0.1	2.6 ± 0.3	88 ± 9	76 ± 8
HiSPEC3000	20.0 ± 0.6	2.2 ± 0.2	2.8 ± 0.3	84 ± 8	69 ± 7
HiSPEC4000	40.0 ± 1.2	3.7 ± 0.2	3.7 ± 0.4	62 ± 6	55 ± 5

Важнейшей частью работы стала оценка стабильности катализаторов в условиях ускоренных стресс-тестов. На рисунке 3.15б представлена зависимость ЭХАП от числа циклов тестирования. Анализ полученных данных выявил два ключевых результата. Во-первых, скорость деградации (коэффициент наклона прямых) для синтезированных катализаторов была практически идентичной для аналогов с близким содержанием платины (Ф20/HiSPEC3000, Ф40/HiSPEC4000). Во-вторых, и это наиболее важно, относительное сохранение ЭХАП после 5000 циклов для всех катализаторов серии Ф составило 86%, что было выше, чем у коммерческих образцов. Несмотря на меньший начальный размер наночастиц, что традиционно

ассоциируется с пониженной стабильностью, катализаторы серии Φ продемонстрировали превосходную устойчивость к деградации.

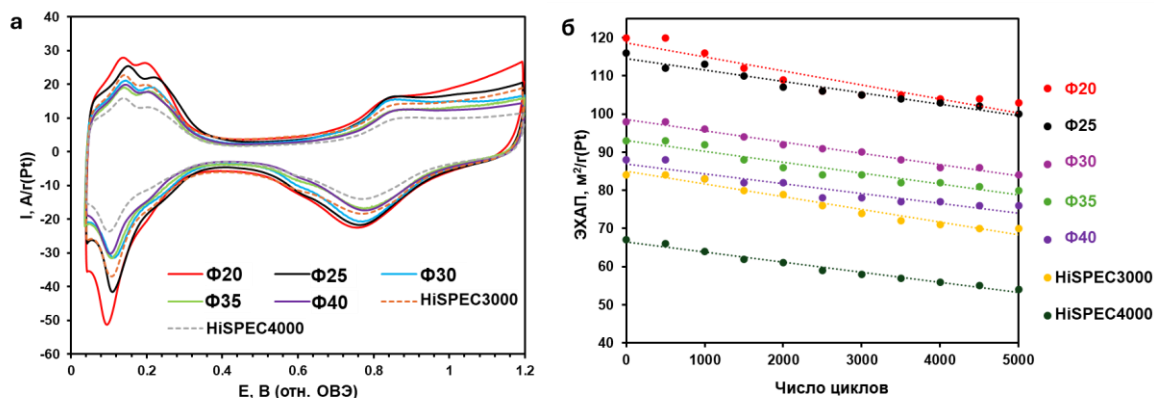


Рисунок 3.15 – Циклические вольтамперограммы образцов Pt/C (а). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – раствор 0.1 М HClO_4 , насыщенный Ar при атмосферном давлении. Зависимость ЭХАП катализаторов от числа циклов стресс-тестирования (б). Условия стресс-тестирования: 5000 циклов, 0.6 – 1.0 В. Электролит – раствор 0.1 М HClO_4 , насыщенный Ar при атмосферном давлении

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

Было установлено, что именно структурная упорядоченность (равномерность размера и пространственного распределения НЧ по носителю) обеспечивает синтезированным катализаторам по разработанной методике одновременно высокие значения ЭХАП, активность в РВК и повышенную стабильность, несмотря на малый размер наночастиц. Полученные катализаторы превосходили коммерческие аналоги (HiSPEC3000 и HiSPEC4000) по функциональным характеристикам как до, так и после стресс-тестирования, демонстрируя, что равномерность распределения НЧ по размеру и по поверхности носителя может компенсировать влияние малого размера НЧ на стабильность.

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

Представленные в данной главе результаты исследования опубликованы в научных статьях:

1. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Volochaev V.A., Belenov S.V. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // *Inorganic Materials*. 2015. Vol. 51, № 12. P. 1258–1263.
2. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Volochaev V.A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC // *Springer Proceedings in Physics*. 2015. Vol. 175. P. 37–49.
3. Guterman V.E., Belenov S.V., Alekseenko A.A., Lin R., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts // *Electrocatalysis*. 2018. Vol. 9, № 5. P. 550–562.

4. Guterman V.E., Belenov S.V., Alekseenko A.A., Tabachkova N.Y., Volochaev V.A. *The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts // Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53, № 5. P. 531–539.
5. Kirakosyan S.A., Alekseenko A.A., Guterman V.E., Volochaev V.A., Tabachkova N.Y. *Effect of CO atmosphere on morphology and electrochemically active surface area in the synthesis of Pt/C and PtAg/C electrocatalysts // Nanotechnologies in Russia*. 2016. Vol. 11, № 5-6. P. 287–296.
6. Guterman V.E., Alekseenko A.A., Volochaev V.A., Tabachkova N.Y. *Synthesis of nanostructured Pt/C electrocatalysts and effects of ambient atmosphere composition and an intermediate support on their microstructure // Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, № 1. P. 23–28.
7. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I. *Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // Journal of Solid State Electrochemistry*. 2017. Vol. 21, № 10. P. 2899–2907.
8. Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Volochaev V.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. *Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental*. 2018. Vol. 226. P. 608–615.
9. Paperzh K., Alekseenko A., Danilenko M., Pankov I., Guterman V.E. *Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts // ACS Applied Energy Materials*. 2022. Vol. 5, № 8. P. 9530–9541.
10. Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Volochaev V.A., Pankov I.V., Safronenko O.A., Guterman V.E. *Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? // Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021. Vol. 11. P. 593–606.

ГЛАВА 4 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРИИ Pt/C-КАТАЛИЗАТОРОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ МАСШТАБИРОВАННОГО ПРОИЗВОДСТВА

4.1 Взаимосвязь электрохимического поведения и микроструктуры электрокатализаторов

Разработанный способ получения лег в основу патента РФ №2695999 от 30.07.2019 «Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами» (Авторы: Алексеенко А.А., Беленов С.В., Гутерман В.Е.), в котором описаны возможности вариации условий протекания процесса и используемых реагентов. После проведения дополнительной оптимизации в части подбора состава растворителя и атмосферы, восстанавливающего агента, отвечающего принципам зеленой химии, оптимизации процедуры удаления монооксида углерода, оптимального температурного режима, процедуры постобработки суспензии Pt/C, этапа фильтрования, промывания и сушки образца метод был внедрен в малом инновационном предприятии ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» и отмасштабирован до получения не менее 100 грамм продукта за один производственный цикл (Приложение 1).

На основе оригинальной технологии ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», находящейся в режиме know-how, создано серийное производство нанесенных электрокатализаторов с различной массовой долей платины. В качестве углеродного носителя при приготовлении катализаторов, содержащих 20 – 40% масс. платины использована углеродная сажа Vulcan XC72 (Cabot Co.), для катализаторов с содержанием платины выше 60% масс. - KetjenblackEC 300J.

Далее в сравнении с импортным аналогом HiSPEC4000 было выполнено исследование серии катализаторов [244]. Наноструктурные катализаторы PM20, PM30, PM40 и PM60, содержащие от 20 до 60% масс. платины (табл. 4.1), соответственно, содержат наночастицы платины, распределенные на поверхности и в порах частиц углеродных носителей. По результатам

рентгеновской дифрактометрии электрокатализаторы серии РМ характеризуются средним размером кристаллитов платины от 2.1 до 4.0 нм (рис. 4.1). Наибольший размер кристаллитов – около 4.0 нм характерен для материала РМ60 с наибольшим содержанием платины.

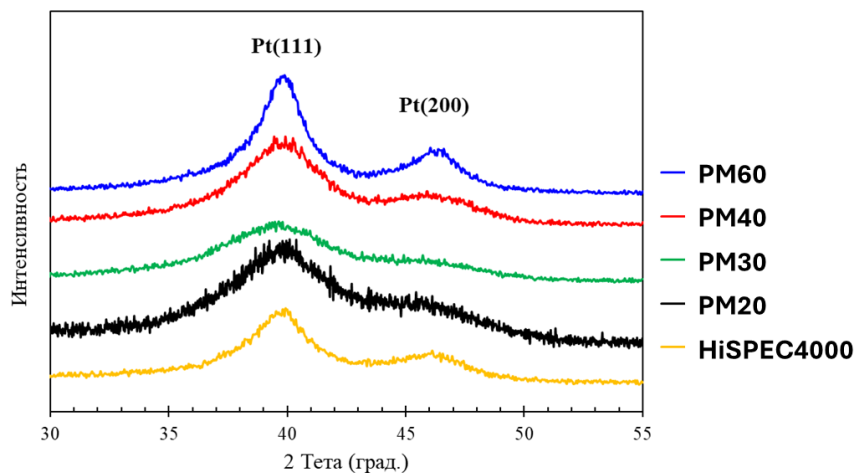


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы Pt/C катализаторов

Значения средних размеров наночастиц, определенные по фотографиям просвечивающей электронной микроскопии, в целом согласуются с результатами расчета размера кристаллитов по уравнению Шеррера (табл. 4.1). Для всех образцов серии РМ характерно равномерное распределение наночастиц платины по поверхности углеродного носителя (рис. 4.2). На фотографиях всех образцов можно отметить наличие небольшого числа агрегатов размером около 4–5.5 нм (рис. 4.2). Известно, что увеличение содержания платины в катализаторах, как правило, приводит к уменьшению среднего расстояния между наночастицами, что повышает вероятность их коалесценции и, как следствие, обуславливает увеличение среднего размера частиц [245]. Среди исследуемых электрокатализаторов наибольшим размером наночастиц и, как уже было отмечено, кристаллитов платины, характеризуются образцы с высоким содержанием металла (табл. 4.1, рис. 4.2).

Для исследования электрохимических свойств катализаторов на ВДЭ были нанесены чернила, приготовленные по методике, описанной в п. 2.7.2. Типичные ЦВА исследованных образцов представлены на рис. 4.3.

Практически во всем диапазоне потенциалов токи на катодной и анодной ветвях ЦВА, в расчете на единицу массы платины, увеличиваются в ряду: HiSPEC4000 < PM60 < PM40 \approx PM30 < PM20. Катализаторы серии PM показывают более высокие значения ЭХАП, чем импортный аналог с тем же содержанием платины (табл. 4.2).

Таблица 4.1 – Состав и структурно-морфологические характеристики Pt/C электрокатализаторов

Образец	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср кр}}, \text{нм (РФА)}$	$D_{\text{ср нч}}, \text{нм (ПЭМ)}$
PM20	20.0 ± 1.0	2.5 ± 0.2	2.3 ± 0.2
PM30	30.0 ± 1.5	2.8 ± 0.3	2.9 ± 0.3
PM40	40.0 ± 2.0	3.2 ± 0.2	3.1 ± 0.3
PM60	60.0 ± 3.0	3.5 ± 0.2	3.9 ± 0.4
HiSPEC4000	40.0 ± 2.0	3.4 ± 0.2	3.4 ± 0.3

Судя по результатам ПЭМ, представленным в табл. 4.1 и на рис. 4.2, высокие значения ЭХАП обусловлены не столько малым размером наночастиц платины, сколько равномерностью их пространственного распределения (слабой агрегацией частиц) и высокой доступностью по отношению к электролиту.

Мы полагаем, что позитивные особенности микроструктуры катализаторов серии PM обусловлены использованием методики получения, разработанной в ходе подготовки диссертационного исследования и оптимизированной на базе ООО «ПРОМЕТЕЙ РД».

Каталитическую активность Pt/C катализаторов определяли методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. На основе полученных вольтамперограмм (рис. 4.3 а, б) проводили анализ зависимости тока при потенциале 0.90 В от скорости вращения дискового электрода в координатах Коутецкого–Левича (табл. 4.2). Это позволило определить значения кинетических параметров РВК и сравнить активности исследуемых катализаторов.

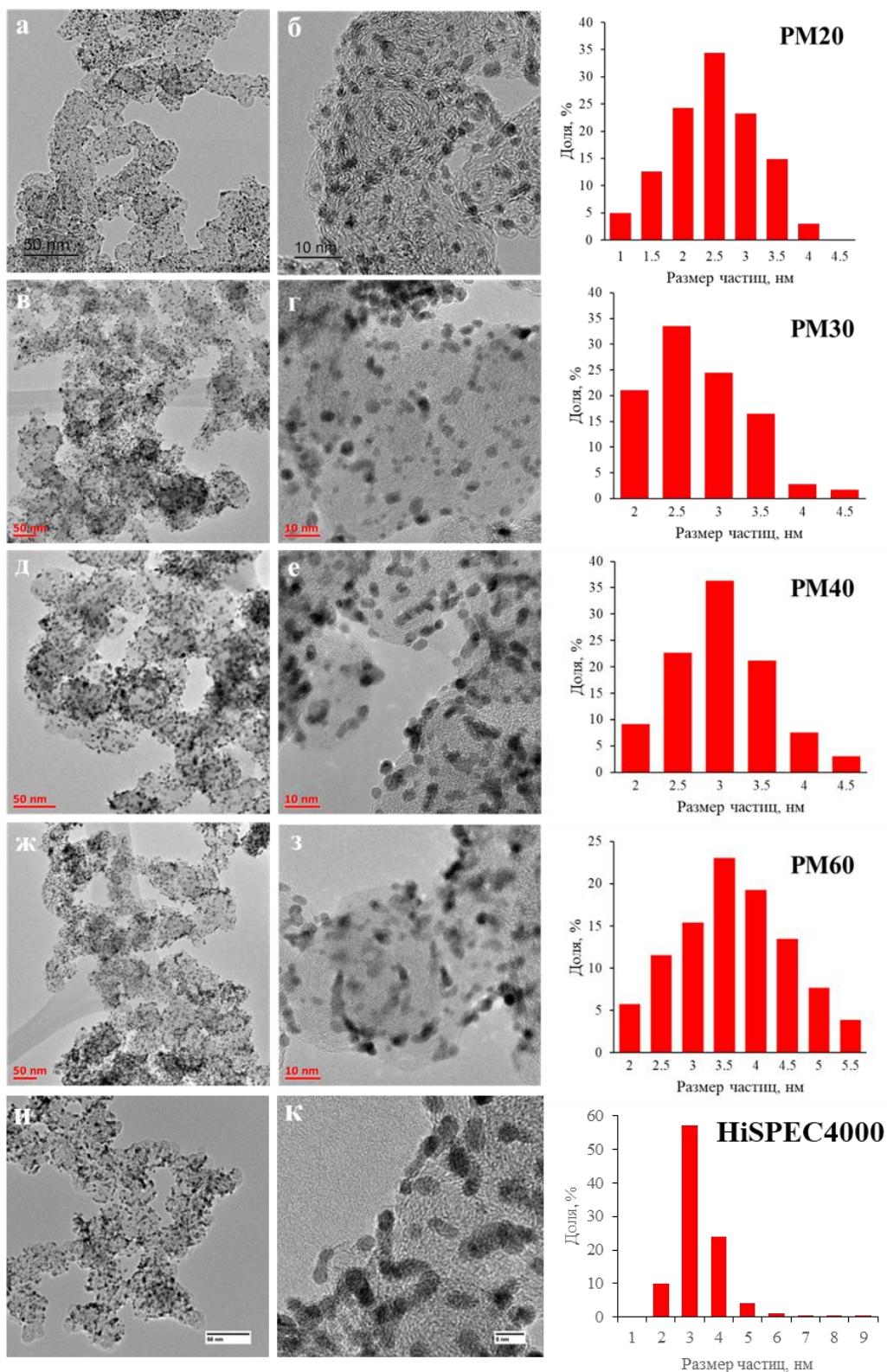


Рисунок 4.2 – ПЭМ-изображения Pt/C материалов и гистограммы распределения наночастиц по размеру: PM20 (а, б), PM30 (в, г), PM40 (д, е), PM60 (ж, з), HiSPEC4000 (и, к)

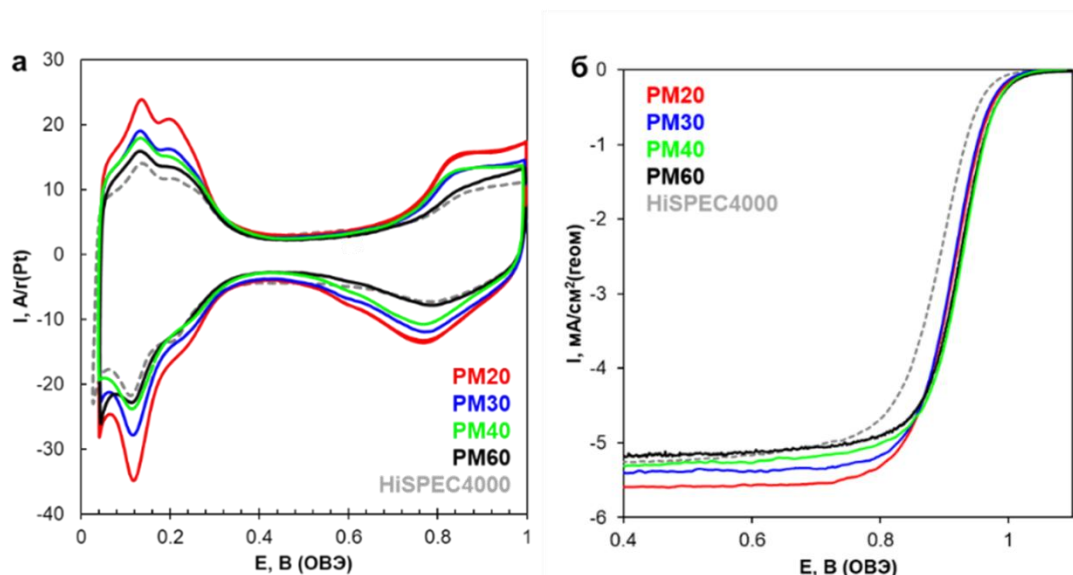


Рисунок 4.3 – Циклические вольтамперограммы Pt/C катализаторов. 2-й цикл. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор HClO_4 , насыщенный аргоном (а). Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для Pt/C. Скорость вращения диска – 1600 об/мин. Электролит – раствор 0.1 М HClO_4 , насыщенный кислородом при атмосферном давлении.

Скорость развертки потенциала 20 мВ/с (б)

По увеличению масс-активности в РВК и потенциала полуволны РВК исследованные катализаторы, соответственно, располагаются в ряд: HiSPEC4000 \ll PM60 \approx PM30 \approx PM40 \approx PM20 (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Электрохимические характеристики Pt/C электрокатализаторов

Образец	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$I_{\text{масс}}$, $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В
PM20	91 ± 9	360 ± 36	0.91
PM30	75 ± 8	343 ± 34	0.91
PM40	66 ± 7	350 ± 35	0.92
PM60	70 ± 7	330 ± 33	0.90
HiSPEC4000	58 ± 6	159 ± 16	0.88

Известно, что эффективность применения платиносодержащих катализаторов в МЭБ твердополимерных топливных элементов далеко не всегда коррелирует с их поведением в электрохимической ячейке, т. к. условия

функционирования катализатора в МЭБе существенно отличаются от таковых для полуэлемента с жидким электролитом [245-247]. В частности, в каталитическом слое МЭБа существенно меняются условия подвода реагентов и отвода продуктов к/от наночастиц платины; важную роль играет влажность подводимых газов, скорость их подвода, особенности распределения протонпроводящего иономера в каталитическом слое, пористость, толщина слоя и т.д. В связи с этим исследование в катализатора в составе МЭБ является важным этапом, необходимым для понимания эффективности его работы в реальном топливном элементе. Первоначально для испытаний были выбраны образцы PM20–PM60 (20-60 масс.% Pt), а также импортный катализатор HiSPEC4000 (40 масс.% Pt). Определение активности в составе МЭБ синтезированных Pt/C катализаторов с различным содержанием платины на проводилось базе Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН, г. Черноголовка). Описание методики подготовки МЭБ и протокола тестирования указано в п. 2.9.1.

На рисунке 4.4 представлены вольтамперные и мощностные кривые для изученных МЭБ. Исследованные образцы МЭБ демонстрируют типичное поведение для единичных топливных элементов с протонообменной мембраной. Напряжение холостого хода для всех образцов составляет около 900 мВ, что свидетельствует об отсутствии существенных паразитных токов утечки. При увеличении плотности тока наблюдается монотонное снижение напряжения, обусловленное ростом поляризации: активационная поляризация доминирует в области малых токов; омическая поляризация определяет наклон кривых в средней области токов; концентрационная поляризация проявляется при высоких плотностях тока, приводя к резкому падению напряжения. В режиме работы топливного элемента показано, что наиболее эффективными являются электрокатализаторы PM30 и PM20 (рис. 4.4). Максимальная мощность, полученная в модельном топливном элементе с использованием полученного катализатора PM30 составила 407 мВт/см^2 при загрузке активного металла 0.382 мг/см^2 (1066 Вт/г), что значительно

превышает мощность МЭБ с коммерческим электрокатализатором HiSPEC4000 испытанного в аналогичных условиях, которая составила 253 мВт/см² (622 Вт/г при загрузке платины 0.407 мг/см²).

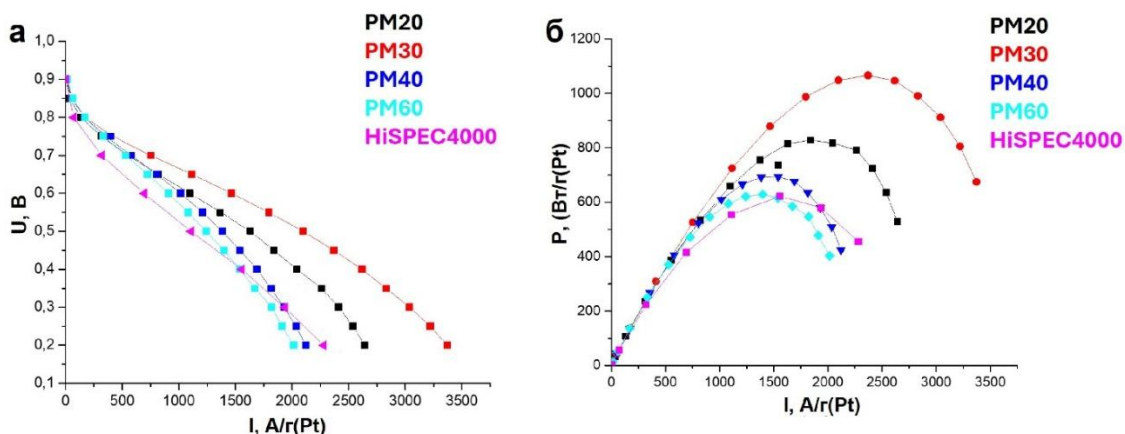


Рисунок 4.4 – Вольтамперные (а) и мощностные (б) удельные характеристики МЭБ с исследуемыми катализаторами с различной массовой долей платины

Дополнительно было проведено тестирование катализаторов серии PM, нанесенных на мембрану GoreSelect методом трафаретной печати как это описано в разделе 2.9 на базе ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка). На рисунке 4.5 представлены вольтамперные и мощностные характеристики мембранно-электродных блоков с разработанными катализаторами серии PM, нормированные на активную площадь электрода.

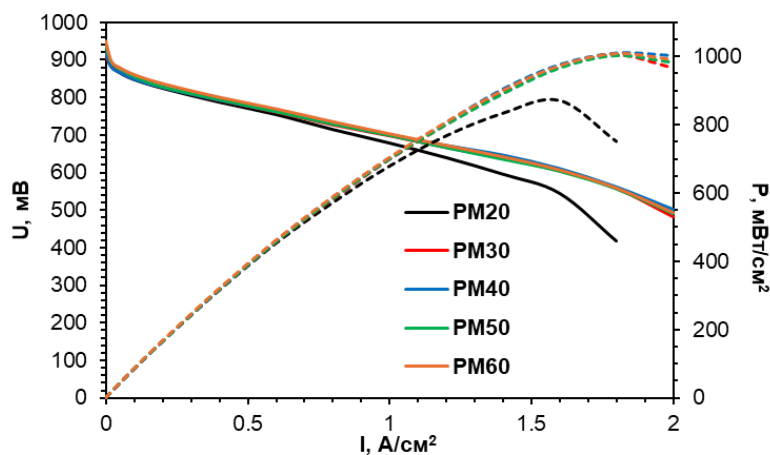


Рисунок 4.5 – Вольтамперные и мощностные удельные характеристики МЭБ на активную площадь

По результатам исследования максимальная удельная мощность достигается для образца PM30 \approx 2500 мВт/г при токе \sim 4500 А/г. При нормировке на активную площадь максимальная мощность \approx 950–1000 мВт/см² при токе \sim 1.8 А/см². Образец PM20 в составе МЭБ демонстрирует наименьшую максимальную мощность, что, вероятно, связано с более толстым каталитическим слоем при одинаковой загрузке МПГ при его формировании методом трафаретной печати. Образцы PM40, PM50 и PM60 показывают близкие значения мощности, что указывает на наличие оптимума по соотношению активность/стоимость для образца PM30.

4.2 Исследование деградации электрокатализаторов методами ускоренного стресс-тестирования

Сравнение устойчивости к деградации отечественных и зарубежных коммерческих продуктов в актуальных протоколах ускоренного стресс-тестирования может помочь оценить их достоинства и недостатки. Новизной этой части исследования является изучение оригинальных коммерческих продуктов PM20 и PM40 отечественного производства, поведение которых в ускоренном стресс-тестировании ранее не было описано в научных публикациях [248, 249].

Перед настоящим исследованием, посвященным изучению процессов деградации Pt/C-электрокатализаторов в УСТ, были поставлены следующие задачи:

- проведение систематического исследования влияния атмосферы на особенности деградации электрокатализаторов;
- оценка и сравнение функциональных характеристик и особенностей деградации отечественных и зарубежных коммерческих электрокатализаторов близкого состава;
- Изучение влияния содержания платины на стабильность катализаторов при использовании «старт-стоп» протокола стресс-тестирования.

Для систематического исследования деградации электрокатализаторов был выбран ряд катализаторов с 20 и 40% содержанием драгоценного металла: Johnson Matthey (Великобритания): HiSPEC3000 (20% Pt), HiSPEC4000 (40% Pt,) и компании «ПРОМЕТЕЙ РД» (Россия): PM20 (20% Pt), PM40 (40% Pt).

На рентгенограммах всех Pt/C катализаторов имеются характерные пики отражений граней платины при углах 2θ – 39.9° и 46° . Наблюдаемое уширение пиков обусловлено малым размером кристаллитов платины в исследуемых материалах (рис. 4.6). Рассчитанные значения среднего размера кристаллитов платины увеличиваются в ряду $PM20 < HiSPEC3000 < PM40 < HiSPEC4000$ от 1.9 до 3.5 нм (табл. 4.3).

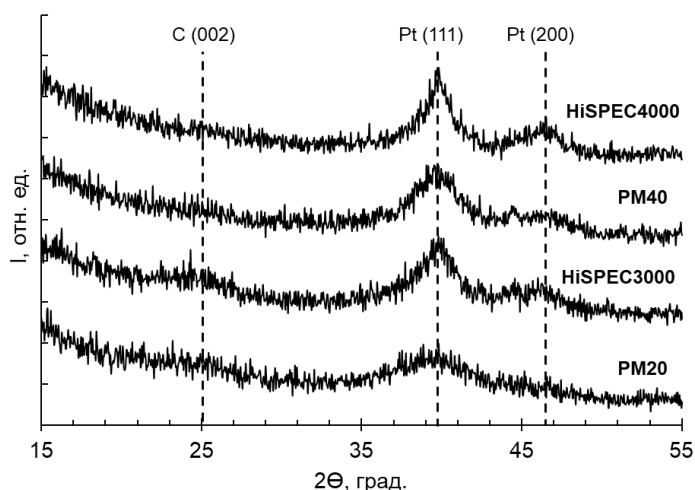


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы исследуемых платиноуглеродных электрокатализаторов

На ПЭМ-изображениях всех катализаторов наблюдается наличие металлических наночастиц, распределенных по поверхности углеродного носителя (рис. 4.7). Для катализаторов с 20% содержанием платины наблюдается меньшее удельное количество металлических наночастиц по сравнению с 40% материалами (рис. 4.7). Агломераты частиц размером 8–12 нм были обнаружены на микрофотографиях катализаторов HiSPEC3000, HiSPEC4000 и PM40 (рис. 4.7 в, д, ж, з).

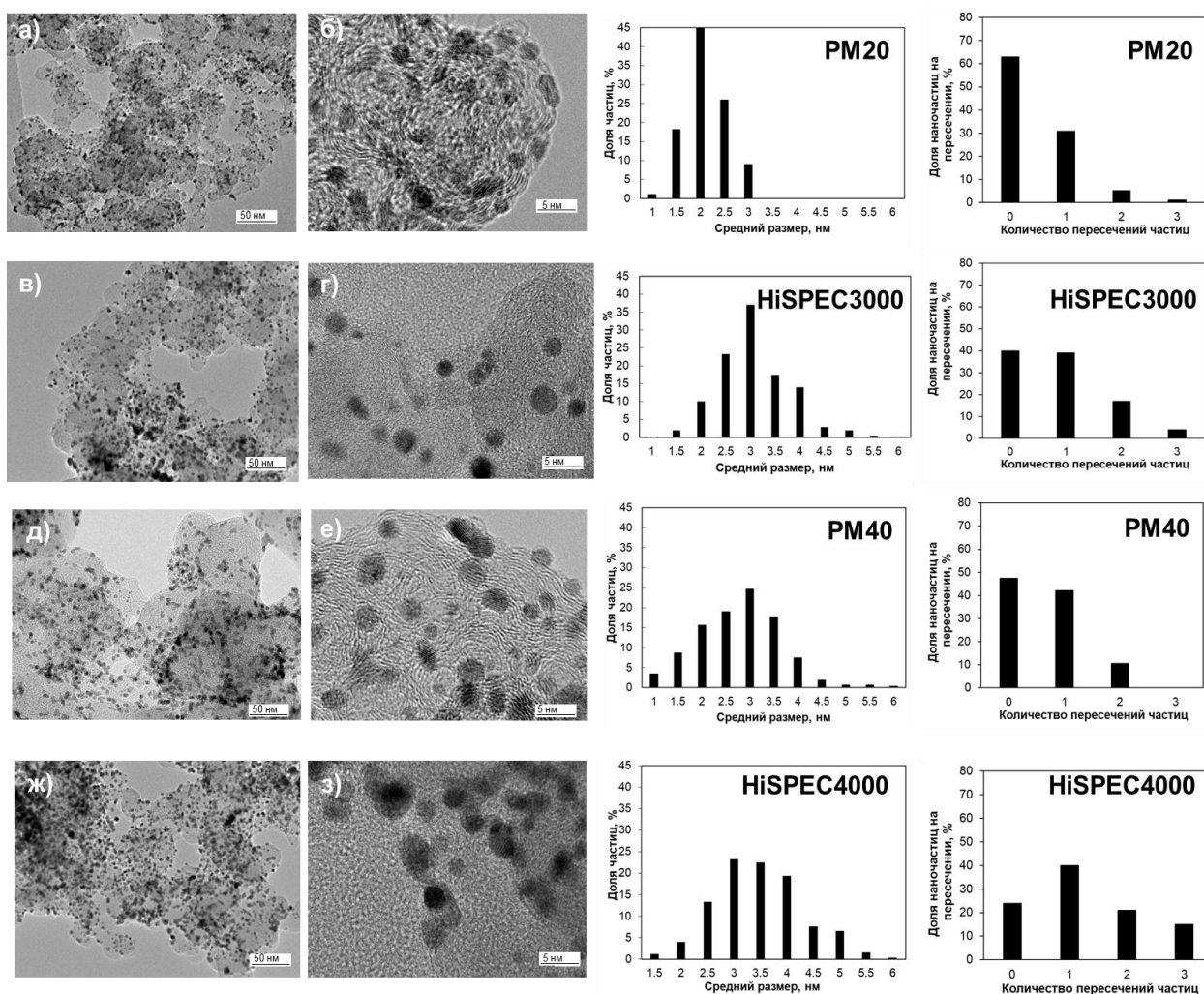


Рисунок 4.7 – ПЭМ-изображения образцов: PM20 (а, б), HiSPEC3000 (в, г), PM40 (д, е), HiSPEC4000 (ж, з). Справа в каждом ряду приведены гистограммы размерного распределения НЧ и числа пересечений НЧ «соседями» для каждого материала

Исследуемые материалы с содержанием Pt 20% характеризуются средним размером НЧ 2.3–3.1 нм, а с содержанием 40% – 3.0–3.5 нм (табл. 4.3). Для всех катализаторов средний размер наночастиц платины по данным ПЭМ больше, чем средний размер кристаллитов, рассчитанный по данным РФА. Это соответствует литературным данным, согласно которым средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеивания) может несколько отличаться от размеров наночастиц, определенных методом ПЭМ [243].

Таблица 4.3 – Состав и структурно-морфологические характеристики платиноуглеродных электрокатализаторов

Образец	Производитель	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср кр}}, \text{нм}$ (РФА)	$D_{\text{ср нч}}, \text{нм}$ (ПЭМ)
HiSPEC3000	Johnson Matthey	20 ± 0.2	2.6 ± 0.3	3.1 ± 0.3
HiSPEC4000	Johnson Matthey	40 ± 0.4	3.5 ± 0.3	3.5 ± 0.3
PM20	ООО «Прометей РД»	20 ± 0.2	1.9 ± 0.2	2.3 ± 0.2
PM40	ООО «Прометей РД»	40 ± 0.4	3.0 ± 0.3	3.1 ± 0.3

Для количественной оценки характера распределения НЧ по поверхности углеродного носителя по ПЭМ-изображениям был использован подход, основанный на определении доли НЧ, перекрывающихся с соседними частицами [243]. Согласно проведенному анализу изображений, наибольшая доля неперекрывающихся с «соседями» НЧ содержится в материале PM20 (рис. 4.7). Для HiSPEC3000 доля одиночных и перекрывающихся с одним «соседом» НЧ составляет около 80% (рис. 4.7). В материале PM40 доля одиночных НЧ составляет ~50% и ~40% пересекаются только с одним «соседом». В HiSPEC4000 доля частиц, перекрывающихся с одним или двумя «соседями» превышает долю одиночных НЧ. Таким образом, с ростом массовой доли платины в катализаторах возрастает неравномерность пространственного распределения наночастиц, отражением чего является рост доли перекрываний с «соседями». При этом в обоих катализаторах PM преобладают неперекрывающиеся НЧ, что свидетельствует об их более равномерном пространственном распределении по сравнению с катализаторами серии HiSPEC (рис. 4.7 а, б, д, е).

Для исследования электрохимических свойств катализаторов на ВДЭ были нанесены чернила, приготовленные по методике, описанной в п. 2.7.2. Далее определяли величину площади электрохимически активной поверхности платины и активность в реакции электровосстановления кислорода.

На рисунке 4.8а представлены циклические вольтамперограммы исследуемых катализаторов. Величина токов в водородной области коррелирует со значениями ЭХАП, рассчитанными по соответствующим количествам прошедшего электричества (рис. 4.8 а).

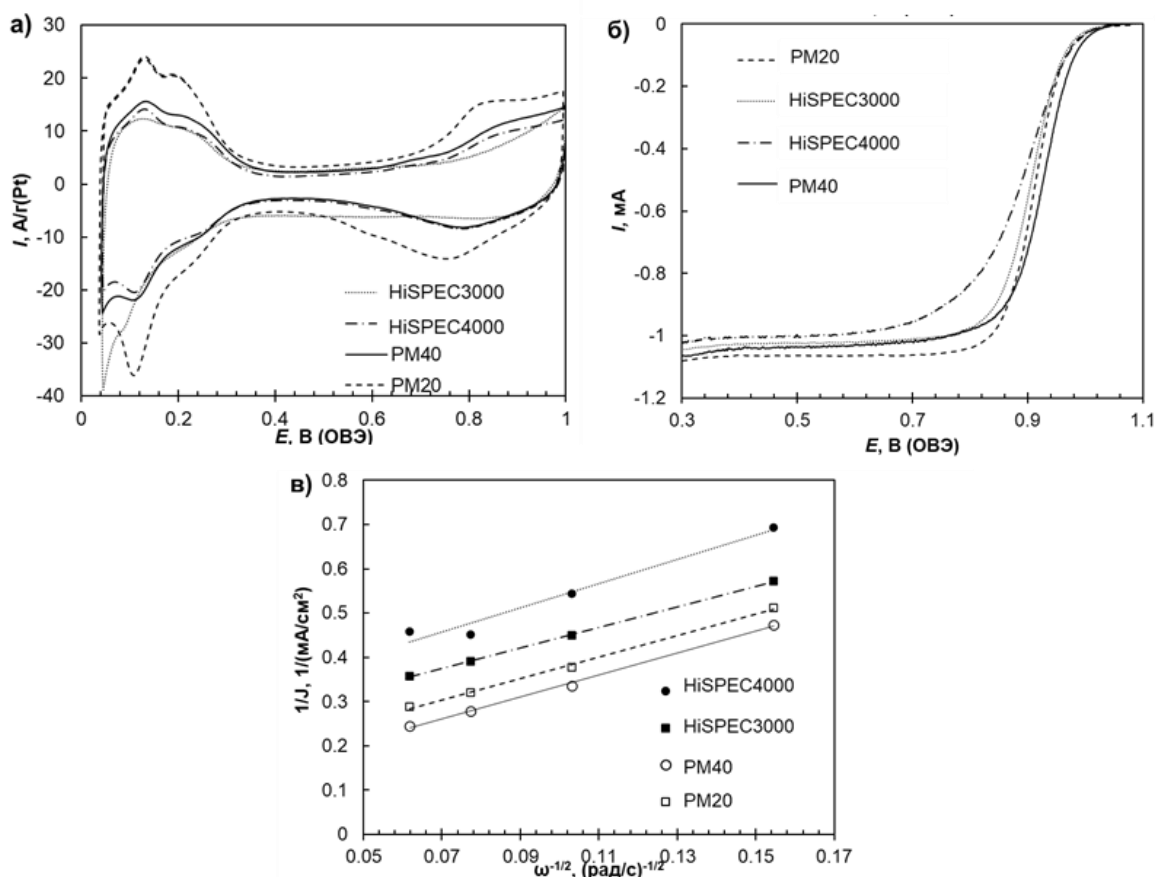


Рисунок 4.8 – Циклические вольтамперограммы коммерческих катализаторов после стандартизирующего циклирования (а); Атмосфера – Ar. Скорость развертки составляет потенциала 20 мВ/с; Потенциодинамические поляризационные кривые РВК коммерческих катализаторов (б). Скорость вращения диска – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, 0.1 М раствор $HClO_4$, насыщенный O_2 при атмосферном давлении. Зависимость Коутецкого–Левича для реакции электровосстановления кислорода при потенциале 0.90 В (в)

Значения ЭХАП PM40 и HiSPEC4000, содержащих 40% платины, меньше по сравнению с таковыми для PM20 и HiSPEC3000. Более высокие значения ЭХАП для катализаторов с 20% содержанием платины обусловлены

меньшим размером НЧ платины и их более равномерным пространственным распределением (рис. 4.8 а, табл. 4.3, табл. 4.4). Увеличение значения ЭХАП от 56 до 91 м²/г(Pt) происходит в ряду HiSPEC4000 < PM40 < HiSPEC3000 < PM20. Результаты определения величины ЭХАП образцов хорошо коррелируют с данными о среднем размере кристаллитов и НЧ, определенном методами РФА и ПЭМ, а также с результатами анализа равномерности размерного и пространственного распределений НЧ.

Исследование кинетики электровосстановления кислорода на всех исследуемых катализаторах (рис. 4.8 б), проведенное с использованием вращающегося дискового электрода, подтвердило четырехэлектронный механизм реакции, характерный для Pt/C материалов. Активность катализаторов в РВК оценивали по величинам кинетических токов, рассчитанных по уравнению Коутецкого-Левича (рис. 4.8 в, табл. 4.3).

Отметим, что катализаторы серии РМ характеризуются более высокими значениями масс-активности и большим значением $E_{1/2}$ по сравнению с аналогами серии HiSPEC. Их более высокая активность в РВК связана с большими значениями ЭХАП, обусловленными высокой равномерностью распределения НЧ (высокая доля одиночных НЧ) и малым размером НЧ.

Стабильность катализаторов оценивали методом стресс-тестирования в условиях многократного наложения прямоугольных импульсов потенциала при значениях 0.4 и 1.0 В с выдержкой по 3 с при каждом значении. Стресс-тестирование проводили как в электролите, насыщенном кислородом при атмосферном давлении, что лучше соответствует работе катализатора в реальных условиях эксплуатации ТЭ, так и в электролите, насыщенном Ar (рис. 4.9, рис. 4.10).

После 10 000 циклов стресс-тестирования значения ЭХАП уменьшились для всех материалов (рис. 4.11). Независимо от состава атмосферы, для всех исследуемых катализаторов наблюдали уменьшение токов в водородной и кислородной областях ЦВА (рис. 4.9). Это обусловлено уменьшением ЭХАП (рис. 4.11 а). Природа (состав) атмосферы почти не влияет на характер

изменения ЭХАП катализаторов с 40% содержанием платины. Так деградация катализатора PM40 составила 14% в атмосфере аргона и 17% в атмосфере кислорода, а для материала HiSPEC4000 – 23 и 18% соответственно.

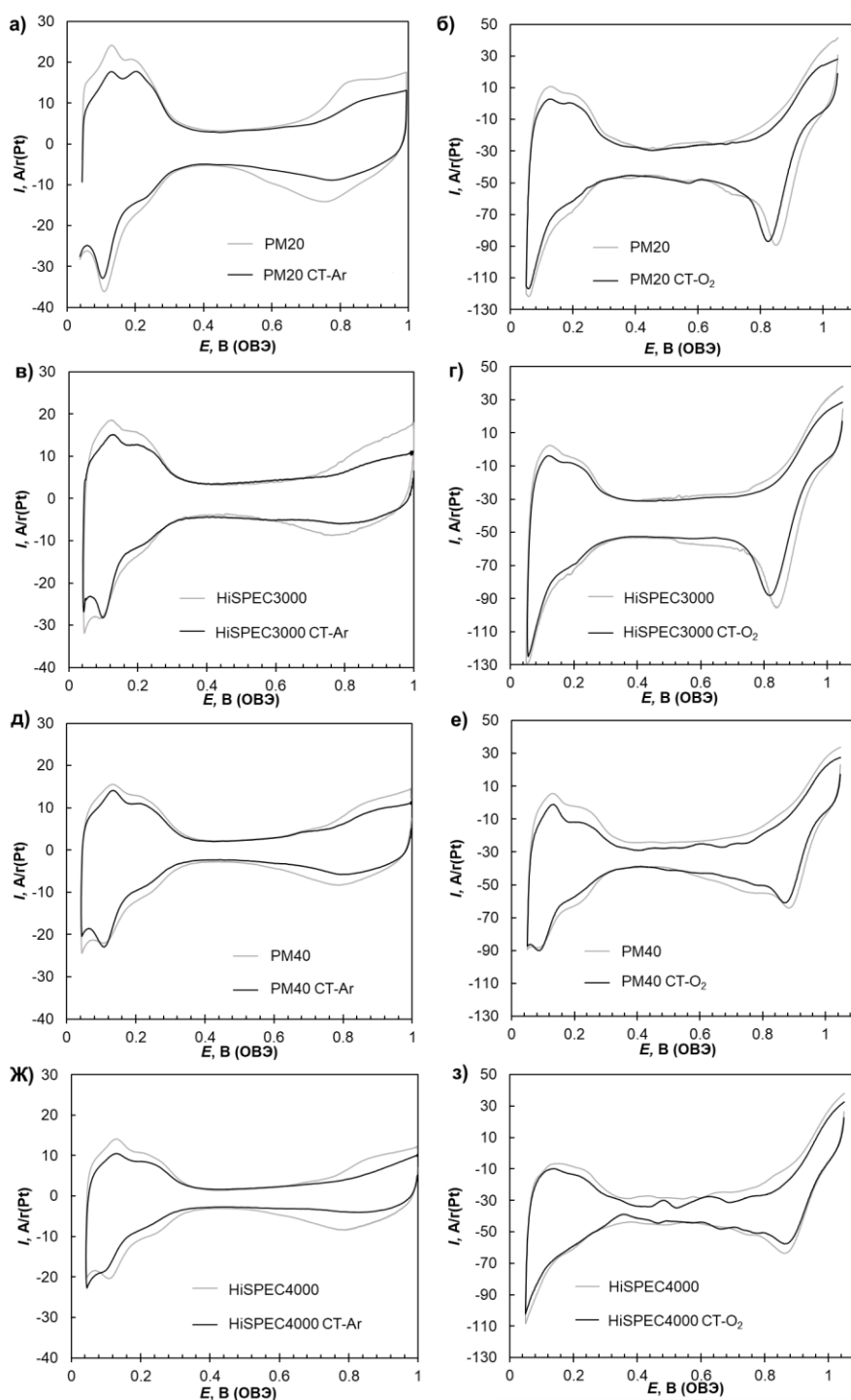


Рисунок 4.9 – Циклические вольтамперограммы катализаторов исходные (черный цвет) и после УСТ (серая линия) в атмосфере аргона (а, в, д, ж) и кислорода (б, г, е, з) для катализаторов PM20 (а, б), HiSPEC3000 (в, г), PM40 (д, е) и HiSPEC4000 (ж, з)

В то же время материал PM20 деградирует меньше, чем HiSPEC3000 во всех режимах стресс-тестирования. В инертной атмосфере степень деградации этих катализаторов составила 22 и 33%, а в атмосфере кислорода – 17 и 43%, соответственно. При этом катализаторы с 40% содержанием платины более стабильны по сравнению с 20%.

На поляризационных кривых РВК, измеренных после стресс-тестирования образцов, наблюдается сдвиг значений $E_{1/2}$ в сторону меньших потенциалов по сравнению со значениями до стресс-тестирования, что связано со снижением активности электродов (рис. 4.10).

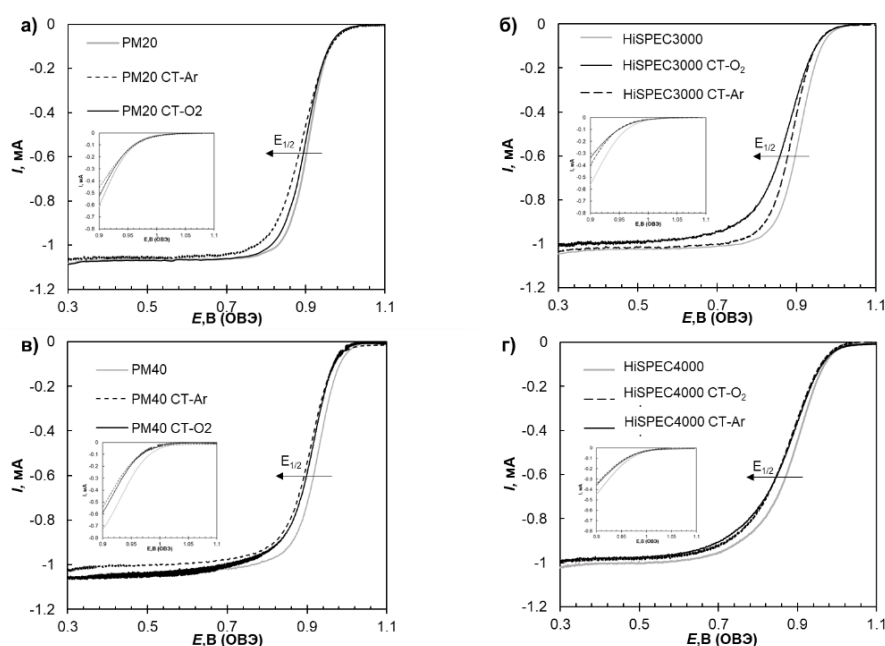


Рисунок 4.10 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для катализаторов PM20 (а), HiSPEC3000 (б), PM40 (в) и HiSPEC4000 (г) до и после стресс-теста. 0.1 М раствор HClO_4 , насыщенный O_2 . Скорость вращения диска – 1600 об/мин

Значения ЭХАП, удельной и масс-активностей катализаторов в РВК после стресс-тестов снижаются (рис. 4.11) вследствие деградации катализаторов. Так, величина $\text{СД}_{\text{ЭХАП}}$, рассчитанная по изменению ЭХАП (по формуле 2.13), растет в ряду $\text{PM40} < \text{PM20} \approx \text{HiSPEC4000} < \text{HiSPEC3000}$ (рис. 4.11 а). При анализе изменения масс-активности катализаторов в результате стресс-теста ряд возрастания $\text{СД}_{\text{масс}}$ (определено по формуле 2.15) выглядит

иначе: $\text{HiSPEC4000} < \text{PM20} \leq \text{PM40} < \text{HiSPEC3000}$ (рис. 4.11 б). При этом природа (состав) атмосферы влияют на значения $\text{СД}_{\text{Имасс}}$ больше, чем на значения $\text{СД}_{\text{ЭХАП}}$ (рис. 4.11). Для всех катализаторов кроме HiSPEC3000 снижение масс-активности в РВК оказалась больше при тестировании в атмосфере аргона, чем в атмосфере O_2 (рис. 4.11 б).

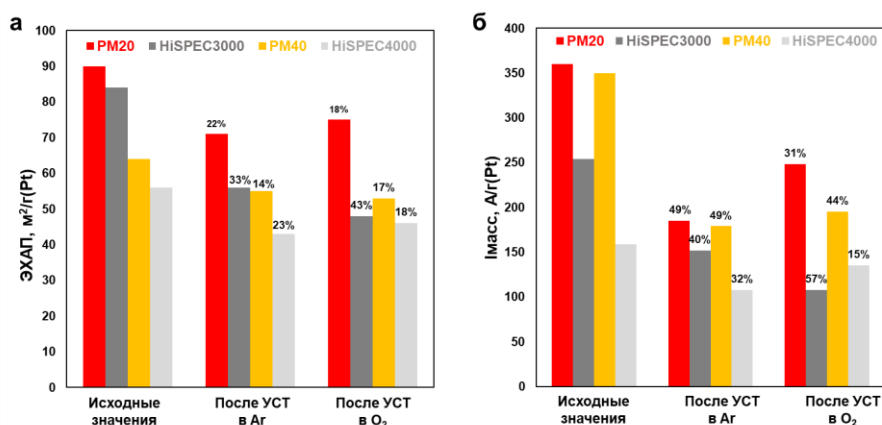


Рисунок 4.11 – Гистограммы изменения ЭХАП (а) и масс-активности в РВК (б) электрокатализаторов при разных условиях стресс-тестирования (в атмосфере аргона и кислорода). Величины степени деградации по ЭХАП и масс-активности указаны над соответствующими столбиками

Высокую деградацию катализатора HiSPEC3000 можно объяснить содержанием мелких НЧ диаметром менее 3 нм, неравномерно расположенных по поверхности носителя [243]. Для малоразмерных наночастиц платины характерно значительное снижение удельной активности в процессе стресс-теста, в то время как более крупные частицы термодинамически стабильнее и менее склонны к агрегации, благодаря чему удельная активность содержащих их катализаторов снижается гораздо меньше. В результате более активные Pt/C катализаторы быстрее деградируют [250, 251] и необходимо подбирать оптимальное сочетание активность–стабильность, в зависимости от требований конкретного устройства. Более высокая стабильность катализатора PM20 по сравнению с HiSPEC3000 может быть связана с более равномерным размерным и пространственным распределением НЧ платины, что должно приводить к снижению вклада

агломерации и замедлению направленного процесса переосаждения платины с мелких НЧ на более крупные, влияющего на изменение микроструктуры и ЭХАП. Важно отметить, что несмотря на меньшую стабильность, активность материала PM20 после стресс-тестирования в атмосфере Ar остается выше, чем у катализатора HiSPEC4000 (рис. 4.11).

Для более глубокого изучения особенностей деградации катализаторов нами был проведен анализ изменения их структурно-морфологических характеристик по завершению стресс-тестирования. Для этого каталитический слой счищали с поверхности стеклоглеродного электрода, и исследовали его методами РФА и ПЭМ. На рентгенограммах электрокатализаторов после стресс-теста заметно сужение отражений граней платины, что свидетельствует об увеличении среднего размера кристаллитов (рис. 4.12, табл. 4.4).

Анализ результатов ПЭМ исследования подтверждает укрупнение наночастиц по завершению УСТ (рис. 4.13, табл. 4.4.). Гистограммы размерного распределения НЧ не только смещаются в сторону больших размеров, усиливается их асимметрия, что проявляется в появлении «хвостов» в области больших размеров НЧ (выше 6 нм), практически отсутствовавших в исходных материалах. Это может быть следствием переосаждения платины или агломерации кристаллитов. Отметим, что более протяженные «хвосты» характерны для гистограмм катализаторов, стресс-тестирование которых проводили в атмосфере аргона.

Таблица 4.4 – Структурно-морфологические характеристики коммерческих Pt/C-материалов после стресс-тестирования

Материал	D _{ср} кр, нм (РФА)		D _{ср} нч, нм (ПЭМ)	
	СТ-Ar	СТ-O ₂	СТ-Ar	СТ-O ₂
HiSPEC3000	5.1 ± 0.4	4.9 ± 0.4	5.1 ± 0.4	4.2 ± 0.3
PM20	4.5 ± 0.3	4.6 ± 0.4	3.7 ± 0.3	4.0 ± 0.3
HiSPEC4000	5.3 ± 0.4	5.6 ± 0.4	5.1 ± 0.4	4.6 ± 0.4
PM40	5.1 ± 0.4	5.5 ± 0.4	5.1 ± 0.4	3.8 ± 0.3

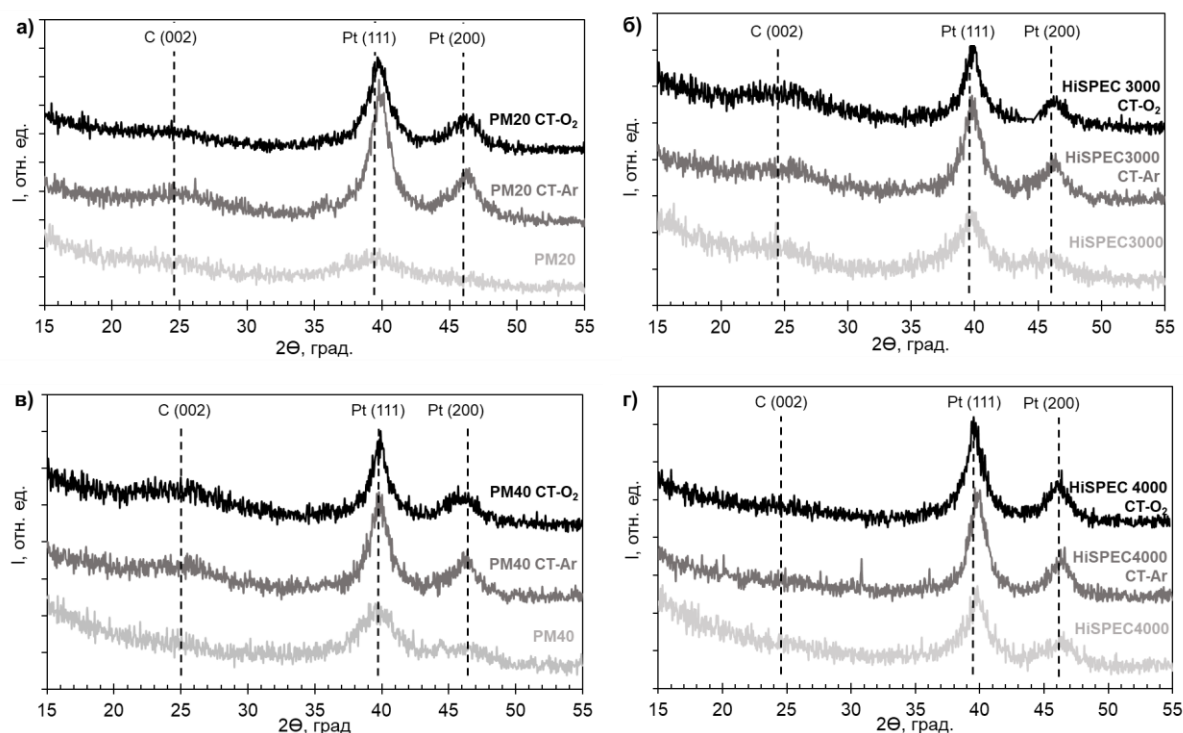


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы коммерческих Pt/C катализаторов после стресс-тестирования: а – PM20, б – PM40, в – HiSPEC3000, г – HiSPEC4000

Средний размер НЧ после стресс-тестирования увеличивается в том же ряду, что и для исходных (до стресс-тестирования) катализаторов: $PM20 < PM40 \leq HiSPEC3000 \leq HiSPEC4000$. Для всех катализаторов кроме PM20 увеличение среднего размера НЧ после стресс-тестирования в атмосфере аргона несколько больше, чем при использовании кислородной атмосферы.

По ПЭМ-изображениям также можно сделать вывод о том, что катализаторы PM20 и PM40 и по завершению стресс-теста сохранили большую равномерность пространственного распределения НЧ, чем катализаторы HiSPEC3000 и HiSPEC4000. Сочетание меньшего размера и более равномерного пространственного распределения НЧ в катализаторах серии PM как до, так и после стресс-тестирования объясняет более высокие значения их ЭХАП и масс-активности, по сравнению с катализаторами HiSPEC (рис. 4.11).

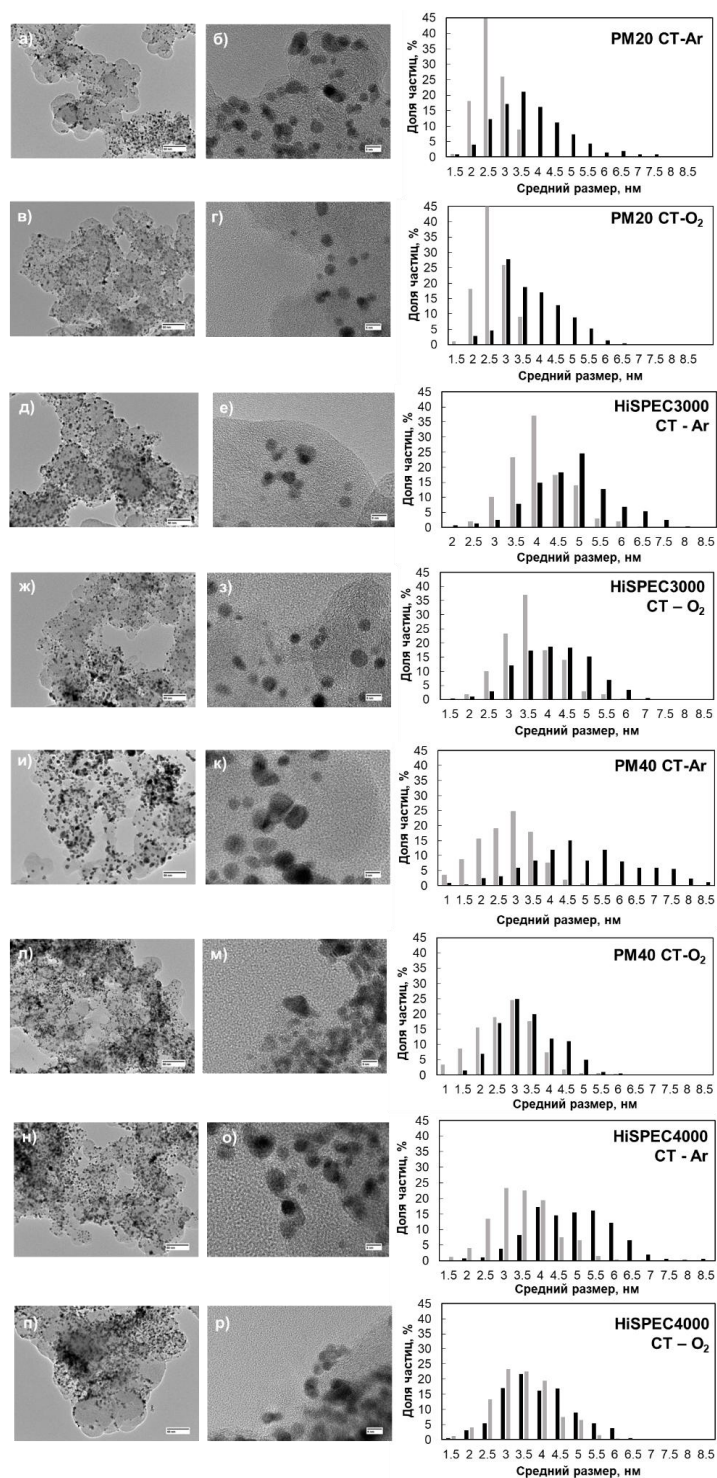


Рисунок 4.13 – ПЭМ-изображения катализаторов после завершения стресс-тестов в разной атмосфере: PM20, атм. Ar (а, б); PM20, атм. O₂ (в, г); HiSPEC3000, Ar (д, е); HiSPEC3000, O₂ (ж, з); PM40, Ar (и, к); PM40, O₂ (л, м); HiSPEC4000, Ar (н, о); HiSPEC4000, O₂ (п, р). Гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах (серым цветом – до стресс-теста, черным – после). Гистограммы пересечения НЧ с «соседями» в соответствующих материалах

Сравнение морфологии и электрохимических свойств коммерческих Pt/C катализаторов производимых российской компанией ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» и импортных аналогов производимых компанией Johnson Matthey, содержащих одинаковую массовую долю платины, показало, что степень их деградации, оцененная по относительному уменьшению ЭХАП и масс-активности в РВК близка. При этом 20- и 40% катализаторы серии РМ содержат наночастицы платины меньшего размера, характеризующиеся более узким размерным и более равномерным пространственным распределением, по сравнению с аналогами серии HiSPEC. Значения ЭХАП и масс-активность этих катализаторов в РВК превышают таковые у катализаторов HiSPEC как до начала, так и после завершения стресс-тестирования. Снижение функциональных характеристик катализаторов после стресс-тестирования связано как с уменьшением их ЭХАП, так и со снижением удельной активности платины, по-видимому, обусловленным уменьшением доли наиболее активных участков поверхности нанокристаллов.

Проведенное исследование показало, что изменение состава атмосферы (аргон или кислород) не оказало достоверного (существенного) влияния на интенсивность деградации Pt/C-катализаторов в условиях наложения на электрод 10 000 трехсекундных прямоугольных импульсов потенциала – 0.4 и 1.0 В. Таким образом, предположение о существенном усилении деградации катализаторов при проведении стресс-теста в атмосфере кислорода не подтвердилось. Также не удалось выявить существенного влияния содержания платины в катализаторах на их структурно-морфологическую стабильность в условиях проведенного стресс-тестирования. Вероятно, что для достоверного выявления таких эффектов необходимо существенно увеличить количество циклов стресс-теста или изменить значения задаваемых потенциалов.

Разработанный в рамках диссертационного исследования способ получения электрокатализаторов был внедрен на базе малого инновационного предприятия ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» (Приложение 1).

Электрокатализаторы серии РМ были внедрены в практику коммерческих предприятий. Катализатор РМ40 успешно внедрен компанией ООО «Инэнерджи» (г. Москва) при разработке компонентов для водородо-воздушных ПОМТЭ, что подтверждено актом о внедрении (Приложение 3); успешно применялся в научно-исследовательских работах ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург), где подтверждено его высокое качество и соответствие заявленным электрохимическим характеристикам (Приложение 3). Полученные данные свидетельствуют о практической востребованности разработанных материалов и их конкурентоспособности по отношению к импортным аналогам.

Представленные в данной главе результаты исследования опубликованы в научных статьях и патенте РФ:

1. Nefedkin S.I., Guterman V.E., Alekseenko A.A., Belenov S.V., Ivanenko A.V., Klimova M.A., Pavlov V.I., Panov S.V., Paperzh K.O., Shubenkov S.V. *Russian Technologies and Nanostructural Materials in High Specific Power Systems Based on Hydrogen–Air Fuel Cells with an Open Cathode // Nanotechnologies in Russia*. 2020. Vol. 15, № 3-6. P. 370–378.

2. Moguchikh E.A., Alekseenko A.A., Pankov I.V., Alekseenko D.V., Guterman V.E. *Changes in the Microstructure and Electrochemical Behavior of Pt/C Electrocatalysts under Various Stress Testing Conditions // Nanobiotechnology Reports*. 2023. Vol. 18, № S2. P. S301–S315.

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

4. Алексеенко А.А., Беленов С.В., Гутерман В.Е. Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и ее сплавов с металлами. Патент РФ 2 695 999 С1, Опубл. 30.07.2019.

ГЛАВА 5. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ PtCu НАНОЧАСТИЦ СО СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ

Существенное повышение активности платиновых электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода на катоде ПОМТЭ может быть достигнуто за счет перехода к более сложным биметаллическим системам [62, 68, 143-146]. Экспериментальные исследования [131, 252, 253] в сочетании с теоретическими расчетами [111, 254] показывают, что повышение активности PtM (M=Ni, Co, Cu) наночастиц в РВК по сравнению с платиновыми наночастицами происходит вследствие сокращения межатомного расстояния, возникновения напряжений и дефектов в кристаллической решетке, изменения электронного состояния поверхности металла (лигандный эффект) [255]. Результатом этих изменений является облегчение диссоциативной адсорбции молекул кислорода, изменение состава поверхностных оксидов и, в некоторых случаях, повышение стабильности сплава по сравнению с чистой Pt [254, 256].

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

В основу данной части исследования положена гипотеза о том, что Pt-M наночастицы, в которых концентрация платины постепенно растет в направлении от ядра к поверхности, могут представлять собой системы с

оптимальным сочетанием активности и стабильности [257]. Такая архитектура наночастиц, определяемая методикой их формирования посредством последовательного наращивания слоев с повышающейся концентрацией платины должна способствовать устранению внутренних дефектов, обусловленных, в числе прочего, различием структурных характеристик кристаллических решеток d-металла и Pt. Можно предположить, что Pt-M наночастицы, в которых имеется градиентное изменение концентрации платины в направлении от ядра к поверхности, могут представлять собой более стабильные объекты по сравнению с наночастицами с классической архитектурой «оболочка-ядро», и оптимально сочетать активность, и стабильность.

Выбор меди в качестве легирующего компонента для получения таких «градиентных» наночастиц обусловлен не только промотирующим действием на активность платины, но и возможностью получения модельных биметаллических систем, пригодных для поиска и оптимизации способов синтеза, а также для исследования архитектуры НЧ [258-260].

5.1 Получение PtCu/C катализаторов на основе наночастиц с неравномерным распределением компонентов

Получен ряд образцов PtCu/C материалов AG1-AG4, среди которых AG4 является конечным продуктом, синтезированным четырехстадийным способом. Образцы AG1, AG2 и AG3 – это промежуточные продукты, полученные на каждой из промежуточных стадий синтеза. В качестве биметаллического образца сравнения был исследован катализатор, полученный одностадийным способом, предполагающим преимущественное формирование PtCu наночастиц с архитектурой «твердый раствор».

Конечные продукты синтезов – материалы AG4 («градиент») и AA5 («твердый раствор») содержат, соответственно, около 29 и 28% масс. металлов. Промежуточные продукты синтеза AG4 – материалы AG1–AG3, соответственно, от 11 до 15 % масс. металлической компоненты и около 5

(AG2) и 9 (AG3) % масс. платины (табл. 5.1). Соотношение количеств металлов в образцах AG2–AG4 зависит от стадии синтеза, на которой был получен соответствующий материал: вследствие увеличения доли прекурсора платины в маточном растворе на каждой последующей стадии, относительное содержание меди уменьшается при переходе от образца AG2 ($Pt_{0.2}Cu$) к образцу AG4 ($Pt_{0.8}Cu$). Материал AA5, полученный совместным восстановлением прекурсоров платины и меди, характеризуется составом металлической компоненты $Pt_{1.0}Cu$ (табл. 5.1).

Таблица 5.1 – Состав и структурно-морфологические характеристики Pt_xCu/C материалов

Образец	$\omega (Pt+Cu)$, % масс.	$\omega (Pt)$, % масс.	Состав металлической компоненты	$D_{ср. кр. нм}$ (РФА)	$D_{ср. нч, нм}$ (ПЭМ)
AG1	10.9 ± 1.1	-	Cu	-	-
AG2	12.2 ± 1.2	4.6 ± 0.5	$Pt_{0.2}Cu$	1.2 ± 0.1	-
AG3	15.3 ± 1.5	8.9 ± 0.9	$Pt_{0.5}Cu$	2.2 ± 0.2	3.3 ± 0.3
AG4	28.8 ± 2.9	20.1 ± 2.0	$Pt_{0.8}Cu$	2.3 ± 0.2	3.8 ± 0.4
AA5	27.7 ± 2.8	21.0 ± 2.1	$Pt_{1.0}Cu$	3.1 ± 0.3	3.2 ± 0.3

На рентгенограмме Cu/C образца A1 наблюдается пик в области углов 2 тета 43.2° , который соответствует отражению (111) меди (рис. 5.1 а). С учетом литературных данных [261] нельзя исключить, что материал AG1 содержит рентгеноаморфный (не проявляющийся на рентгенограмме) оксид(ы) меди. Согласно результатам исследования В. Прядченко с сотр. [261], в Cu@Pt/C катализаторах, полученных последовательным осаждением меди и платины, методом EXAFS была идентифицирована значительная доля связей Cu-O, несмотря на отсутствие пиков соответствующих фазам оксидов меди, что может свидетельствовать о присутствии в материалах рентгеноаморфных оксидов меди. Применение формулы Шеррера для расчета среднего размера кристаллитов в полученных материалах является не вполне корректным, поскольку невозможно разделить эффекты влияния размера НЧ и

неравномерности распределения атомов меди и платины на величину уширения пиков, в первую очередь, в наночастицах AG2–AG4.

По мере увеличения содержания платины в образцах AG2–AG4 наблюдается закономерное смещение пика (111) в область меньших значений 2θ (рис. 5.1 б), обусловленное формированием биметаллических систем с повышающейся (от AG2 к AG4) концентрацией платины (табл. 5.1).

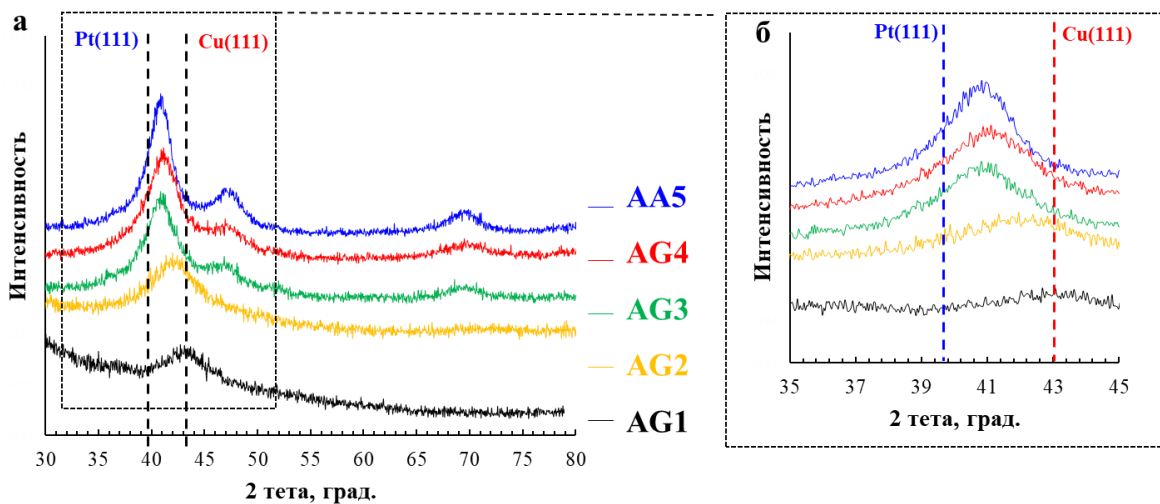


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы PtCu/C материалов

На изображениях локальных участков образцов AG3, AG4, AG5, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5.2), наблюдается некоторое количество НЧ небольших (2-4 нм) размеров, а также ограниченное число крупных (15-20 нм) агрегатов. Определение наличия платиновой оболочки по областям разного контраста на микрофотографиях наночастиц не всегда возможно, особенно для частиц малого размера. Тем более сложно ожидать идентификацию подобной архитектуры в случае формирования наночастиц с градиентной архитектурой, в которых концентрация платины от ядра к поверхности частиц должна нарастать более равномерно, чем в НЧ с архитектурой «оболочка-ядро». Однако, некоторое количество НЧ с архитектурой «оболочка-ядро», различимых по контрасту внешней и внутренней частей соответствующих изображений, зафиксировано для материала AG4, характеризующегося наибольшей концентрацией

платины, – конечного продукта в цепочке получения градиентных НЧ (рис. 5.2 г-е).

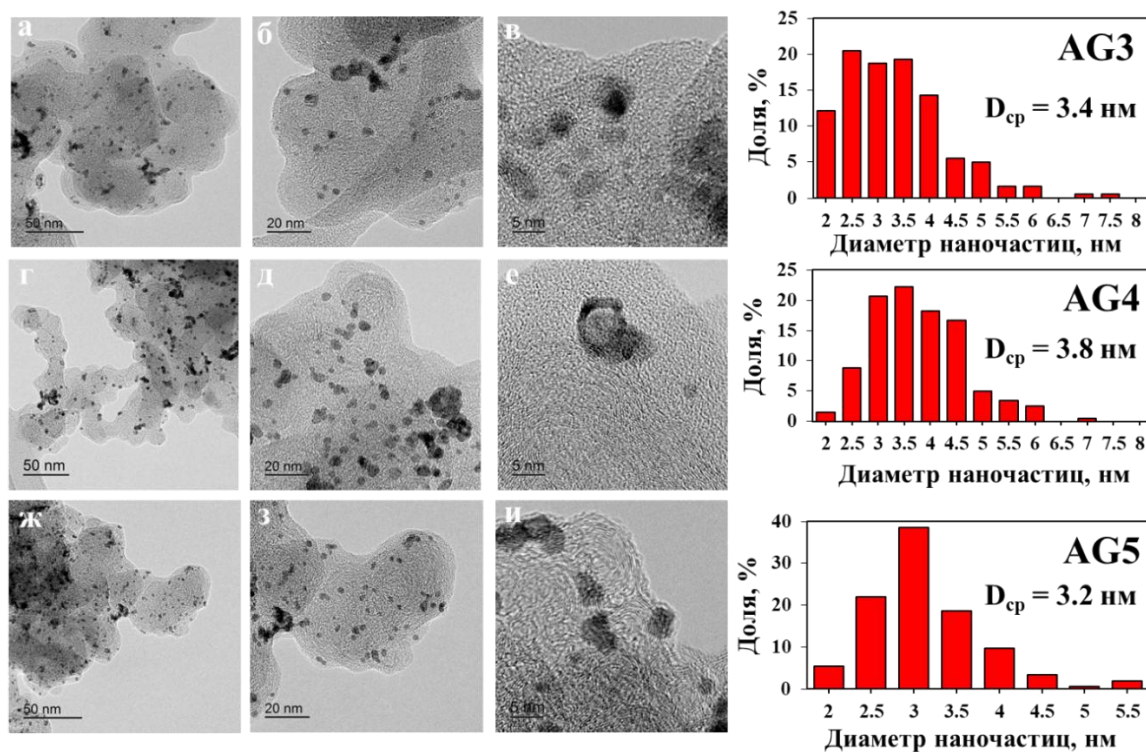


Рисунок 5.2 – ПЭМ-изображения PtCu/C материалов и гистограммы распределения частиц по размеру: AG3 (а-в), AG4 (г-е), AA5 (ж-и)

Средний размер НЧ по результатам ПЭМ коррелирует с рентгенографическими данными (табл. 5.1). При этом средний размер НЧ в образце AG4 несколько больше, чем в AG3, что и следовало ожидать в случае роста ранее сформированных наночастиц (AG3) в результате доосаждения платины на стадии получения AG4. Учитывая многостадийную методику получения «градиентного» катализатора AG4, а также наличие в этом материале наночастиц, существенно различающихся по размеру (рис. 5.2 г-е), можно предположить, что часть платины на каждой последующей стадии синтеза расходуется не только на дальнейший рост ранее образовавшихся НЧ, но и на формирование наночастиц собственной фазы. В этом случае только часть платины осаждается на поверхность уже имеющихся в исходном материале наночастиц, обогащенных медью. В условиях преобладания такого механизма фазообразования, на каждой из последовательных стадий синтеза

должно происходить формирование металлических наночастиц, состав которых соответствовал бы составу смеси прекурсоров.

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

Отметим, что в катализаторе AA5, полученном при совместном восстановлении прекурсоров, карты распределения платины и меди по поверхности носителя также хорошо соответствуют друг другу (рис. 5.3 ж-и). Это означает, что атомы обоих металлов входят в состав одних и тех же наночастиц (рис. 5.3 ж-и).

Таким образом, как при последовательном восстановлении порций прекурсоров (образцы AG3 и AG4), так и в условиях совместного восстановления меди и платины (образец AA5) на поверхности углеродного носителя преимущественно формируются биметаллические PtCu наночастицы. В материалах AG3 и AG4 также присутствует небольшая доля наночастиц малого размера, обогащенных платиной. К сожалению, метод ЭДС является полуколичественным и достоверно определить соотношение металлов в наночастицах, также, как и на нанометровых участках поверхности катализаторов является сложной задачей.

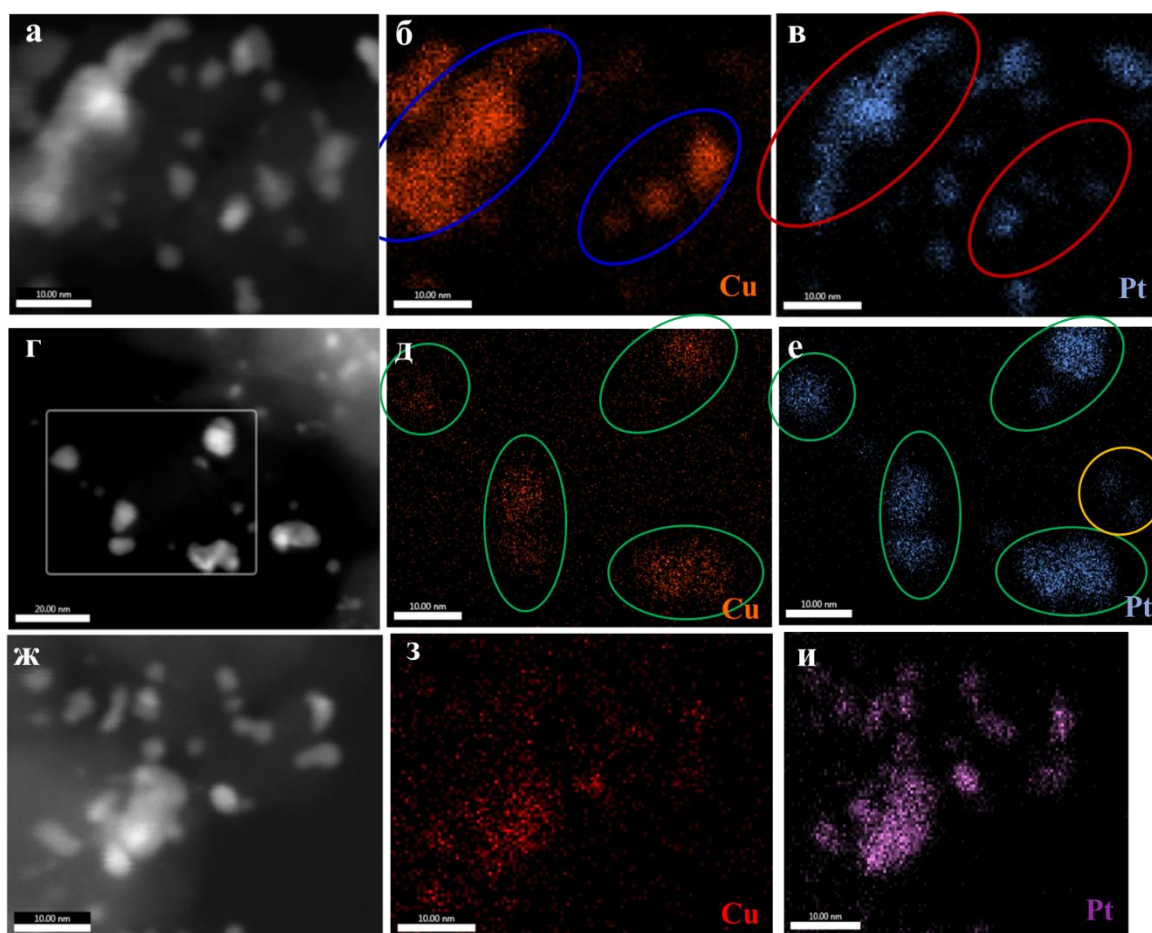


Рисунок 5.3 – HAADF-STEM изображения (а, г, ж) и элементное картирование соответствующих участков PtCu/C образцов: AG3 (пред-градиент) (а-в), AG4 (градиент) (г-е), AA5 (твердый раствор)

Для исследования электрохимических свойств катализаторов были приготовлены чернила по методике, описанной в п. 2.7.1 и нанесены на ВДЭ. Циклические вольтамперограммы образцов AG4 и AA5, зарегистрированные в ходе стандартизации электродов (рис. 5.5), на поздних циклах стандартизации имеют вид, характерный для наночастиц платины или ее сплавов, нанесенных на поверхность углеродного носителя Vulcan XC-72. При этом для образцов Cu/C (AG1) и PtCu/C (AG3) на стадии стандартизации характерны пики анодного растворения меди при 0.3-0.45 В (рис. 5.4 а, б).

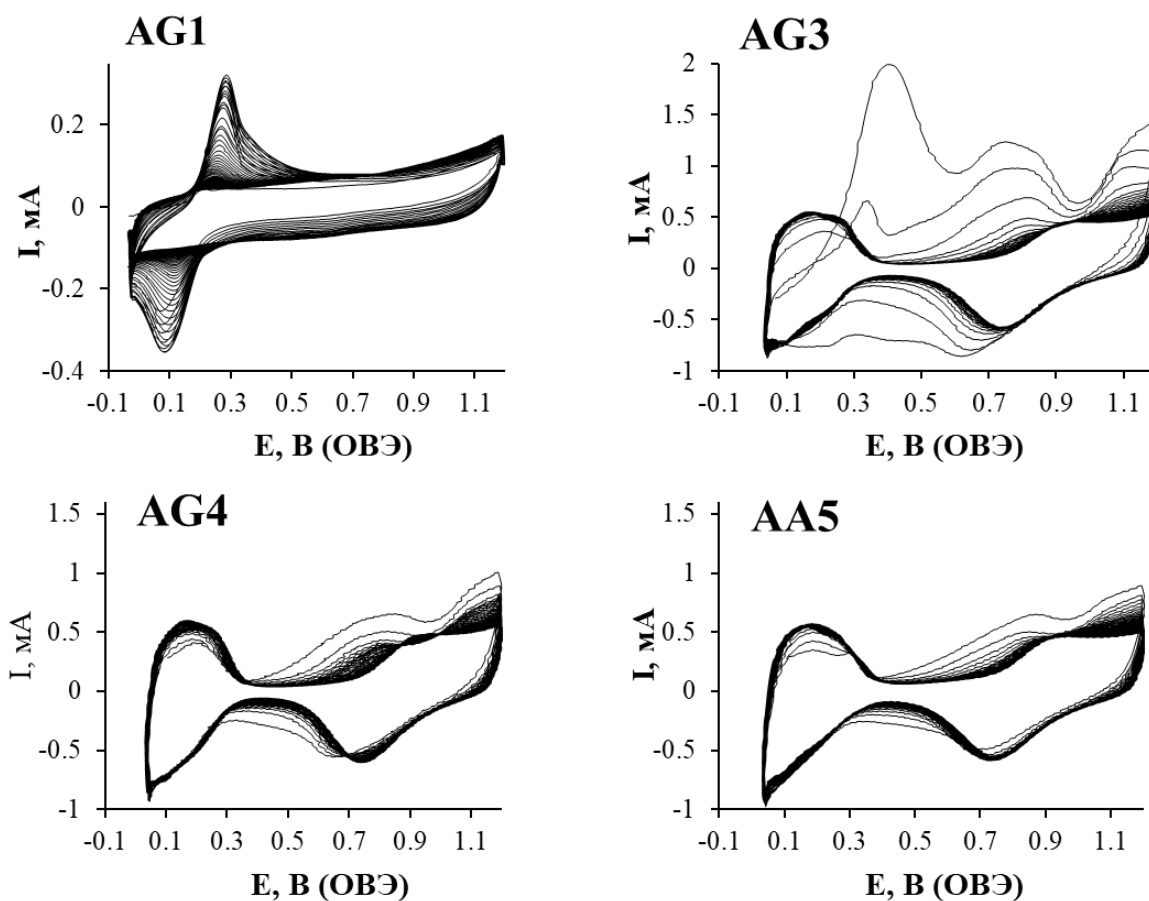


Рисунок 5.4 – Циклические вольтамперограммы металл-углеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования: AG1 (Cu-ядра), AG3, AG4, AA5. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/с, 0.1М раствор HClO_4 , насыщенный Ar, 100 циклов

Селективное растворение меди из «твёрдого раствора» на основе платины, обуславливающее наличие сглаженных максимумов анодного тока при потенциалах около 0.8 В, зафиксировано для всех исследованных PtCu/C материалов в течение первых 10-15 циклов стандартизации (рис. 5.4). В процессе предобработки на образцах AG4 и AA5 происходит селективное растворение меди, приводящие к формированию стабильной поверхности наночастиц, обогащенной атомами платины. После стабилизации состава и состояния поверхности наночастиц вид ЦВА практически перестает изменяться (рис. 5.4).

Анализ состава металлической компоненты материалов AG4 и AA5 после завершения предобработки электродов подтвердил снижение содержания в них меди (табл. 5.2). В то же время, количество меди, растворившееся из катализатора AG4 оказалось значительно меньше, чем из образца AA5, вследствие чего состав наночастиц в этом материале после стандартизации соответствует формуле $Pt_{1.5}Cu$, в то время как состав наночастиц в AA5 – $Pt_{2.1}Cu$ (табл. 5.2). Таким образом, последовательное формирование обогащенных платиной слоев в процессе синтеза градиентных платиномедных наночастиц существенно повышает их устойчивость к процессам селективного анодного растворения меди [262]. Учитывая сходство характеристик ЦВА, регистрируемых в процессе стандартизации катализаторов AG4 и AA5 (рис. 5.4 в, г), и существенное различие составов этих материалов после стандартизации (табл. 5.2), можно предположить, что в состоянии «как получено» катализатор AA5 содержит заметную долю меди в виде аморфизированных оксидов. В процессе стандартизации поверхности электрода такие оксиды могут растворяться вследствие химического взаимодействия с кислотой, содержащейся в электролите. Это должно приводить к существенному снижению содержания меди в катализаторе, не оказывая непосредственного влияния на параметры ЦВА, что и наблюдается в эксперименте.

Электрохимические свойства полученных PtCu/C материалов сравнивали с поведением Pt/C коммерческих образцов – HiSPEC3000 и E-TEK с содержанием платины 20%, что является близким значением к полученным биметаллическим катализаторам.

Исследуемые PtCu/C материалы на основе градиентных наночастиц демонстрируют высокую площадь электрохимически активной поверхности, близкую (AG4) к ЭХАП коммерческих Pt/C катализаторов (табл. 5.2).

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

Образец	Исходный состав	Состав после ЭХАП и РВК	Состав после стресс-теста 5000 циклов	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})\text{H}_{\text{ads/d}}$ es	$E_{1/2}$, В	$I_{\text{масс}}$, $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В После УСТ
AG4	$\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}$	$\text{Pt}_{1.5}\text{Cu}$	$\text{PtCu}_{0.6}$	96 ± 10	0.93	218 ± 22	0.90
AA5	$\text{Pt}_{1.0}\text{Cu}$	$\text{Pt}_{2.1}\text{Cu}$	$\text{PtCu}_{0.4}$	75 ± 7	0.91	167 ± 17	0.89
Е-ТЕК	Pt	Pt	Pt	87 ± 9	0.91	118 ± 12	0.80
HiSPEC3000	Pt	Pt	Pt	97 ± 10	0.90	176 ± 18	0.86

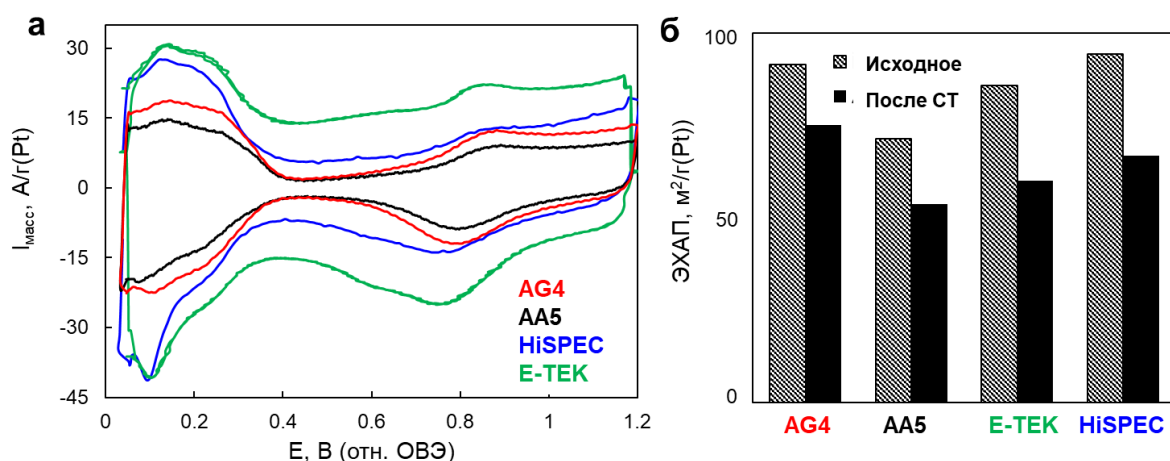


Рисунок 5.5 – Циклические вольтамперограммы стандартизированных PtCu/C и Pt/C электрокатализаторов. Электролит – 0.1М HClO_4 , атмосфера Ar. Скорость развертки потенциала 20мВ/с (а). Величина ЭХАП до и после стресс-тестирования (б)

Далее провели оценку стабильности катализатора с преимущественно «градиентной» архитектурой НЧ (AG4), а также PtCu/C образца сравнения AA5 с архитектурой НЧ «твердый раствор» и Pt/C коммерческих аналогов HiSPEC3000 и E-ТЕК [263, 264]. При оценке стабильности образцов вольтамперометрическое стресс-тестирование проводили в «мягком» режиме в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В. Степень деградации (СД) всех

катализаторов в течение 5000 циклов стресс-теста растет пропорционально числу циклов (рис. 5.7а), что хорошо описывается уравнением:

$$СД = a + k*n \quad (где a \rightarrow 0) \quad (5.1).$$

При этом значение скорости деградации (константа k в уравнении 5.1) растет в ряду $AG4 < AA5 < NiSPEC < E-TEK$ от 0.0038 до 0.0063. В итоге минимальное снижение активной поверхности платины по итогам ускоренного стресс-теста продемонстрировал образец AG4, ЭХАП которого снизилась на 18%, в то время как для образца AA5 величина ЭХАП уменьшилась на 25%, а у коммерческих Pt/C катализаторов NiSPEC и E-TEK на 29–30%.

Расчет кинетических токов реакции электровосстановления кислорода по потенциодинамическим поляризационным кривым, измеренным до и после стресс-теста, показывает, что снижение ЭХАП обуславливает снижение масс-активности катализаторов, которая уменьшается в том же ряду, что и стабильность: $AG4 > AA5 > NiSPEC > E-TEK$ (врезка на рис. 5.6 б). При этом образец E-TEK демонстрирует наиболее существенное снижение активности, несмотря на сохранение достаточно высокой ЭХАП (рис. 5.5 б).

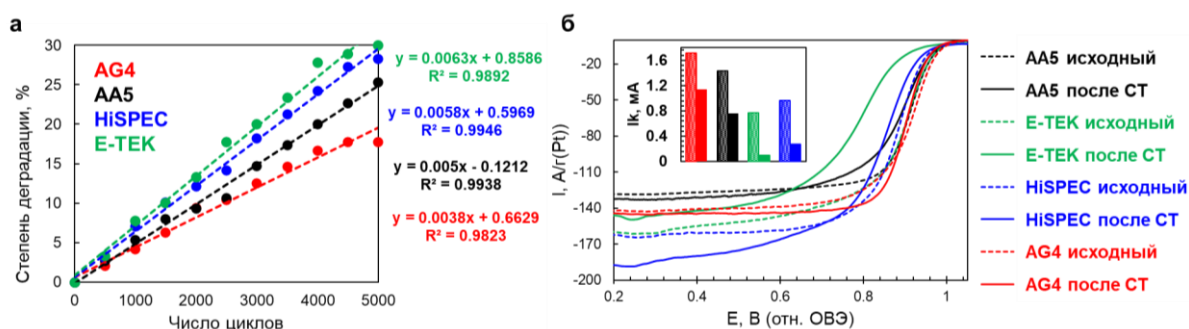


Рисунок 5.6 – (а) Изменение степени деградации PtCu/C и Pt/C материалов в ходе стресс-тестирования. Диапазон потенциалов 0.6-1.0 В, 23°С. (б) Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для PtCu/C и Pt/C материалов до (исходные) и после (после УСТ) ускоренного стресс-тестирования. Врезка – значения активности катализаторов до и после УСТ

Необходимо отметить, что после УСТ длительностью 5 000 циклов в образце AG4 сохраняется значительное количество меди (состав PtCu_{0.6}), заметно превышающее таковое для катализатора AG5, содержащего наночастицы с архитектурой «твердый раствор» (PtCu_{0.4}) (табл. 5.2). Таким образом, платиновая оболочка, формирующаяся на градиентных наночастицах, более эффективно защищает неблагородный металл от растворения, по сравнению с вторичной оболочкой платины, формирующейся на НЧ сплава в процессе селективного растворения меди. Важно также и то, что основное количество меди, находящейся на поверхности НЧ растворяется из биметаллических катализаторов на стадии стандартизации (первые 100 вольтамперометрических циклов), в то время как изменение состава, происходящее в результате последующих 5 000 циклов стресс-тестирования, относительно невелико: PtCu_{0.7}→PtCu_{0.6} для образца AG4 и PtCu_{0.5}→PtCu_{0.4} для образца AG5.

Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы PtCu/C электрокатализаторы, содержащие биметаллические наночастицы, характеризующиеся неоднородным распределением компонентов, а именно – увеличением концентрации платины в направлении от ядра к поверхности наночастиц. Для получения наночастиц с такой архитектурой восстановление прекурсоров меди и платины в ходе синтеза PtCu/C проводили в четыре последовательных стадии, увеличивая на каждом шаге концентрацию Pt(IV) в маточном растворе. В результате содержание платины в наночастицах закономерно росло на каждой стадии синтеза при переходе от AG1 к AG4: Cu → Pt_{0.2}Cu → Pt_{0.5}Cu → Pt_{0.8}Cu при одновременном увеличении массовой доли металлической компоненты в катализаторах от 11 до 29% масс. и увеличении среднего размера кристаллитов примерно от 1.2 до 2.3 нм.

Установлено, что уже в процессе стандартизирующего циклирования все PtCu/C катализаторы теряют значительное количество меди. При этом селективное растворение меди из «градиентного» катализатора AG4

происходит в меньшей степени, чем из близкого по составу катализатора АА5. Электрокатализатор АГ4 с градиентной архитектурой платиномедных НЧ продемонстрировал также и более высокую удельную и/или масс-активность в РВК по сравнению с аналогом АА5 и коммерческими Pt/C катализаторами.

Следует отметить, что, говоря о градиентной архитектуре платиномедных наночастиц, невозможно привести прямые доказательства такой структуры, получение которых для малоразмерных наночастиц (2-3 нм) весьма затруднено в рамках современных методов исследования. Речь идет о совокупности факторов, подтверждающих позитивные особенности электрохимического поведения соответствующего материала (АГ4), а также о методике многостадийного формирования наночастиц, обуславливающей высокую вероятность роста концентрации платины в направлении от центра к поверхности наночастиц. Можно полагать, что предобработка таких материалов, например, в растворах кислот позволит получить эффективный «*de-alloyed*» электрокатализатор с селективно удаленной медью с поверхности, перспективный для практического использования [265].

Представленная методика синтеза была запатентована коллективом соавторов (RU2677283C1).

Методика синтеза, апробированная при получении PtCu/C материалов на основе градиентных наночастиц, может быть распространена на другие платинометаллические катализаторы.

5.2 Изучение влияния диапазона потенциалов на стадии электрохимической активации на активность PtCu/C катализаторов в РВК

Для биметаллических наночастиц на основе платины, в частности катализаторов PtCu/C, в литературе описано множество протоколов электрохимической активации (стадия стандартизации), которые значительно

различаются по величине анодной поляризации (UPL, Upper Potential Limit) [266, 267]. В некоторых исследованиях активация проводится в диапазонах от 1.0 В до 1.2 В. При этом наблюдается закономерность: значения масс-активности в РВК, как правило, оказываются ниже в тех работах, где активация выполнялась до более высоких потенциалов (~ 1.2 В). Мы обратили внимание на данную корреляцию и провели систематическое исследование влияния UPL на электрохимические характеристики двух образцов биметаллических катализаторов PtCu/C, синтезированных разными методами.

В связи с отсутствием в нашем распоряжении *in-situ* (операндо) методов, пригодных для изучения тонких особенностей состава и структуры поверхностных слоев НЧ PtCu, для исследования роли верхнего предела потенциала на стадии активации катализаторов были применены дополнительные электрохимические методики [224, 268, 269]. В данной части работы в качестве объектов были выбраны два биметаллических катализатора полученных одновременным (образец А) и последовательным восстановлением (образец В) прекурсоров платины и меди соответственно и их кислотнo обработанные аналоги (образец А-К; образец В-К). Каталитические чернила готовили и наносили на ВДЭ по методике, описанной в п. 2.7.2. Для подготовленных электродов циклически повторяли этапы «активация/измерение активности в РВК», последовательно изменяя максимальный потенциал активации на 0.05 В на каждом шаге (см. экспериментальную часть, п. 2.8.5). Таким образом, для каждого катализатора при переходе от $UPL = 0.90$ В к $UPL = 1.20$ В было выполнено 7 шагов, на каждом из которых регистрировали поляризационные кривые для РВК и определяли активность катализатора, нормированную на массу платины ($I_{\text{масс}}$) (рис. 5.7).

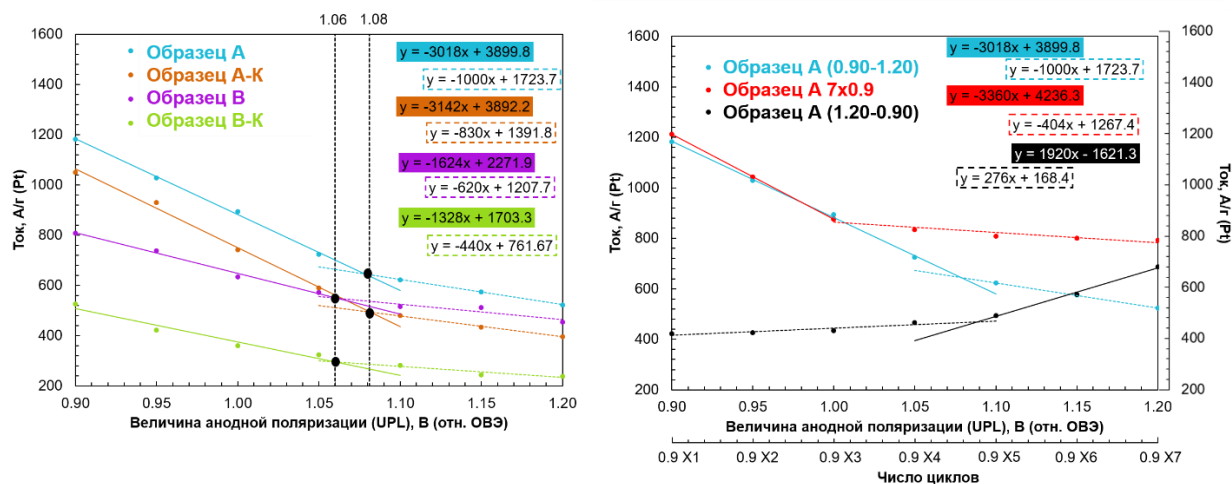


Рисунок 5.7 – Зависимость масс-активности катализаторов в РВК от значения верхнего предела потенциала (UPL). Образцы А (а, б), В (а), А-К (а) и В-К (а). Сплошные и пунктирные линии соответствуют двум участкам зависимости с разным наклоном. Уравнения прямолинейных зависимостей выделены тем же цветом (и типом линии), что и соответствующие участки. Дополнительная ось соответствует эксперименту с 7-кратным повторением активации в одном и том же диапазоне потенциалов – 0.04–0.90 В (б).

Постепенная деградация катализаторов (снижение активности) при повторении стадий «активация/измерение активности в РВК» может быть обусловлена как общим нарастанием числа циклов вольтамперометрии, так и влиянием значения UPL. Для оценки вклада первого фактора в снижение активности катализаторов PtCu/C в РВК было изучено изменение $I_{\text{масс}}$ в условиях семикратного повторения цикла «активация/измерение активности в РВК» при UPL = 0.90 В = const для образца А (рис. 5.7б). Графические зависимости $I_{\text{масс}}$ от номера шага для испытаний при UPL = 0.90 В представлены на рисунках 5.7а, б.

С увеличением номера шага, а следовательно, и числа циклов поляризационных кривых, $I_{\text{масс}}$ изменяется немонотонно: резкое снижение происходит на первых трех шагах, затем оно замедляется. Аналогичные немонотонные зависимости наблюдаются в условиях последовательного увеличения (рис. 5.7 а, б) или уменьшения (рис. 5.7 б) UPL. Все эти

зависимости хорошо описываются двумя прямолинейными участками с характерным изломом. Кислотно-обработанные катализаторы демонстрируют электрохимическое поведение, аналогичное исходным материалам, и характеризуются близким характером зависимости $I_{\text{масс}} - \text{UPL}$ (рис. 5.7 а).

При пошаговом изменении UPL от 0.90 до 1.20 В быстрому снижению активности соответствует диапазон потенциалов UPL от 0.90 до 1.06–1.07 В для всех катализаторов (рис. 5.7 а – сплошные синие линии). Участок относительно слабой зависимости масс-активности от UPL наблюдается в диапазоне потенциалов от ~1.07 до 1.20 В (рис. 5.7 а – пунктирные синие линии). Интересно, что на каждом из первых трех этапов измерений значения масс-активности каждого катализатора принимают практически одинаковые значения как в условиях поддержания постоянного $\text{UPL} = 0.90 \text{ В}$, так и в условиях увеличения UPL от 0.90 до 1.00 В. То есть изменение значения UPL от 0.90 до 1.00 В практически не оказывает дополнительного влияния на активность катализатора в РВК. Однако после трех шагов измерений значения $I_{\text{масс}}$ для катализатора А оказываются ниже, чем в эксперименте, когда $\text{UPL} = 0.90 \text{ В} = \text{const}$ (сравните синие и красные линии на рис. 5.7б). Такие различия обусловлены одновременным влиянием двух факторов: общего числа циклов и значения UPL на каждом этапе измерений. По полученным данным можно заключить, что увеличение максимального потенциала стадии активации с 0.90 до 1.20 В приводит к снижению активности катализаторов PtCu/C в РВК на 44–56%.

Также было изучено изменение $I_{\text{масс}}$ образца А при пошаговом уменьшении значения UPL от 1.2 В до 0.9 В (от большего значения к меньшему). В этом случае зависимость значений $I_{\text{масс}}$ от UPL также хорошо описывается прямолинейной зависимостью, причем излом наблюдается в узком диапазоне потенциалов 1.06–1.08 В (рис. 5.7 б – черные линии).

Проведенные многоступенчатые измерения выявили ряд закономерностей в электрохимическом поведении катализаторов PtCu/C после их многократной электрохимической активации. Во-первых, повторение

стадии электрохимической активации катализаторов приводит к снижению их масс-активности в РВК. Независимо от значения UPL, первые 3–5 (в зависимости от условий активации и типа катализатора) шага активации приводят к более значительному снижению активности катализатора в РВК, чем последующие шаги. Во-вторых, пошаговое изменение значения UPL от 1.20 В к 0.90 В (обратный ход) вызывает более низкие значения активности катализатора в РВК, чем пошаговое изменение UPL от 0.90 В к 1.20 В (прямой ход). Наименьшее снижение активности в РВК наблюдается в условиях, когда 7-стадийная активация проводится в диапазоне потенциалов до $UPL = 0.90$ В. В условиях, когда $UPL \neq \text{const}$, точки излома зависимостей $I_{\text{масс}} - UPL$ для исследуемых катализаторов лежат в узком диапазоне потенциалов 1.06–1.08 В (рис. 5.7 а, б). Переход значения UPL через уровень ~ 1.07 В при активации катализаторов PtCu/C ослабляет чувствительность их активности в РВК к условиям предварительной активации. С учетом ранее полученных результатов можно предположить, что переход потенциалов активации через это значение соответствует изменению характера структурно-морфологического состояния катализаторов.

Следует отметить, что в процессе пошагового расширения диапазона потенциалов активации материалы PtCu/C, полученные разными методами синтеза, сохраняют свои особенности [270]. Так, для образца А с архитектурой «твердый раствор» наблюдается более быстрое падение активности в первом диапазоне потенциалов UPL по сравнению с катализатором В, полученным многостадийным методом. Отметим, что активность обычного Pt/C катализатора HiSPEC3000 монотонно, без изломов, снижалась в ходе 7-шагового теста при изменении UPL от 0.90 до 1.20 В (рис. 5.7).

Мы полагаем, что особенности влияния условий активации на электрохимические свойства биметаллических катализаторов, установленные для материалов PtCu/C, могут распространяться и на другие платино-металлические системы, что требуют дальнейшего углубленного изучения преобразований микроструктуры НЧ в процессе таких испытаний.

5.3 Изучение влияния кислотной обработки на микроструктуру и электрохимические свойства PtCu/C катализаторов

Известно, что пребывание в кислотах и высокое перенапряжение на катоде ПОМТЭ приводят к постепенному растворению легирующего компонента из PtM/C (где M – Cu, Ni, Co, Fe), миграции и осаждению ионов неблагородных металлов на концевых группах иономера Nafion – SO₃H [271-273]. Замещение протонов в иономере или мембране приводит к снижению протонной проводимости и повышению сопротивления в системе.

К сожалению, нанести на поверхность углеродного носителя множество платиномедных наночастиц с бездефектной платиновой оболочкой и предотвратить тем самым селективное растворение меди, по-видимому, невозможно. В то же время P. Strasser с сотр. показали, что платиномедные катализаторы после растворения части меди и образования так называемых «de-alloyed» наночастиц, могут проявлять высокую активность в РВК [274, 275].

В работе [276] нами было показано, что условия «кислотной» обработки PtCu/C катализатора (природа и концентрация кислоты) оказывают влияние не только на состав образующихся частично деметаллизированных катализаторов, но и на их активность в РВК. Наиболее высокие значения масс-активности в этой реакции проявляли катализаторы, предварительно обработанные в растворах азотной и серной кислот. С учетом полученных данных было проведено более подробное исследование влияния обработки растворами этих кислот на микроструктуру и электрохимические свойства катализатора, полученного запатентованным многостадийным способом, предполагающего образование значительной доли наночастиц с архитектурой «градиент» (аналог образца AG4) [276-278].

На рисунке 5.8 схематически представлены типы НЧ, присутствующих в электрокатализаторе на каждой стадии синтеза. Состав полученного исходного PtCu/C образца по данным РФЛА соответствует формуле PtCu_{1.0}

(табл. 5.3), а содержание платины с учетом данных гравиметрического анализа около 19%.

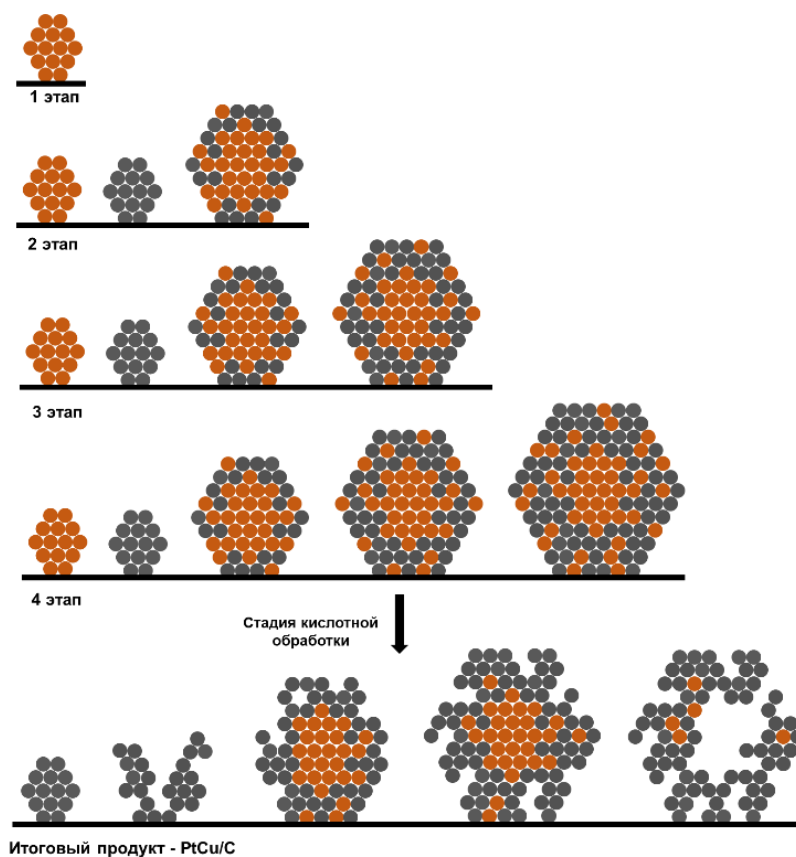


Рисунок 5.8 – Постадийная схема синтеза катализаторов на основе PtCu наночастиц с архитектурой «градиент». Показано, что на каждом этапе в промежуточных продуктах присутствует совокупность частиц разного состава. Предложен возможный вид НЧ, формирующихся после кислотной обработки таких катализаторов

В результате кислотной обработки исходного биметаллического катализатора с «градиентной» архитектурой наночастиц азотной и серной кислотами, получены «de-alloyed» материалы, маркированные PtCu/C-HNO₃ и PtCu/C-H₂SO₄, соответственно. Содержание меди в образцах снизилось до состава PtCu_{0,5} (табл. 5.3). По-видимому, в процессе кислотной обработки биметаллических катализаторов растворение меди происходит не только из поверхностных слоев биметаллических наночастиц, но и из фрагментов

аморфного оксида меди, имеющих на поверхности катализатора, а также из внутренней части наночастиц, обладающих дефектной платиновой оболочкой.

Методом дифракции синхротронного излучения показано (рис. 5.9), что исследуемые образцы PtCu/C, PtCu/C-HNO₃ и PtCu/C-H₂SO₄ содержат рефлексы фаз углерода и сплава платины и меди. Асимметричная форма всех дифракционных максимумов от наночастиц со стороны меньших углов указывает на наличие неравномерного распределения платины и меди в частицах сложной архитектуры или на наличие как двух-, так и однокомпонентных платиновых наночастиц. Максимумы рефлексов (111) и (200) платины всех трех образцов смещены в область больших углов 2 тета по сравнению с чистой Pt, что связано с образованием «твердого раствора» Pt-Cu [266]. Вследствие меньшего содержания меди в кислотно обработанных материалах по сравнению с исходным PtCu/C катализатором на рентгенограммах PtCu/C-HNO₃ и PtCu/C-H₂SO₄ заметен сдвиг максимума отражения грани (111) в сторону меньших значений 2 тета (рис. 5.9). На дифрактограммах исследуемых образцов не наблюдаются пики, соответствующие фазам чистой меди и её оксидов [279]. Тем не менее, это не тождественно их отсутствию, так как не исключено существование аморфизированных оксидных структур (рис. 5.9) [261]. Для всех образцов средний размер металлических кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 2.5-2.9 нм (табл. 5.3). Однако, учитывая высокую вероятность неравномерного распределения атомов платины и меди в наночастицах, можно предположить, что неоднородность состава частиц вносит вклад в уширение максимумов на рентгеновских дифрактограммах. Этот факт приводит к некоторому занижению размера кристаллитов, рассчитанного по уравнению Шеррера [280].

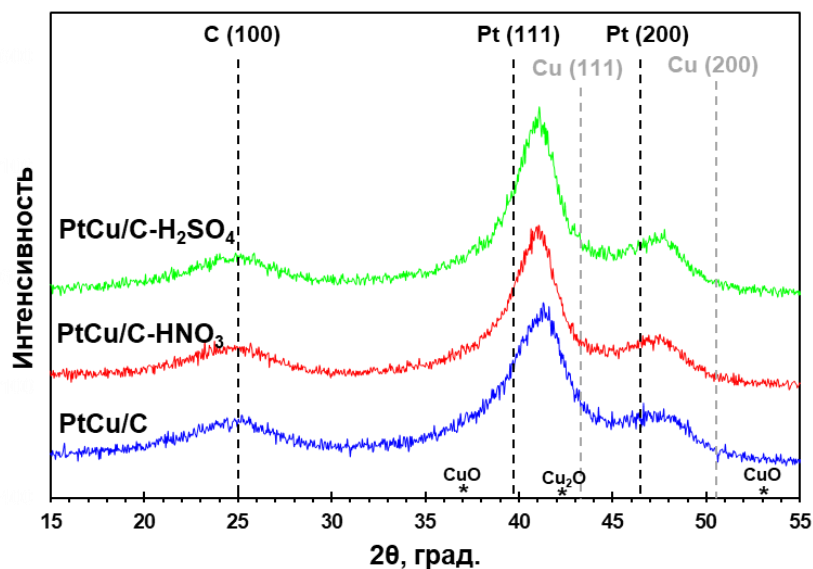


Рисунок 5.9 – Рентгенограммы биметаллических PtCu/C катализаторов

Таблица 5.3 – Состав и структурно-морфологические характеристики полученных PtCu/C образцов

Образец	Состав металлической компоненты по РФЛА	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu}), \%$	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср. кр}}, \text{нм}$ (ПЭМ)
PtCu/C	PtCu _{1.0}	25.0 ± 2.5	18.6 ± 1.9	2.7 ± 0.3
PtCu/C- H ₂ SO ₄	PtCu _{0.5}	22.8 ± 2.3	19.2 ± 1.9	2.9 ± 0.3
PtCu/C- HNO ₃	PtCu _{0.5}	23.0 ± 2.3	19.4 ± 1.9	2.5 ± 0.2

По результатам исследования микроструктуры исходного PtCu/C образца методом ПЭМ установлено наличие большого числа разноразмерных НЧ с архитектурой Pt-оболочка–PtCu-ядро (рис. 5.10а-г). Большинство частиц в образце имеют сферическую форму и средний размер 5-7 нм. В то же время присутствуют более крупные НЧ, размером около 10 нм и более. По-видимому, формирование таких наночастиц связано с осаждением платины на поверхности нескольких агломерированных кристаллитов меди (рис. 5.10 а, б). Таким образом, для исходного PtCu/C материала наблюдается широкое

размерное распределение (рис. 5.10 д), обусловленное многостадийным способом его синтеза (рис. 5.8). В публикациях [275, 279] отмечается, что оксиды меди также зачастую присутствуют на поверхности биметаллических катализаторов в виде агломератов. По результатам ПЭМ установлено, что для большинства PtCu частиц оболочка платины равномерная и ее толщина составляет 1.5-2 нм (рис. 5.10 в).

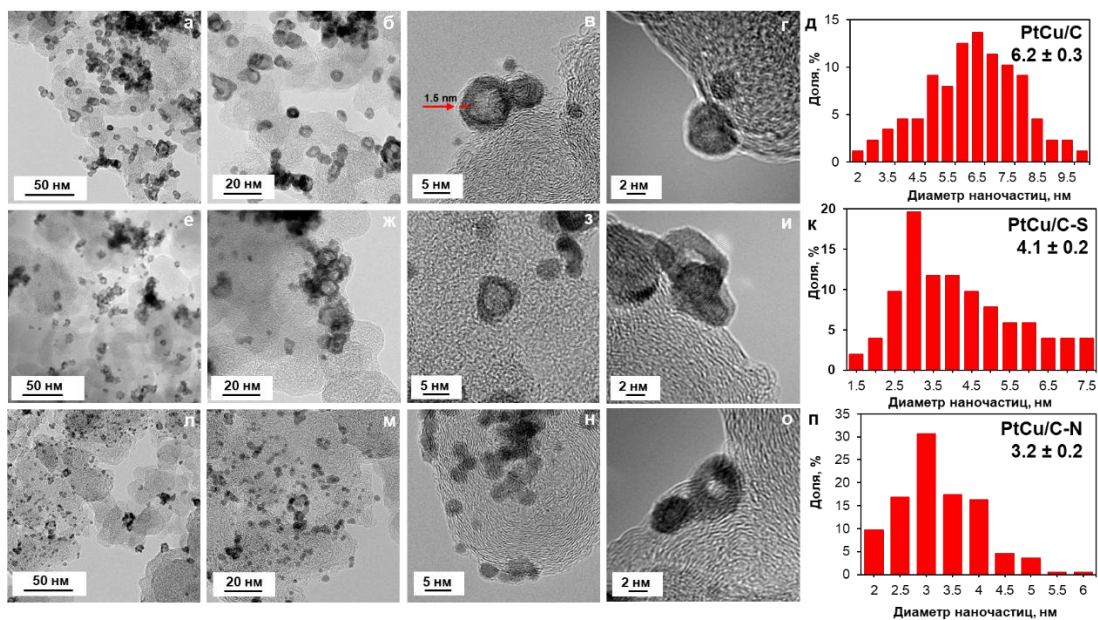


Рисунок 5.10 – ПЭМ-изображения локальных участков образцов при различных увеличениях: PtCu/C (а-г), PtCu/C-H₂SO₄ (е-и), PtCu/C-HNO₃ (л-о).

Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих катализаторах (д, к, н)

По результатам ПЭМ-исследования определено, что для обработанных в кислоте образцов PtCu/C-H₂SO₄ и PtCu/C-HNO₃ за счет селективного растворения легирующего компонента характерно уменьшение среднего размера наночастиц до 4.1 и 3.2 нм, соответственно (рис. 5.10 к, п). В образце PtCu/C-HNO₃ присутствует большое число равноразмерных наночастиц со средним размером 2.5-3.5 нм (рис. 5.10 л, м). На фотографиях ПЭМ образцов PtCu/C-H₂SO₄ и PtCu/C-HNO₃ можно отметить наличие наночастиц с архитектурой оболочка-ядро, но их количество значительно меньше, чем в исходном материале, и они присутствуют в основном в виде крупных

сросшихся агломератов размером 10-15 нм (рис. 5.10 з, и, о). Судя по фотографиям ПЭМ, в образце PtCu/C-HNO₃ количества НЧ с архитектурой оболочка-ядро и доля агломератов меньше, чем в PtCu/C-H₂SO₄. Не исключено, что часть биметаллических наночастиц с дефектной платиновой оболочкой после кислотной обработки исходного образца превратилась в пустотные наночастицы с сохранившимся платиновым каркасом.

По результатам элементного картирования на поверхности локальных участков всех исследованных образцов до и после кислотной обработки наблюдается наличие биметаллических наночастиц (рис. 5.11). Сканирование НЧ в линию также подтверждает наличие и платины, и меди в отдельных наночастицах (рис. 5.11 д, к, п).

Для исследования электрохимических свойств катализаторов были приготовлены чернила по методике, описанной в п. 2.7.2 и нанесены на ВДЭ. Для всех образцов электрохимические измерения начинались со стадии активации. В процессе активации PtM катализаторов происходила не только очистка поверхности наночастиц от имеющихся загрязнений, но и изменение состава/архитектуры их поверхности, обусловленное растворением легирующего компонента и переосаждением платины. Как уже отмечалось ранее, некоторая часть меди также могла входить в состав рентгеноаморфных оксидов, растворяющихся в результате взаимодействия с электролитом в кислой среде [280]. Таким образом, на этапе электрохимической активации происходит селективное растворение меди с поверхности биметаллических наночастиц. Состав металлической компоненты образцов после электрохимических измерений контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа. На стадии электрохимической активации как исходный, так и кислотно-обработанные образцы характеризуются растворением части меди до состава PtCu_{0.4}. Растворение меди происходит в процессе стандартизирующего циклирования, которое проводили в диапазоне потенциалов от 0.04 до 1.0 В (рис. 5.12).

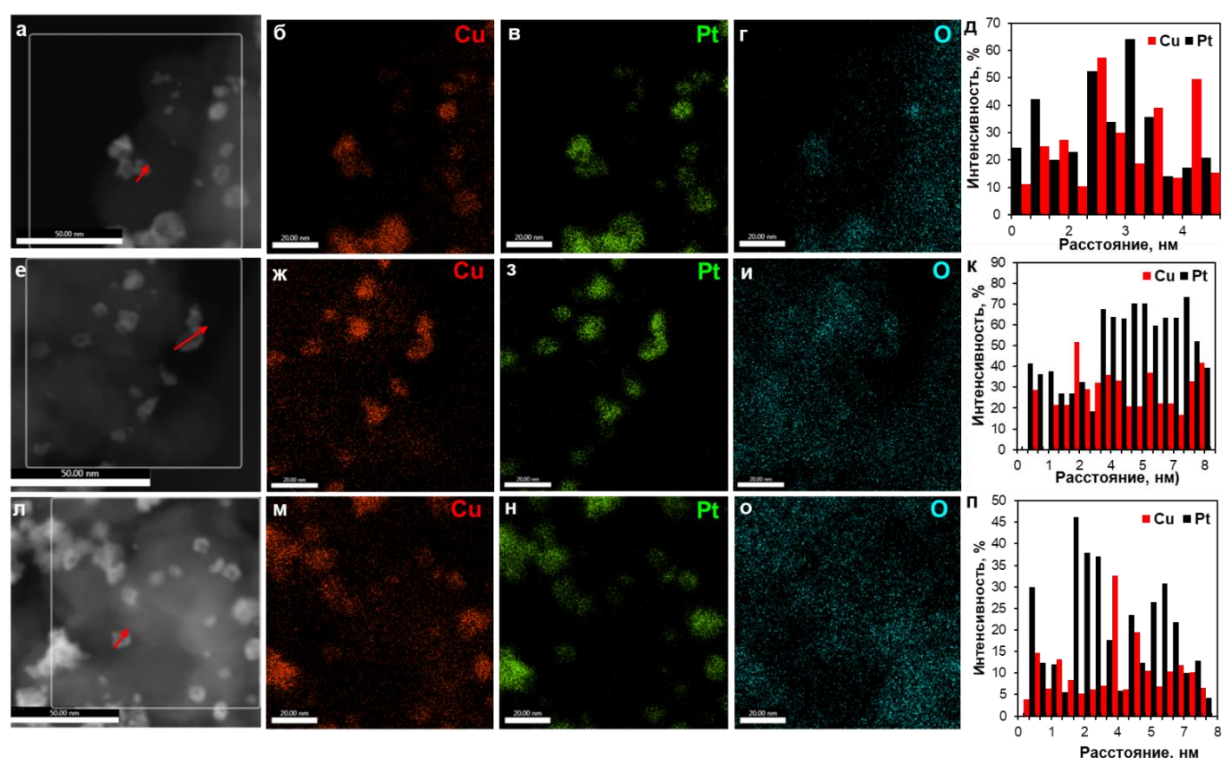


Рисунок 5.11 – Результаты элементного анализа (картирование участка 100x100 нм) и сканирования в линию отдельных наночастиц образцов: (а-г) PtCu/C; (е-и) PtCu/C-H₂SO₄; (л-о) PtCu/C-HNO₃. HAADF-STEM изображения с выделенным участком картирования и нанесенной красной стрелкой, указывающей направление сканирования наночастицы (а, е, л). Индивидуальные карты элементов: Cu (б, ж, м); Pt (в, з, н); O (г, и, о). Элементный анализ одиночной частицы – линейное сканирование: (д) PtCu/C; (к) PtCu/C-H₂SO₄; (п) PtCu/C-HNO₃

Растворение легирующего компонента из твердого раствора при потенциале около 0.8 В более характерно для исходного образца PtCu/C, так как в его составе содержится большее количество меди в сравнении с кислотнo обработанными материалами (рис. 5.13а).

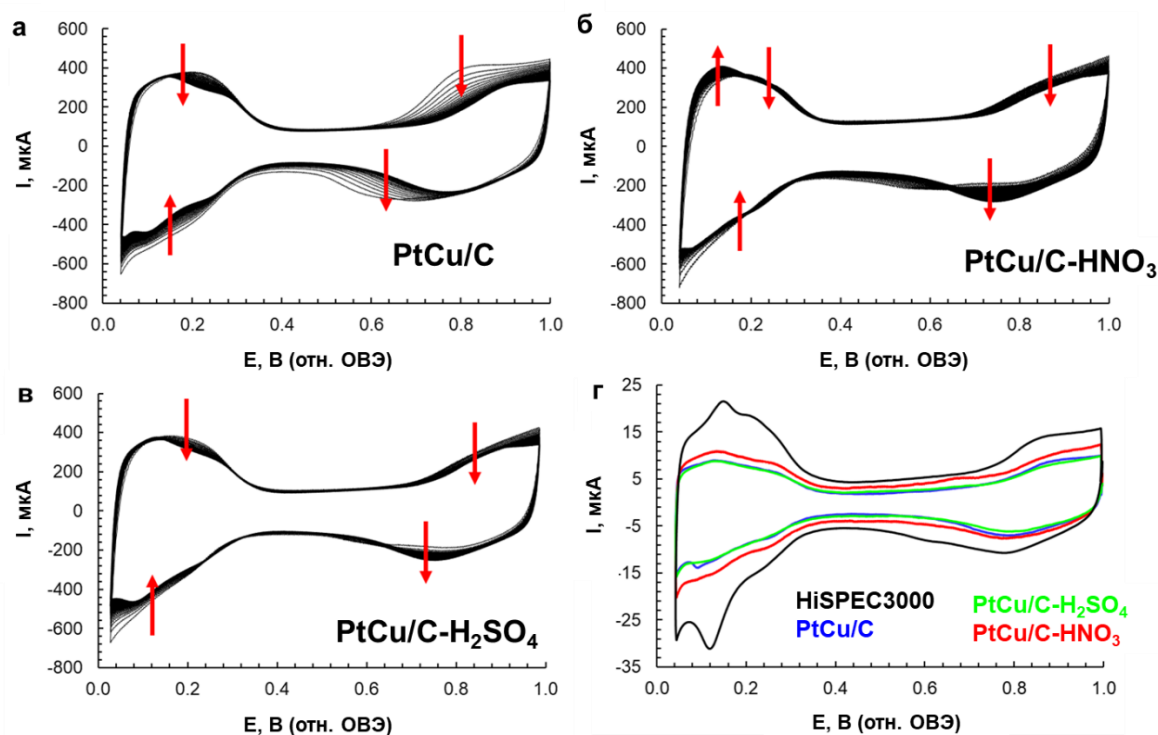


Рисунок 5.12 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на стадии стандартизации PtCu/C образцов: PtCu/C (а), PtCu/C-HNO₃ (б), PtCu/C-H₂SO₄ (в). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. (г) Циклические вольтамперограммы стандартизированных электрокатализаторов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 М раствор HClO₄ насыщенный Ag при атмосферном давлении

В ходе стадии электрохимической стандартизации для образцов PtCu/C и PtCu/C-HNO₃ наблюдается смещение пика восстановления Pt-OH в сторону больших потенциалов, в то время как для PtCu/C-H₂SO₄ этот процесс менее выражен (рис. 5.12 а-в). Также для полученных материалов наблюдается появление характерных пиков адсорбции/десорбции сильно и слабо связанного водорода в области потенциалов 0.03-0.3 В, что свидетельствует об обогащении поверхности наночастиц платиной.

На рисунке 5.12г представлены ЦВА PtCu/C и коммерческого Pt/C катализаторов, зарегистрированные после стадии активации. Значение площади электрохимически активной поверхности, определенное по адсорбции/десорбции атомарного водорода для образцов PtCu/C и PtCu/C-

H_2SO_4 примерно одинаково (табл. 5.4). В то же время, для катализатора, полученного путем обработки в азотной кислоте PtCu/C- HNO_3 , наблюдается небольшое увеличение ЭХАП по сравнению с исходным PtCu/C материалом (от 39 до 45 $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$). Активная площадь всех изученных образцов, определенная по десорбции монооксида углерода, коррелирует со значениями, рассчитанными по водороду (табл. 5.4, рис. 5.13). Следует отметить, что на PtCu/C катализаторах окисление CO начинается при меньших потенциалах (0.64 В), что свидетельствует об их большей толерантности к отравлению CO по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом (0.68 В). Мультиплетность полученных пиков окисления CO может быть обусловлена несколькими факторами: наличием наночастиц разного размера; присутствием в частицах различного рода террас и ступеней; архитектурой наночастиц, а именно количеством и размером граней, образующих частицы; различным составом биметаллических наночастиц [281, 282]. К сожалению, в этой части исследования не представляется возможным отделить эти эффекты друг от друга. Однако, для всех PtCu/C образцов наблюдается сходство формы пика окисления CO, что свидетельствует о сохранении особенностей архитектуры наночастиц после кислотной обработки.

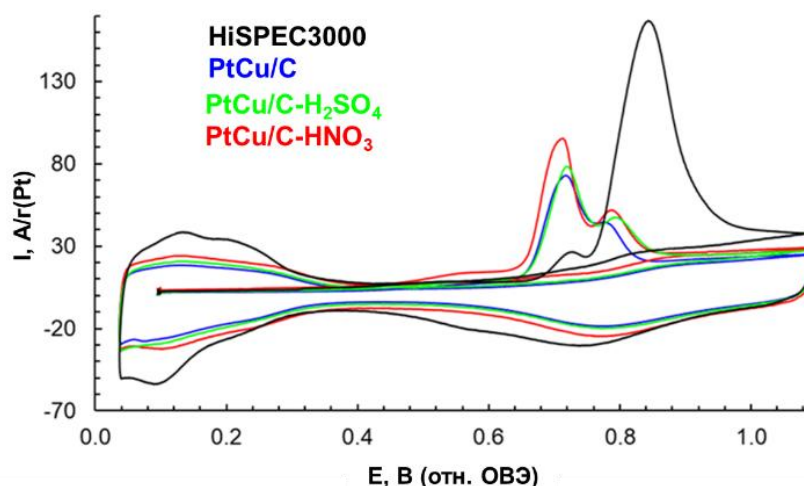


Рисунок 5.13 – Циклические вольтамперограммы десорбции CO.

Скорость развертки потенциала – 40 мВ/с

Таблица 5.4 – Состав, структурно-морфологические и электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов

Образец	ЭХАП, м ² /г (Pt), H _{ads}	ЭХАП, м ² /г (Pt), CO	E _{1/2} , В	I _{масс} , А/г(Pt)	Число в РВК	Максимум удельной мощности, мВт/г(Pt)
PtCu/C	39 ± 4	36 ± 4	0.93	566 ± 57	4.0	-
PtCu/C- H ₂ SO ₄	37 ± 4	37 ± 4	0.93	564 ± 56	3.9	569
PtCu/C- HNO ₃	45 ± 5	42 ± 4	0.93	782 ± 78	3.9	672
HiSPEC 3000	75 ± 8	99 ± 10	0.91	254 ± 25	4.0	662

На рисунке 5.14а представлены вольтамперные кривые реакции электровосстановления кислорода, зарегистрированные на вращающемся дисковом электроде. Для всех изученных образцов РВК протекает по характерному для платины 4-х электронному механизму, о чем свидетельствует наклон прямых в координатах Коутецкого-Левича (рис. 5.14б). Кинетические токи, рассчитанные по уравнению Коутецкого-Левича увеличиваются в ряду: HiSPEC3000 < PtCu/C < PtCu/C-H₂SO₄ < PtCu/C-HNO₃ (рис. 5.14 б). Потенциал полуволны для полученных PtCu/C сдвинут в область более положительных потенциалов, по сравнению с коммерческим аналогом, что также свидетельствует о более высокой активности биметаллических катализаторов (табл. 5.4, рис. 5.14 а).

Несмотря на близкий состав биметаллических электрокатализаторов после стадии активации и близкое значение ЭХАП, активность полученных материалов в РВК различается. Обработка в серной кислоте не приводит к существенному изменению масс- и удельной активности катализатора в РВК,

в то время как при обработке в азотной кислоте масс-активность PtCu/C-HNO₃ увеличивается в 1.4 раза по сравнению с исходным PtCu/C катализатором.

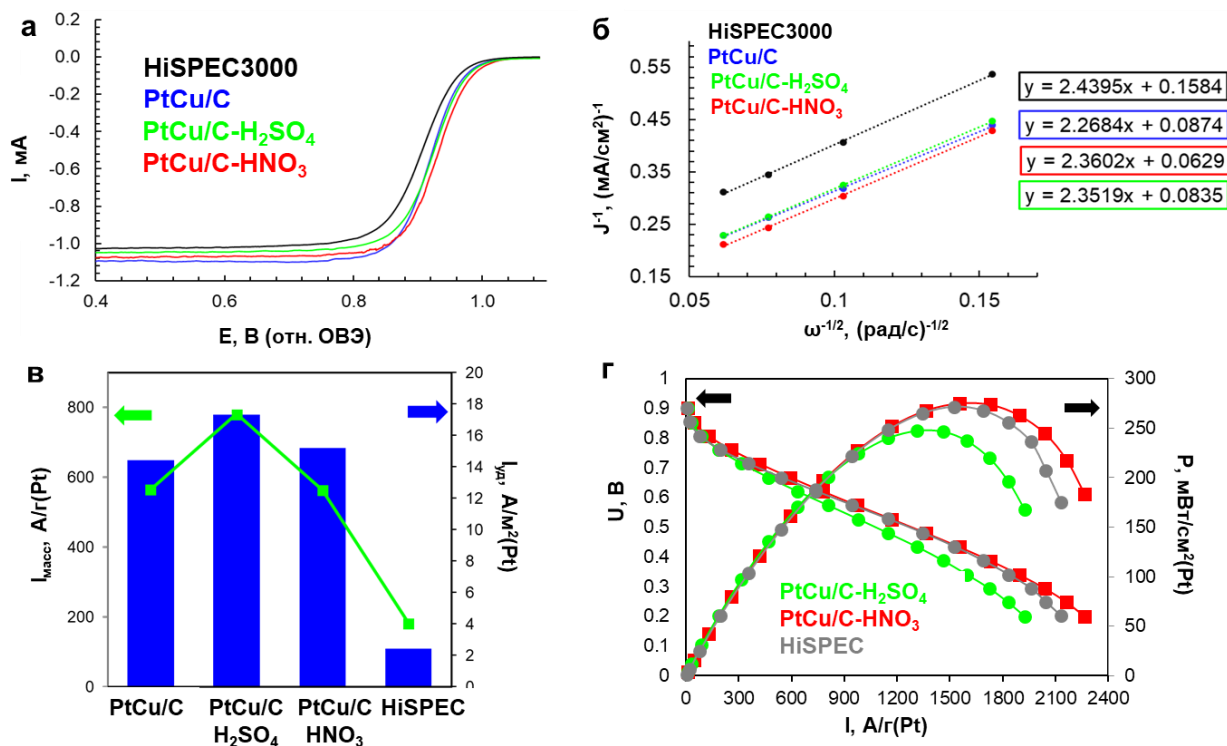


Рисунок 5.14 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК для PtCu/C и Pt/C катализаторов (а). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор HClO₄ насыщенный O₂ при атмосферном давлении. Зависимости 1/I_{уд} от ω^{-1/2} при потенциале 0.9 В (б). Гистограммы значений масс- и удельной активности биметаллических и Pt/C катализаторов (в). Вольтамперные характеристики и мощностные кривые для мембранно-электродных блоков, содержащих биметаллические и платиноуглеродные материалы в каталитических слоях (г)

Отметим, что по данным измерений на ВДЭ образец PtCu/C-HNO₃ характеризуется в 3 раза более высокой масс- и в 5 раз более высокой удельной активностями по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором, что может быть связано с формированием архитектуры типа «вторичная «оболочка-ядро» в процессе селективного удаления меди из поверхностных слоев биметаллических наночастиц, в которой обогащенная платиной оболочка толщиной до 1 нм окружает ядро с повышенным содержанием меди. Такая

архитектура обеспечивает проявление двух ключевых эффектов, повышающих каталитическую активность поверхности: присутствие атомов меди в ближайшем окружении поверхностных атомов платины модифицирует электронную структуру Pt за счет изменения заполнения d-орбиталей; меньший атомный радиус меди по сравнению с платиной вызывает сжатие кристаллической решетки в поверхностных слоях наночастиц.

Для изучения электрохимических характеристик мембранно-электродных блоков в качестве катодных катализаторов были выбраны кислотнo обработанные образцы с пониженным содержанием меди. Это позволило предотвратить отравление протонопроводящей мембраны катионами меди. Электрохимическое поведение кислотнo-обработанных PtCu/C катализаторов в МЭБ коррелирует с их поведением в электрохимической ячейке. По результатам тестирования в МЭБ показано, что PtCu/C-HNO₃ образец, полученный после обработки исходного материала в азотной кислоте, позволяет получить большую максимальную мощность, по сравнению с PtCu/C-H₂SO₄ образцом, и сопоставимую в сравнении с Pt/C аналогом (рис. 5.14 г, табл. 5.4). Отметим существенную разницу в соотношении абсолютных значений активности образца PtCu/C-HNO₃ и коммерческого аналога HiSPEC по данным МЭБ и по результатам ВДЭ исследования. В первую очередь, это может быть связано с различной толщиной каталитического слоя и особенностями условий функционирования катализатора в электрохимической ячейке и МЭБ топливного элемента. Для достижения высоких характеристик биметаллических катализаторов в МЭБ требуется дополнительное исследование, направленное на оптимизацию дизайна каталитического слоя.

Определение активности образцов в лабораторной ячейке на ВДЭ и в мембранно-электродном блоке показало, что PtCu/C-HNO₃ катализатор может быть перспективен для использования в топливных элементах. Именно поэтому для данного материала PtCu/C-HNO₃ было проведено дополнительное исследование стабильности в ускоренном протоколе стресс-

тестирования длительностью 20 000 циклов в сравнении с коммерческим аналогом HiSPEC. По результатам стресс тестирования установлено, что PtCu/C-HNO₃ катализатор проявляет большую стабильность, по сравнению с коммерческим Pt/C образцом: потенциал полуволны для PtCu/C-HNO₃ материала после тестирования уменьшается на 14 мВ, в то время как для Pt/C материала на 22 мВ (рис. 5.15). Площадь электрохимической поверхности PtCu/C-HNO₃ материала после тестирования составила 77% от начального значения, в то время как для HiSPEC – 63% (рис. 5.15 в), а масс-активность снизилась до 50 и 45% от исходной, соответственно.

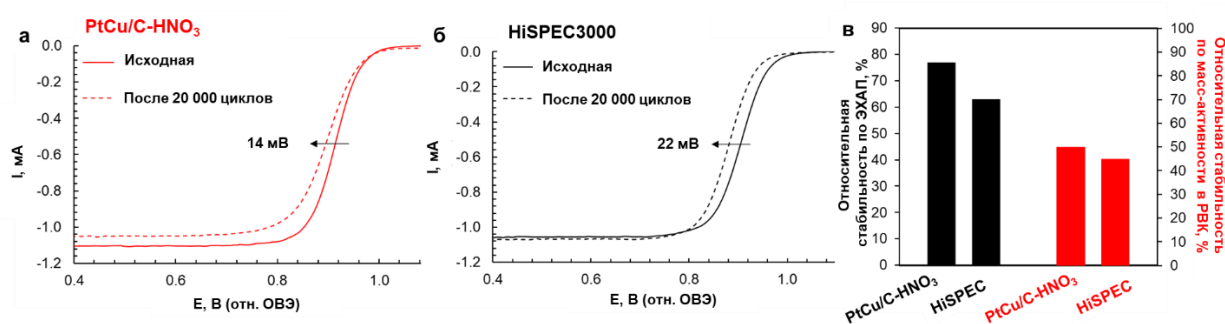


Рисунок 5.15 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК катализаторов до и после стресс-тестирования: (а) PtCu/C-HNO₃; (б) HiSPEC. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, 1600 об/мин, электролит – 0.1 М раствор HClO₄ насыщенный O₂ при атмосферном давлении. Гистограммы изменения величин ЭХАП и масс-активности в РВК соответствующих образцов после стресс-тестирования (в)

Таким образом, по результатам исследования активности и стабильности биметаллических катализаторов, PtCu/C-HNO₃ материал представляется наиболее перспективным для коммерческого использования в топливных элементах в качестве катодного катализатора среди изученных образцов.

Кислотная обработка в азотной кислоте способствует формированию как биметаллических НЧ с тонкой платиновой оболочкой с повышенной поверхностной активностью, так и наночастиц с меньшим средним размером и более узким размерным распределением по сравнению с исходным

материалом. Это обеспечивает увеличение электрохимически активной поверхности и, как следствие, рост масс-активности. При этом сохранение высокой удельной активности свидетельствует о том, что улучшение характеристик обусловлено не только увеличением числа активных центров, но и повышением их внутренней эффективности.

Проведенное исследование демонстрирует, что контролируемая кислотная обработка биметаллических PtCu/C катализаторов представляет собой эффективный и технологически простой метод управления их микроструктурой и электрохимическими характеристиками. Обработка азотной кислотой (PtCu/C-HNO₃) показала существенные преимущества перед обработкой серной кислотой (PtCu/C-H₂SO₄) и исходным материалом.

5.4 Влияние структуры углеродного носителя на функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов

Углеродный носитель играет критически важную роль в формировании микроструктуры, электрохимического поведения и устойчивости к деградации платиносодержащих катализаторов. Его влияние определяется комплексом факторов: удельной поверхностью, пористой структурой, степенью графитизации, наличием гетероатомов и функциональных групп на поверхности. Как было показано в разделе 5.3, кислотная обработка позволяет оптимизировать состав и архитектуру биметаллических наночастиц. Однако для достижения максимальной эффективности каталитической системы необходимо обеспечить прочное закрепление наночастиц на поверхности носителя, что требует тщательного выбора и при необходимости модифицирования углеродной подложки. В рамках диссертационного исследования для получения катализаторов были использованы углеродные материалы различных марок, в том числе модифицированные: Vulcan XC-72, Ketjenblack EC-300J, Ketjenblack EC-600JD, модифицированный атомами азота Ketjenblack EC-600JD, а также графеноподобные листы (табл. 5.5).

Для оценки коррозионной стабильности исследуемых носителей проводили ускоренное стресс-тестирование по протоколу, описанному в разделе 2.8.6. Типичные ЦВА представлены на рисунке 5.16. Для всех исследуемых носителей после испытаний наблюдалось уширение двойнослойной области в диапазоне потенциалов 0.2-0.6 В. Наибольшее увеличение токов и соответствующее уширение ЦВА характерно для носителей Ketjenblack EC-300J и Ketjenblack EC-600JD имеющих наиболее высокие значения площади поверхности. Расширение двойнослойной области на ЦВА является следствием развития поверхности, обусловленного процессами окисления углерода в ходе электрохимических испытаний. Значительное изменение вида ЦВА свидетельствует о пониженной коррозионно-морфологической стабильности сажи. Однако для корректной оценки стабильности каталитической системы необходимо учитывать относительное изменение емкости двойного слоя.

Таблица 5.5 – Характеристики используемых углеродных носителей

Носитель	Обозначение	Производитель, условия модифицирования	Площадь поверхности (БЭТ), м ² /г
Vulcan XC-72	V	Cabot Corporation	231
Ketjenblack EC-300J	KB300	Lion Specialty Chemicals	836
Ketjenblack EC-600JD	KB600	Lion Specialty Chemicals	1371
Ketjenblack EC-600JD-N1	KBN-1	Модифицированный атомами азота в парах ацетонитрила (ИК СО РАН)	370
Ketjenblack EC-600JD-N2	KBN-2	Модифицированный азотом при обработке в присутствии меламина	1192
N-допированный графеноподобный носитель	G-N	ООО Нанотехцентр, г. Тамбов	270

Исследования, проведенные на серии Pt- и PtCu-катализаторов, полученных на основе носителей различных марок, представленных в таблице 5.6 и имеющих различную микроструктуру, показали ряд особенностей, связанных с влиянием углеродной подложки на характеристики конечного продукта.

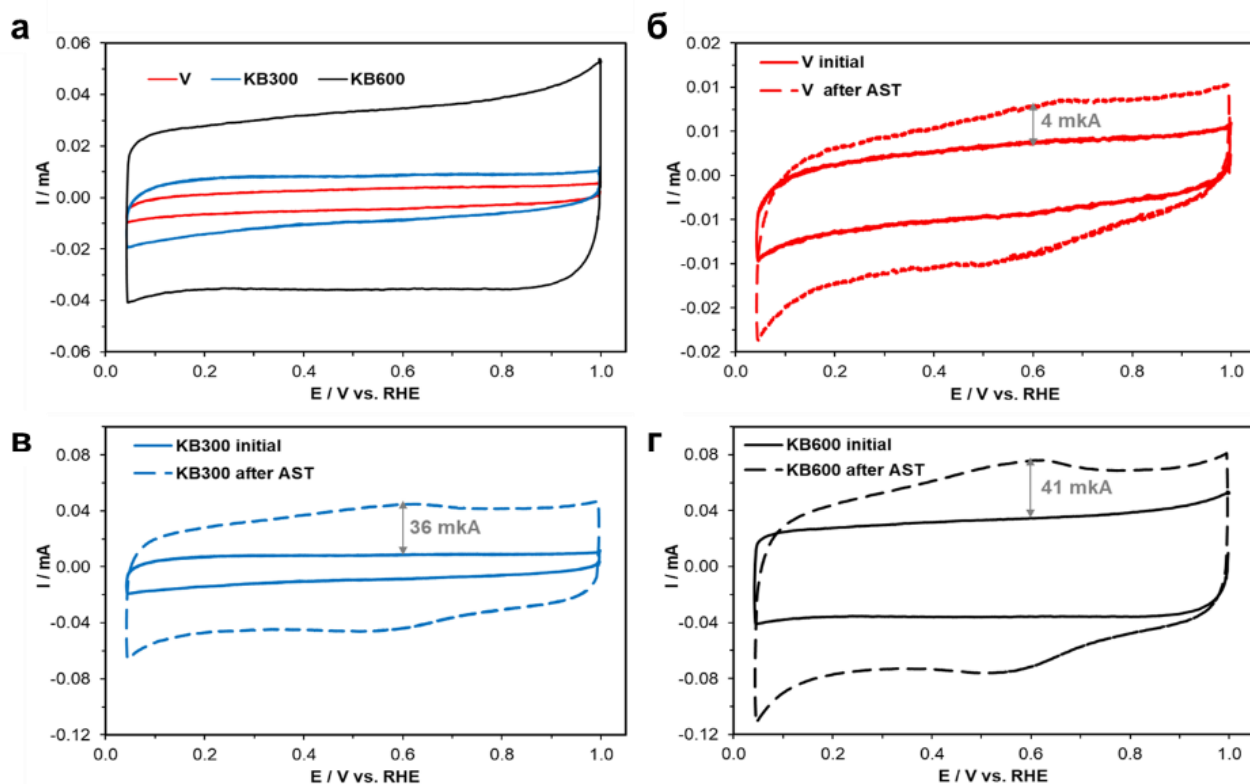


Рисунок 5.16 – Циклические вольтамперограммы углеродных материалов до (а) и после стресс-тестирования по протоколу «Носитель» (б-г) в растворе 0.1 М HClO_4 , насыщенном Ag . Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с

Сравнительный анализ электрохимических характеристик образцов катализаторов, представленных в таблице 5.6, проводился в ходе длительного цикла работ, в течение которого также осуществлялась оптимизация состава и способа нанесения каталитических чернил. Поэтому различия в абсолютных величинах масс-активности связаны в первую очередь с варьированием толщины сформированного на ВДЭ каталитического слоя, а также условиями его сушки. Общие закономерности влияния природы носителя были

установлены на каждом этапе исследования по результатам сравнения полученных образцов с эталонными (коммерческими) Pt/C катализаторами.

Применение носителей с площадью поверхности более 350 м²/г считается необходимым условием при получении электрокатализаторов с содержанием платины выше 40%. Отметим, что увеличение площади поверхности способствует более равномерному распределению НЧ даже при содержании платины около 20%. По результатам проведенных исследований установлено, что носители марки Ketjenblack, обладающие наибольшей удельной поверхностью (табл. 5.6) и развитой системой мезо- и макропор, способствовали формированию более однородного пространственного распределения монометаллических и биметаллических НЧ по сравнению с менее пористым носителем Vulcan XC-72 [283, 284]. Осаждение платины на поверхность исходных носителей всегда приводило к значительному снижению объема пор и площади поверхности, что свидетельствует о частичной блокировке микропор металлическими НЧ [283].

Модифицирование углеродного каркаса атомами азота является одним из инструментов для управления свойствами катализатора. При этом модифицирование может происходить различными способами чаще всего при температурах выше 400°С в присутствии различных азотсодержащих соединений [283-287]. По результатам изучения электрокатализаторов на основе модифицированных носителей можно отметить, что осаждение платины практически не меняло площадь поверхности, что указывает на преимущественную локализацию НЧ на внешней поверхности и в устьях мезопор, что делает их более доступными для реагентов [283].

Наличие азотсодержащих групп (пиридиновых, пиррольных) на поверхности носителя увеличивает количество центров сорбции для ионов металлов или центров для закрепления образовавшихся НЧ [283, 287]. Это приводит к формированию катализаторов с более равномерным пространственным распределением НЧ и узким размерным распределением (табл. 5.6). Как показано на рисунке 5.17 и 5.18, для катализаторов,

полученных на основе N-допированных носителей, наблюдается значительно более однородное распределение мелких (до 2.0 нм) НЧ платины по сравнению с материалами на немодифицированных носителях [284, 285, 288].

Для платиноуглеродных систем на основе модифицированного носителя Ketjenblack наблюдалось повышение масс-активности в РВК. Применение графеноподобного носителя снизило электрохимические характеристики катализаторов (табл. 5.6). Несмотря на высокую величину ЭХАП и малый размер наночастиц платины на графеноподобной подложке этот катализатор характеризуется специфической формой вольтамперной кривой и низкими удельными токами (рис. 5.19 а). Причиной низкой удельной активности данного образца являются проблемы с массопереносом кислорода к поверхности платины, возникающие в каталитическом слое. По-видимому, углеродные «листоподобные» слои перекрываются друг с другом, что затрудняет диффузию молекул кислорода к наночастицам платины, расположенным между слоями и/или в глубине каталитического слоя. Нехарактерный для диффузионно-кинетической области наклон вольтамперной кривой отражает особенности массопереноса в данном материале (рис. 5.19 б).

Повышение масс-активности в РВК в большей степени проявляется при переходе от монометаллических к биметаллическим системам за счет появления «эффекта лиганда» независимо от используемого типа носителя (табл. 5.6).

В опубликованном исследовании [289] представлены данные о получении «градиентных» PtCu наночастиц на поверхности различных углеродных носителей. Показано, что для катализаторов с содержанием платины 40% иерархическая структура пор Ketjenblack EC-600JD обеспечивает оптимальное распределение сложно организованных частиц по носителю.

Таблица 5.6 – Характеристики углеродных носителей и синтезированных на их основе Pt и PtCu катализаторов

Образец	Углеродный носитель	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{ср кр}}, \text{нм}$ (РФА)	$D_{\text{ср нч}}, \text{нм}$ (ПЭМ)	Состав металлической компоненты НЧ	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	Масс-активность, $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	Ссылка на работу
Pt/V	Vulcan XC-72	19.0	2.0	2.6	Pt	101	104	[288]
Pt/KB600	Ketjenblack EC-600JD	20.0	<1.0	1.5	Pt	114	56	[283]
Pt/KBN-1	Ketjenblack EC-600JD-N (модифицированный атомами азота в парах ацетонитрила)	22.0	< 1.0	2.0	Pt	110	244	[283]
Pt/KBN-2	Ketjenblack EC-600JD (допированный азотом методом обработки с меламинам)	22.0	<1.0	2.0±0.1	Pt	110	249	[288]
Pt/G-N	Графеноподобный N-допированный углеродный носитель	23.0	1.3	1.8	Pt	118	81	[288]
PtCu-grad/V	Vulcan XC-72	38.6	3.3	7.7	PtCu _{0.8}	31	387	[289]
PtCu-grad/KB300	Ketjenblack EC-300J	37.5	2.9	8.9	PtCu _{1.0}	38	577	[289]
PtCu-grad/KB600	Ketjenblack EC-600JD	37.3	2.9	7.9	PtCu _{1.1}	34	820	[289]
PtCu-alloy/KB600	Ketjenblack EC-600JD	19.6	2.9	3.6	PtCu _{0.3}	38	425	[288]
PtCu-alloy/KBN-2	Ketjenblack EC-600JD (допированный азотом методом обработки с меламинам)	22.0	2.7	2.9	PtCu _{0.2}	40	403	[288]

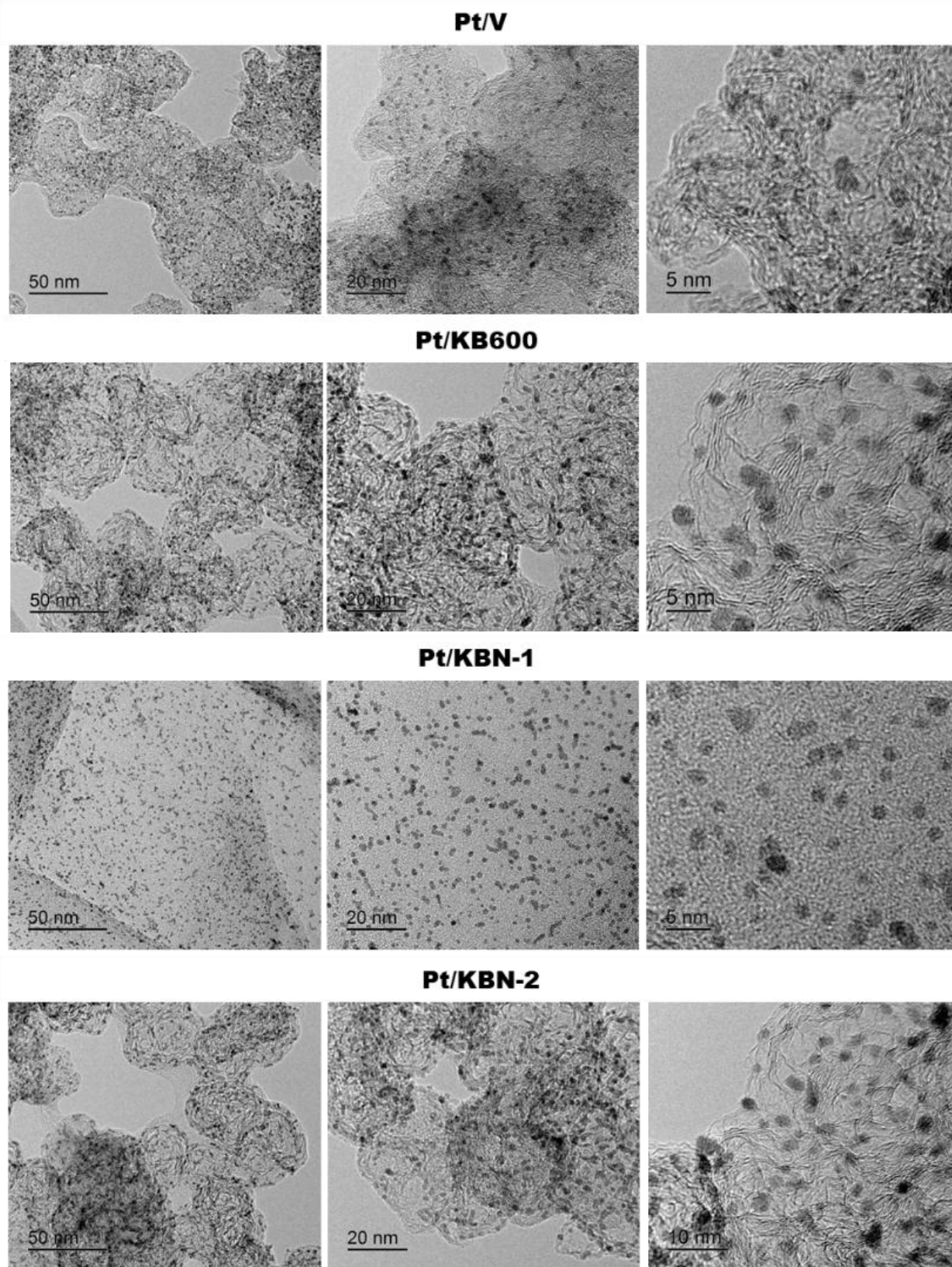


Рисунок 5.17 – ПЭМ-изображения с различным приближением для платиноуглеродных образцов

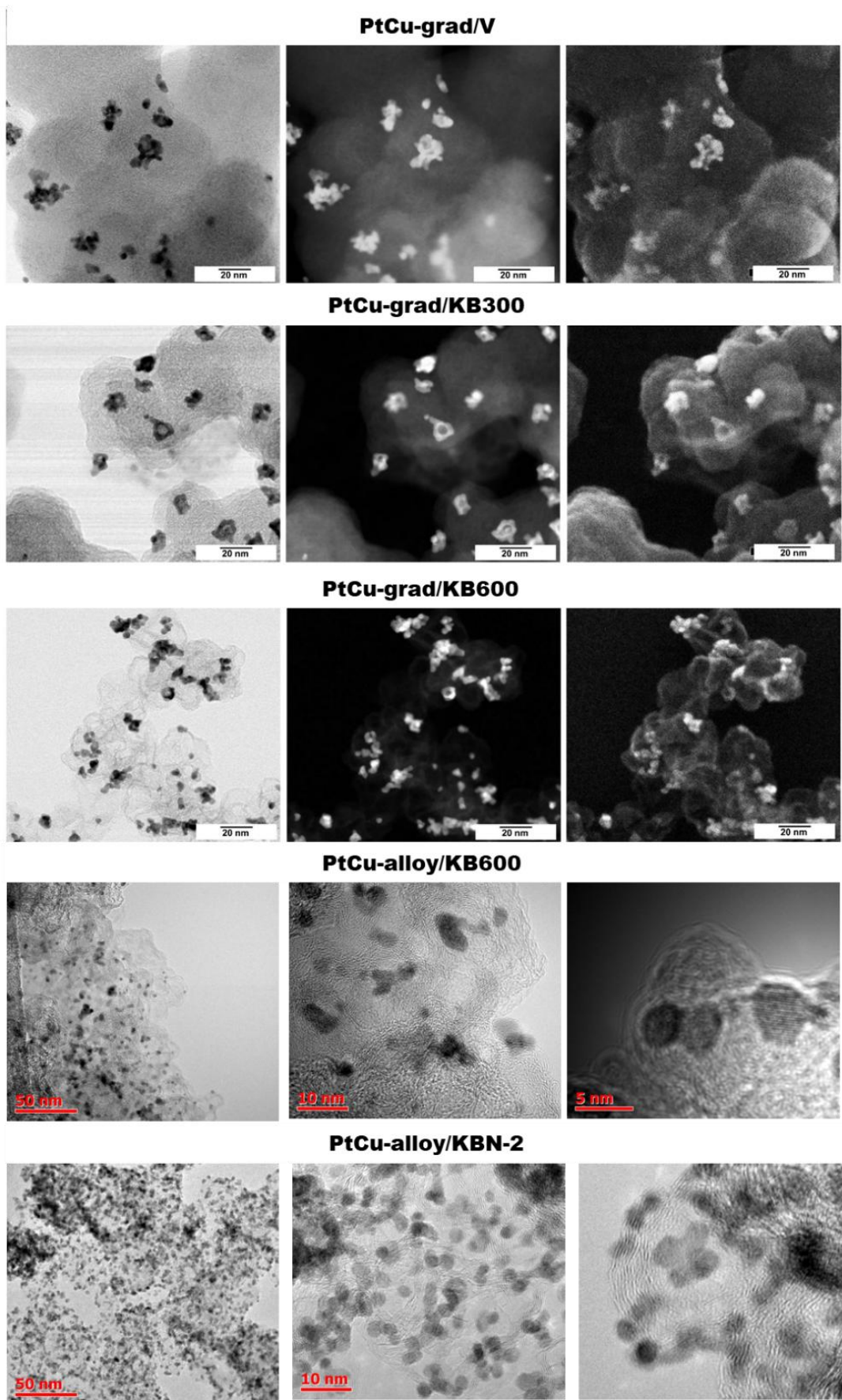


Рисунок 5.18 – СПЭМ и ПЭМ и SE изображения биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы PtCu

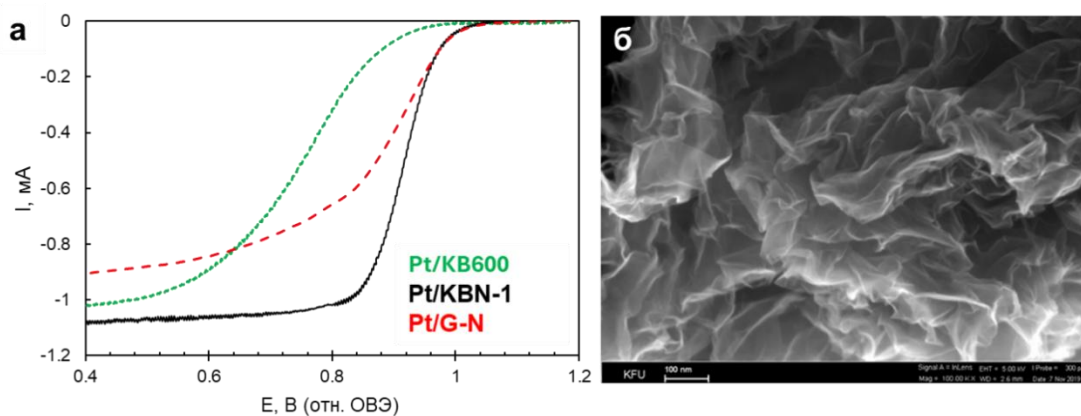


Рисунок 5.19 – Вольтамперограммы реакции восстановления кислорода, протекающей на платиноуглеродных катализаторах (а). СЭМ-изображения поверхности графитизированного N-допированного углеродного носителя (б)

Катализаторы на N-допированных носителях характеризуются высокими значениями ЭХАП, что обусловлено высокой дисперсностью НЧ. Однако ключевое преимущество катализаторов на основе таких носителей проявлялось на этапе изучения стабильности в условиях ускоренного стресс-тестирования [288-291]. В ходе испытаний Pt и PtCu катализаторы на KB-N демонстрировали наименьшую потерю ЭХАП и масс-активности по сравнению с коммерческим аналогом и другими исследованными материалами [288, 289, 291]. Повышенная стабильность таких материалов объясняется усилением адгезии металлических НЧ к поверхности носителя за счет электронного взаимодействия с атомами азота. Это затрудняет миграцию, агрегацию и отрыв НЧ в процессе эксплуатации.

Наилучшие результаты по сочетанию активности и стабильности были достигнуты при комбинации двух подходов: использования биметаллических НЧ (модельные PtCu системы) и применения N-допированного носителя. Катализатор PtCu/KB-N не только продемонстрировал высокую начальную активность в РВК, но и сохранял постоянство состава металлической фазы и морфологии в ходе длительных

электрохимических испытаний, что делает такой комбинированный подход перспективным для получения электрокатализаторов для ПОМТЭ [290, 291].

Представленные в данной главе результаты исследования опубликованы в научных статьях и патенте РФ:

1. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshchikov V.S., Tabachkova N.Y., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 7. P. 3676–3687.

2. Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 51. P. 22885–22895.

3. Moguchikh E.A., Alekseenko A.A., Guterman V.E., Novikovskiy N.M., 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. Vol. 54, № 11. P. 979–989.

4. Menshikov V., Alekseenko A., Guterman V., Nechitailov A., Glebova N., Tomasov A., Spiridonova O., Belenov S., Zelenina N., Safronenko O. Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10, № 4. P. 742.

5. Menshikov V.S., Novomlinsky I.N., Belenov S.V., Alekseenko A.A., Safronenko O.I., Guterman V.E. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts // *Catalysts*. 2021. Vol. 11, № 2. P. 1–18.

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

7. Pavlets A., Pankov I., Alekseenko A. Electrochemical Activation and Its Prolonged Effect on the Durability of Bimetallic Pt-Based Electrocatalysts for PEMFCs // *Inorganics*. 2023. Vol. 11, № 1. P. 45.

8. Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Pankov I.V., Belenov S.V., Guterman V.E. Memory Effect: How the Initial Structure of Nanoparticles Affects the Performance of De-Alloyed PtCu Electrocatalysts? // *Energies*. 2022. Vol. 15, № 24. P. 9643.
9. Kirakosyan S.A., Alekseenko A.A., Guterman V.E., Novomlinskii I.N., Men'shchikov V.S., Gerasimova E.V., Nikulin A.Y. De-Alloyed PtCu/C Catalysts of Oxygen Electroreduction // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2019. Vol. 55, № 12. P. 1258–1268.
10. Alekseenko A.A., Pavlets A.S., Mikheykin A.S., Belenov S.V., Guterman E.V. The integrated approach to studying the microstructure of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts for PEMFCs // *Applied Surface Science*. 2023. Vol. 631. P. 157539.
11. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Gribov E.N., Tabachkova N.Y., 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*. 2021. Vol. 52, № 2. P. 231–246.
12. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Gribov E.N., Alekseenko A.A. Platinum-Containing Nanoparticles on a Nitrogen-Doped Carbon Support as Highly Active Electrocatalysts for Low-Temperature Fuel Cells // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2023. Vol. 14, № 1. P. 189–196.
13. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Gribov E.N., Alekseenko A.A. Platinum-containing nanoparticles on N-doped carbon as high-active electrocatalyst for low-temperature fuel cells // *Materials Science*. 2022. № 7. P. 34–42.
14. Moguchikh E.A., Paperzh 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. Vol. 58, № 6. P. 502–512.
15. Alekseenko A., Pavlets A., Moguchikh E., Tolstunov M., Gribov E., Belenov S., Guterman V. Platinum-Containing Nanoparticles on N-Doped Carbon

Supports as an Advanced Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction // Catalysts. 2022. Vol. 12, № 4. P. 414.

16. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Bayan Yu.A., Alekseenko D.V., Pankov I.V., Menshikov V.S., Alekseenko A.A. *Why Does Carbon Support Matter? Linking Microstructure of Support to ORR Activity of Hollow Pt-based Nanoparticles // Inorganic Chemistry Communications. 2026. Vol. 183. P. 115890.*

17. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Bayan Ya.V., Pankov I.V., Panov Yu.V., Bayan Yu.A., Nikolskiy A.V., Kozakov A.T., Alekseenko A.A. *Maximizing performance in the oxygen reduction reaction with nitrogen-supported bimetallic catalyst // Inorganic Chemistry Communications. 2025. Vol. 181. P. 115244.*

18. Alekseenko A.A., Paperzh K.O., Pavlets A.S., Belenov S.V., Moguchikh E.A., Nevelskaya A.K., Bayan Y.A., Danilenko M.V., Pankov I.V., Guterman V.E. *Enhanced Pt/C and PtCu/C electrocatalysts for improved oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells // Journal of Materials Science. 2025. Vol. 60, № 11. P. 5035–5051.*

19. Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Беленов С.В., Новомлинский И.Н., Меньщиков В.С. *Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины. Патент РФ 2 677 283 С1, Оpubл. 16.01.2019.*

ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ СО СЛОЖНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ НЧ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

6.1 Исследование особенностей реорганизации микроструктуры биметаллического катализатора после стадии электрохимической активации в различном диапазоне потенциалов

Потребность в создании высокоэффективных катализаторов для катода ПОМТЭ стимулирует поиск новых подходов к управлению их микроструктурой, что в свою очередь требует оценки структурных характеристик реальных катализаторов на наноуровне [292, 293]. Сложность такой оценки во многом связана с тем, что состав и состояние поверхности катализатора в целом и платиносодержащих НЧ в частности, могут существенно различаться в условиях реального функционирования и в состоянии «как получено» [273]. Необходимо принимать во внимание существенное изменение микроструктуры электрокатализаторов, происходящее уже на стадии активации, как правило, предшествующей изучению электрохимического поведения катализаторов. Эта стадия необходима для стандартизации состояния и очистки поверхности материала от загрязнений, и обеспечивает воспроизводимость результатов последующих электрохимических измерений [274]. Вместе с тем, на этой стадии происходит реорганизация поверхности биметаллических электрокатализаторов за счет растворения d-металла.

В работах Alekseenko A. и соавт. [224, 268, 269] было показано, что условия проведения электрохимической активации, в частности величина анодной поляризации, оказывает влияние на активность PtCu/C электродов в РВК. Установлено, что биметаллические катализаторы, активированные в диапазоне потенциалов до 1.0 В, демонстрируют в 1.5–2 раза большую удельную и масс-активность в РВК, по сравнению с аналогичными образцами,

прошедшими активацию с более высоким UPL. При этом методом РФЛА не было выявлено достоверных различий в составе PtCu наночастиц после завершения активации в разных режимах, а влияние величины UPL на активность катализаторов мы предположительно связали с особенностями перестройки архитектуры биметаллических наночастиц в условиях активации при разных потенциалах.

Для исследования процессов реорганизации поверхности электрокатализаторов и архитектуры НЧ весьма перспективно применение метода Identical Location Transmission Electron Microscopy (IL-TEM), с помощью которого можно оценить морфологические изменения, происходящие на одном и том же участке поверхности нанообъектов. В последние годы в некоторых статьях представлены результаты исследований МПГ-содержащих НЧ методом in-situ IL-TEM до и после различных видов воздействия [189, 293, 294].

В текущей главе диссертационного исследования представлено комплексное и углубленное изучение морфологических изменений, происходящих в PtCu/C электрокатализаторе в зависимости от условий его электрохимической активации. Для выявления корреляции между параметрами микроструктуры и функциональными характеристиками материала, мы изучили состояние одних и тех же участков поверхности биметаллического катализатора до и после его активации, а также после измерения стабильности [295]. Исследование проведено с использованием IL-TEM подхода.

Объектом настоящего исследования был выбран катализатор на основе биметаллических PtCu наночастиц с «градиентной» архитектурой, осажденных на поверхность модифицированного углеродного носителя. Методика получения материала представлена в разделе 2.3.1. В качестве носителя выбрана N-допированная сажа, которая повышает равномерность пространственного распределения PtCu наночастиц, как это было показано в нескольких ранее опубликованных работах [277, 288].

На рисунке 6.1 представлены результаты исследования исходного PtCu/C_N катализатора, проведенного методами сканирующей микроскопии в комбинации со сканирующей просвечивающей электронной микроскопией. Углеродный носитель представляет собой микросфероиды размерами 20–50 нм. На их поверхности и в порах располагаются наночастицы и их агломераты. ПЭМ-изображения образца на рисунке 6.2 в свидетельствует о равномерности и высокой степени заполнения поверхности частиц носителя металлическими наночастицами.

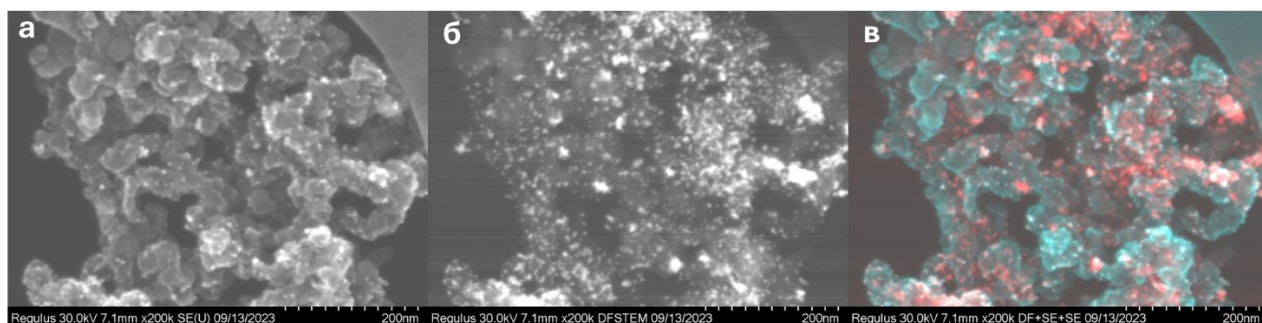


Рисунок 6.1 – Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) локальных участков PtCu/C_N катализатора (а), в режиме DF STEM (б) и смешанном режиме (в) частицы носителя окрашены в голубой цвет, металлические наночастицы – красным цветом

По микрофотографиям просвечивающей электронной микроскопии PtCu/C_N катализатора был рассчитан средний размер металлических наночастиц и построены гистограммы их размерного распределения (рисунок 6.2). Исходный образец характеризуется средним размером НЧ 4 нм и широкой размерной дисперсией, которая объясняется многостадийным формированием НЧ, повышающим вероятность присутствия в составе катализатора частиц разного состава и размера (рис. 6.2 а-в). На изображениях этого образца в большом количестве идентифицируются частицы, содержащие внутреннее поровое пространство, на снимках на рисунке 6.2а видимое как более темная область. При этом остальная часть видна как более темная часть изображений конкретных НЧ (рис. 6.2 а, б).

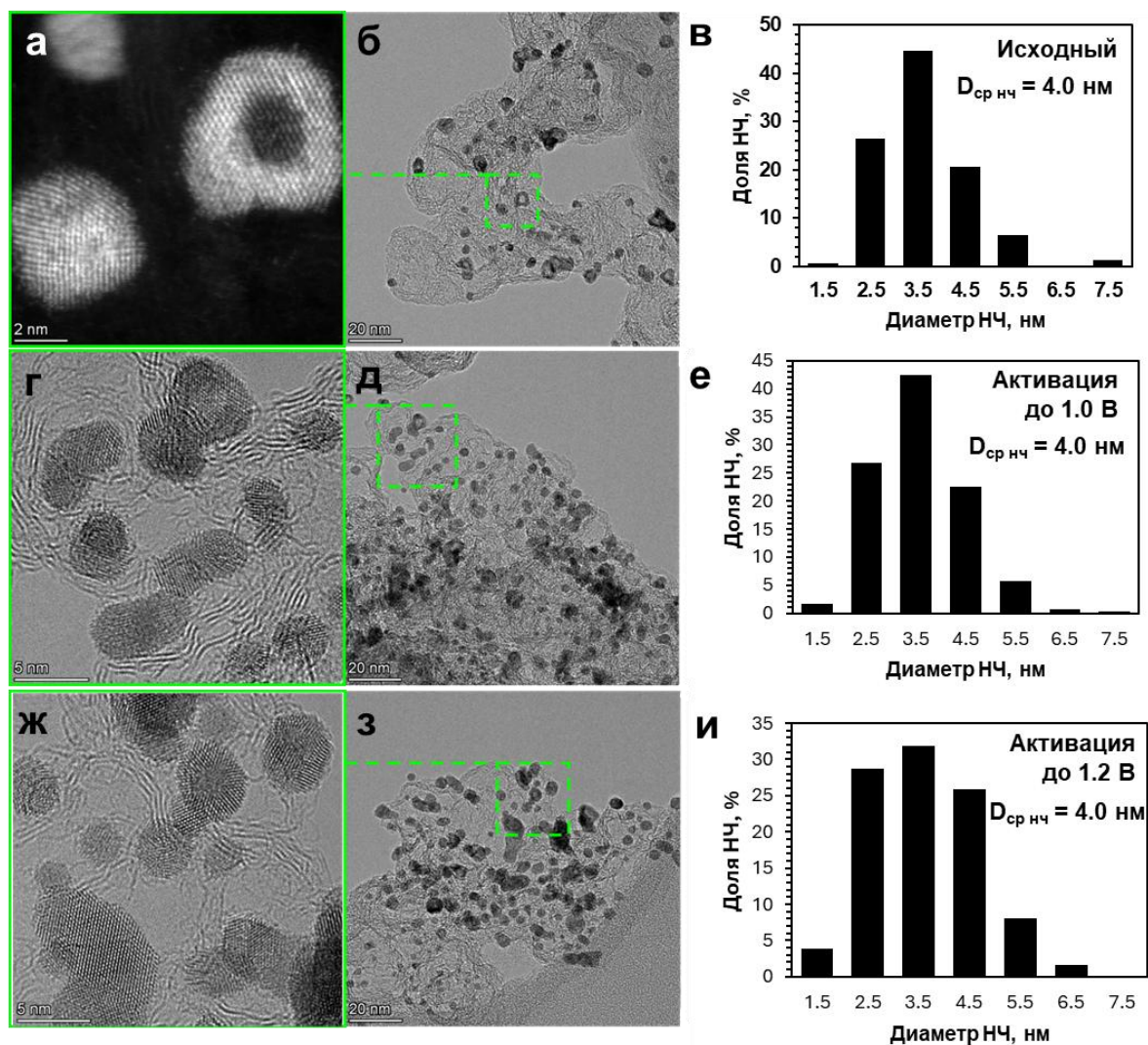


Рисунок 6.2 – HAADF-STEM (а) и ПЭМ (б, г, д, ж, з) изображения PtCu/C_N катализатора в состоянии «как получено» (а, б) и после электрохимической активации до 1.0 В (г, д), и до 1.2 В (ж, з). Гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих образцах (в, е, и).

При расчете среднего размера НЧ учитывали только отдельные НЧ, не имеющие перекрытий с другими НЧ

На рентгенограмме образца PtCu/C_N в состоянии «как получено» наблюдается сдвиг пиков (111) и (200) в сторону больших значений угла 2θ по сравнению с отражениями Pt/C коммерческого образца сравнения, что указывает на образование твердого раствора (рис. 6.3). Состав кристаллитов PtCu_{0.4}, определенный по закону Вегарда, значительно отличается от

соотношения платины и меди в образце, определенного методом РФЛА (PtCu_1). Это может быть связано с присутствием части атомов меди на поверхности катализатора в форме рентгеноаморфного оксида, не входящего в состав НЧ. Средний размер PtCu кристаллитов, определенный по уравнению Шеррера, составляет 3.1 нм.

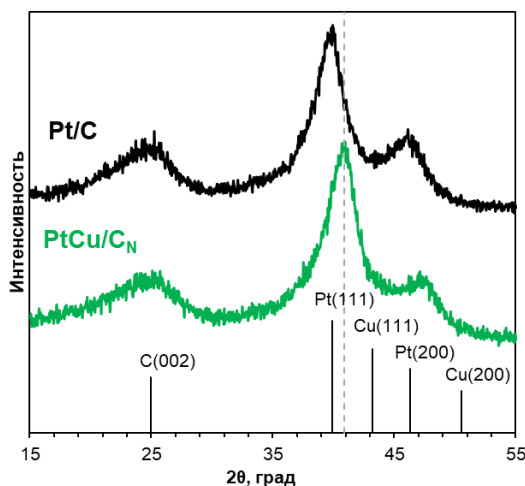


Рисунок 6.3 – Рентгенограммы полученного PtCu/C_N и коммерческого Pt/C материалов

Для исследования электрохимических свойств катализаторов на ВДЭ были нанесены чернила, приготовленные по методике, описанной в п. 2.7.2. Электрохимическое поведение PtCu/C_N катализатора было изучено после его активации в двух диапазонах потенциалов – 0.04–1.0 В и 0.04–1.2 В.

Установлено, что форма циклических вольтамперограмм активированного катализатора в водородной области, то есть в диапазоне потенциалов ~ 0.04–0.40 В, практически не зависит от диапазона потенциалов циклирования на стадии активации (рисунок 6.4а). Значения ЭХАП, определенные по приведенным ЦВА, в свою очередь тоже почти не зависят от режима активации. Отметим, что полученный PtCu/C_N катализатор обладает площадью поверхности более 50 м²/г(Pt), лишь незначительно уступая коммерческому Pt/C аналогу HiSPEC (HiSPEC3000, содержание Pt 20%) (рис. 6.4 г).

В отличие от ЭХАП, масс-активность катализатора в РВК зависит от величины анодной поляризации на стадии активации: после циклирования катализатора до $E=1.0$ В масс- и удельная активность материала оказались в 1.7 раз выше, чем после циклирования до $E=1.2$ В (рис. 6.4 б, в, д). Этот факт подтверждает существенное влияние величины анодной поляризации стадии активации на функциональные характеристики платиномедных катализаторов, установленное нами в [224] и описанное в главе 5. По результатам измерений масс-активность в РВК PtCu/C_N катализатора после менее и более «жесткого» режимов активации оказалась, соответственно, в 5 и в 3 раз выше, чем у HiSPEC (рис. 6.4 д). Отметим, что режим предшествующей активации не оказал влияния на активность Pt/C катализатора в РВК.

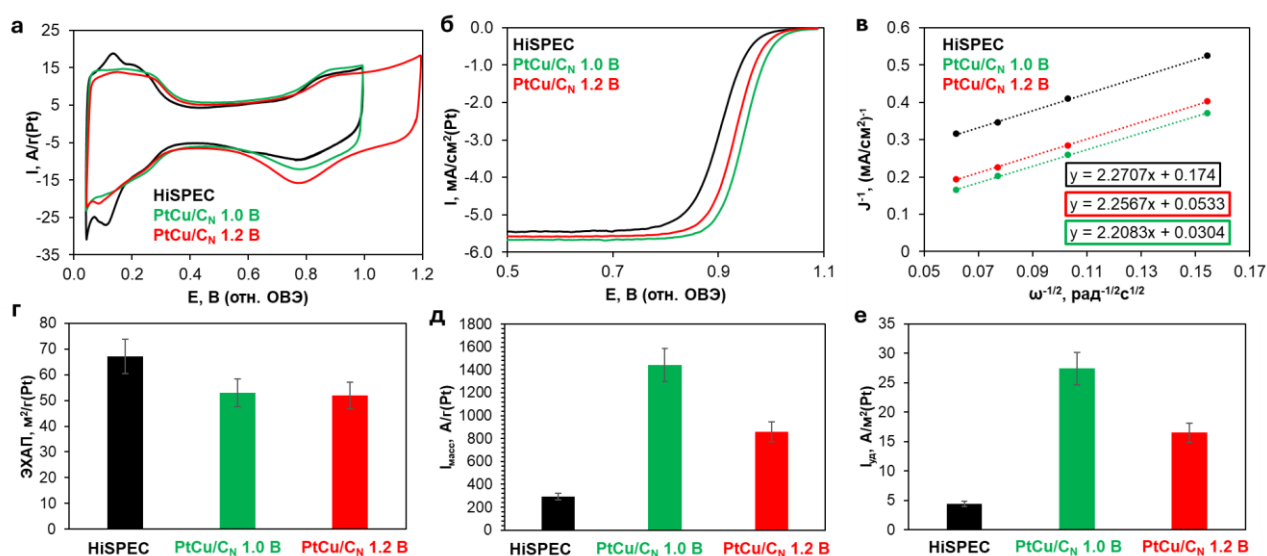


Рисунок 6.4 – ЦВА катализаторов после завершения их активации до 1.0 (HiSPEC и PtCu/C_N) и до 1.2 В (PtCu/C_N) (а); Потенциодинамические поляризационные кривые РВК при 1600 об/мин (б) и соответствующие зависимости в координатах Коутецкого-Левича при потенциале 0.90 В (в).

Гистограммы значений ЭХАП (г), масс-активности (д) и удельной активности (е) катализаторов

Стабильность катализаторов оценивали по протоколу «Старт-стоп». Циклические и линейные вольтамограммы до и после стресс-теста для

PtCu/C_N и HiSPEC представлены на рисунке 6.5 (а, б, г, д). После 10 000 циклов образец PtCu/C_N теряет 16% ЭХАП, в то время как коммерческий аналог HiSPEC – 28% (рис. 6.5 в). Масс-активность биметаллического материала после стресс-теста в 5.4 раза превышает таковую для Pt/C коммерческого катализатора (рис. 6.5 е). Таким образом, полученный в ходе исследования платиномедный катализатор оказался в разы стабильнее коммерческого платиноуглеродного аналога.

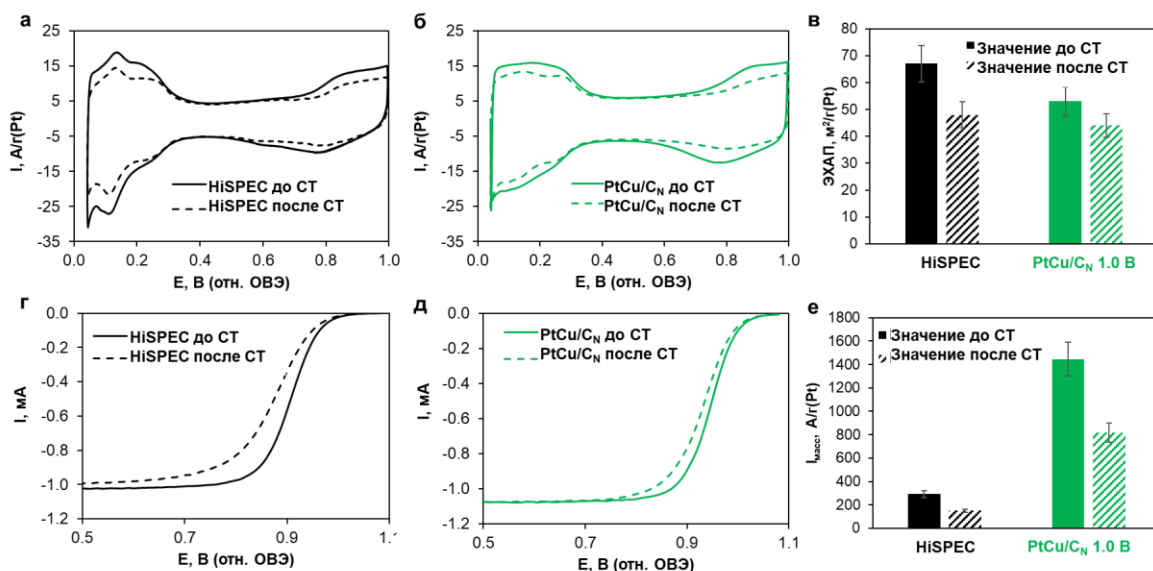


Рисунок 6.5 – Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные после стандартизации и после стресс-тестирования для HiSPEC (Pt/C) (а) и PtCu/C_N (б). Гистограммы значений ЭХАП (в) соответствующих катализаторов до и после стресс-теста. Потенциодинамические поляризационные кривые РВК катализаторов при скорости вращения 1600 об/мин: HiSPEC (Pt/C) (г) и PtCu/C_N (д). Гистограммы значений масс-активности в РВК (е) соответствующих катализаторов до и после стресс-теста

Для выяснения причин существенной разницы в активности PtCu/C_N катализатора после разных режимов активации мы провели детальное исследование микроструктуры материала до и после активации методом ПЭМ. Оценка среднего размера частиц на нескольких участках поверхности показала, что после активации катализатора до 1.0 В средний размер частиц и

гистограмма размерного распределения почти не изменяется по сравнению с образцом в состоянии “как получено”, в то время как при активации до 1.2 В средний размер НЧ увеличивается на 0.2 нм. При этом доля частиц размером 3.5 нм существенно снижается, а доля частиц больших размеров возрастает, что отражает особенности реорганизации наночастиц (рис. 6.2 в, е, и). Тем не менее, после активации в PtCu/C_N материале все еще содержатся частицы типа оболочка-ядро.

Снимок HAADF-STEM демонстрирует участок исходного PtCu/C_N катализатора, на котором почти все частицы имеют архитектуру «оболочка-ядро» (рис. 6.6 а). По результатам элементного картирования платина и медь находятся на одних и тех же участках, что подтверждает биметаллический состав НЧ (рис. 6.6 б-г, е-з, к-м, п-с). Тот факт, что уже в исходном катализаторе некоторые частицы имеют пористую архитектуру как по данным HR-TEM, так и HAADF-STEM, является неожиданным (рис. 6.6 д, ж). Формирование пористых частиц может быть обусловлено особенностями процесса гальванического замещения, который происходит на 2–4 стадиях синтеза при добавлении порций прекурсора платины(IV) к уже сформированным наночастицам, содержащим медь. Состав металлической компоненты исходного электрокатализатора, определенный методом элементного картирования на участке, отображенном на рисунке 6.6а, соответствует Pt_{1.4}Cu, что близко к составу, определенному методом РФЛА. Составы отдельных НЧ, маркированных номерами 1 и 2 на участках рисунка 6.6д, соответствуют Pt_{1.1}Cu и Pt_{1.2}Cu. Важно, что даже НЧ малого размера являются биметаллическими. Общий состав НЧ под номером 3.1 соответствует формуле Pt_{0.9}Cu, в то время как состав НЧ, размещенной около поры, существенно отличается – Pt_{1.4}Cu (рис. 6.6 д). Сканирование отдельных НЧ демонстрирует падение сигнала от платины при прохождении вдоль пор НЧ (рис. 6.6 и, н, о, т). Незначительные различия в составе отдельных платиномедных частиц тоже могут быть связаны с многостадийностью

процесса синтеза, обуславливающей неравномерность распределения КОМПОНЕНТОВ.

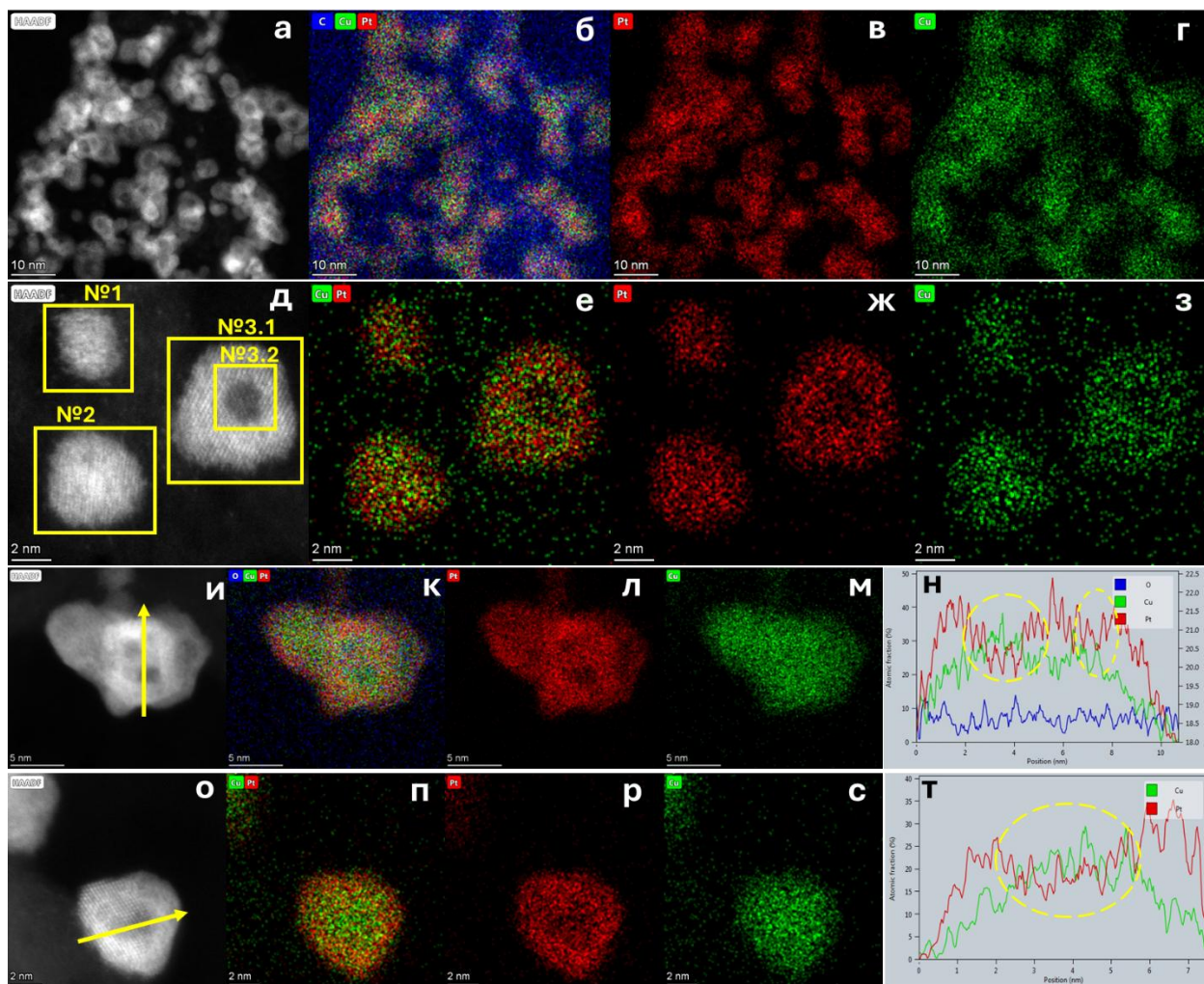


Рисунок 6.6 – Изображения HAADF-STEM (а, е, и, п), элементное картирование на выбранных участках (б-г, е-з, к-м, п-с) исходного PtCu/C_N образца. Синим цветом представлен углерод, красным - платина, зеленым - медь. Сканирование в линию отдельных наночастиц (н, т). Желтыми стрелками указано направление сканирования (и, о)

На HAADF-STEM снимках образцов, извлеченных из ячейки после завершения электрохимических измерений, визуализируется меньшее число частиц с неравномерным распределением компонентов, однако они все еще присутствуют в материале (рис. 6.7, 6.8). Состав катализатора после активации в режиме 0.04–1.0 В, определенный на выбранных участках (рис. 6.7 а, д, и), соответствует формулам Pt_{1.7}Cu, Pt_{2.5}Cu и Pt_{2.0}Cu. Для катализатора,

подвергнутого активации до потенциала 1.2 В, локальное определение состава наночастиц на нескольких участках катализатора, соответствующих рисункам 6.8 а и д, оказалось одинаковым – $Pt_{2.5}Cu$. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате электрохимической активации содержание меди в катализаторе уменьшается примерно в 2 раза, соответственно, содержание платины увеличивается от $Pt_{1.2\pm 0.1}Cu$ до $Pt_{2.0\pm 0.2}Cu$. Судя по полученным данным, при активации в режиме UPL=1.2 В меди растворяется несколько больше, чем при активации в режиме UPL=1.0 В.

На изображениях HAADF-STEM, сделанных для исходного и подвергнутых электрохимической активации образцов, на поверхности допированного азотом углеродного носителя видны не только наночастицы, но и отдельные атомы или кластеры, состоящие из нескольких атомов металлов (рис. 6.7 к, рис. 6.8 а, и).

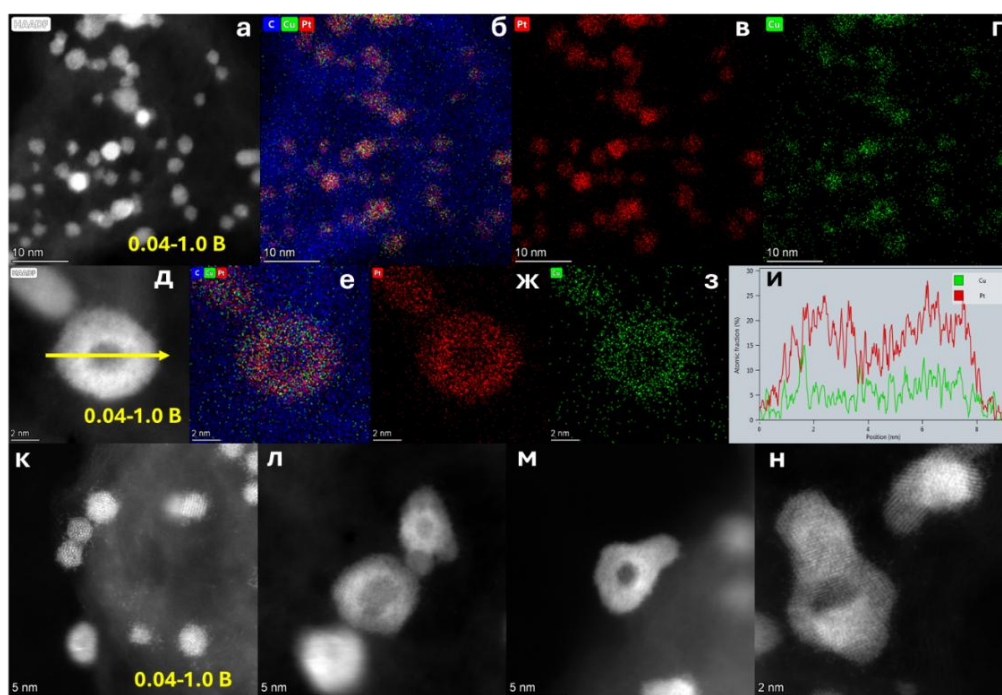


Рисунок 6.7 – Фотографии HAADF-STEM (а, д, к-н), картирование элементов на выбранных участках (б-г, е-з) PtCu/C_N образца после активации до 1.0 В. Синим цветом представлен элемент углерод, красным - платина, зеленым - медь. Сканирование в линию отдельной наночастицы (и); желтой стрелкой указано направление сканирования (д)

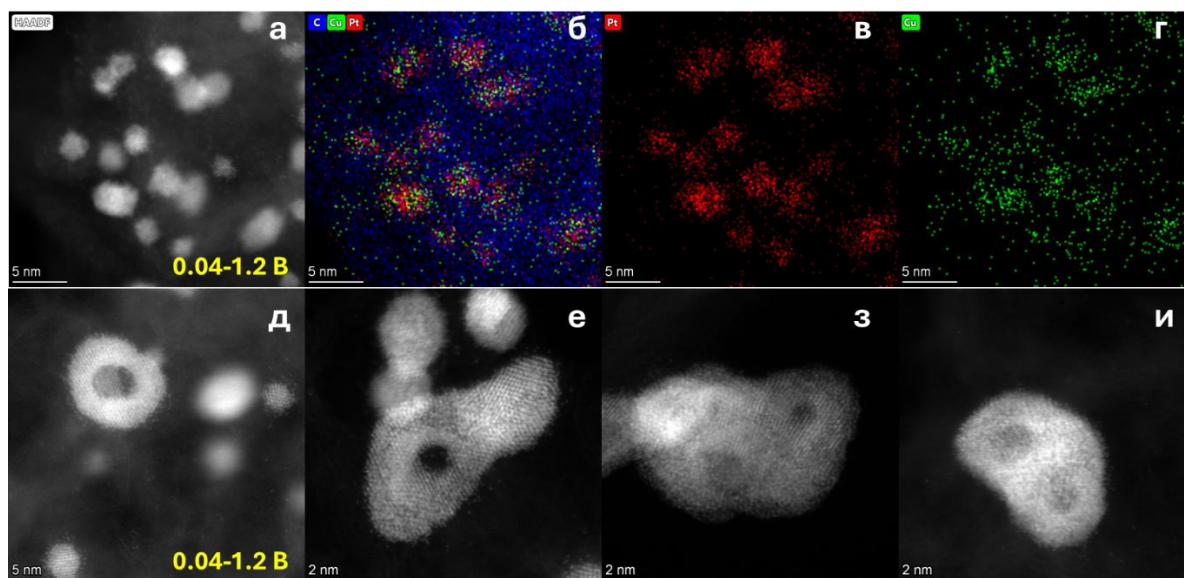


Рисунок 6.8 – Изображения HAADF-STEM (а, д-и), картирование элементов на выбранных участках (б-г) PtCu/C_N образца. Синим цветом представлен углерод, красным - платина, зеленым - медь

На рисунке 6.9 показано увеличение количества атомов платины на углеродном носителе после активации катализатора при росте потенциала верхней границы (UPL). В исходном состоянии на микрофотографиях катализатора наблюдаются отдельные атомы платины, расположенные в основном вблизи крупных частиц (рис. 6.9 а). При приведении активации до 1.0 В количество отдельных атомов Pt возрастает как в непосредственной близости от наночастиц, так и отдельно на углеродном носителе (рис. 6.9 б). При дальнейшем повышении UPL потенциала до 1.2 В наблюдается значительный рост числа атомов платины (рис. 6.9 в).

Увеличение количества отдельных атомов Pt вблизи наночастиц для катализаторов, подвергнутых циклированию может быть связано с процессами электрохимического растворения и пересадения платины в результате активации.

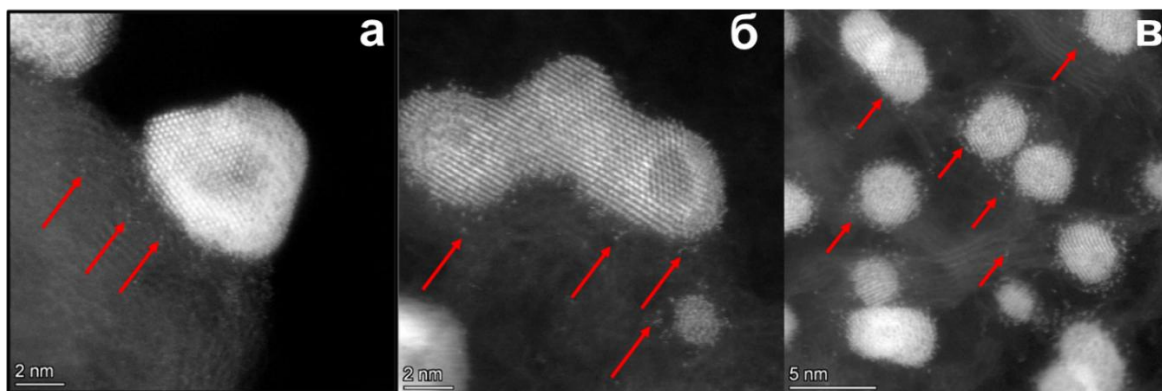


Рисунок 6.9 – HAADF-STEM-изображения локальных участков катализатора в исходном состоянии (а), после активации до 1.0 В (б) и 1.2 В (в). Атомарные состояния платины отмечены красными стрелками

Для уточнения результатов структурно-морфологических изменений и определения элементного состава наночастиц мы применили метод HR-TEM. В этом случае был исследован один и тот же участок катализатора до начала эксперимента в состоянии “как получено” и после завершения активации (рис. 6.10).

Последовательное изучение одного и того же участка катализатора после его активации в разных режимах требует кратного увеличения количества налагаемых циклов изменения потенциала. Это вызывает естественный вопрос об основной причине деградации катализатора и изменении архитектуры наночастиц – вызваны ли эти явления увеличением числа циклов или изменением значения UPL? Ранее в работе [224] нами было показано, что изменение величины анодной поляризации оказывает более существенное влияние на поведение катализатора, чем кратное увеличение числа циклов активации при одном и том же значении UPL.

По результатам расчета средний размер НЧ в исходном PtCu/C_N образце (рис. 6.10 г) оказался больше, чем это было определено таким же методом ранее (рис. 6.2 в). Это различие обусловлено тем, что при определении размера наночастиц в катализаторе, нанесенном на маркированные сеточки, были

учтены также и агрегированные НЧ, поскольку они тоже подвергаются реорганизации в ходе активации.

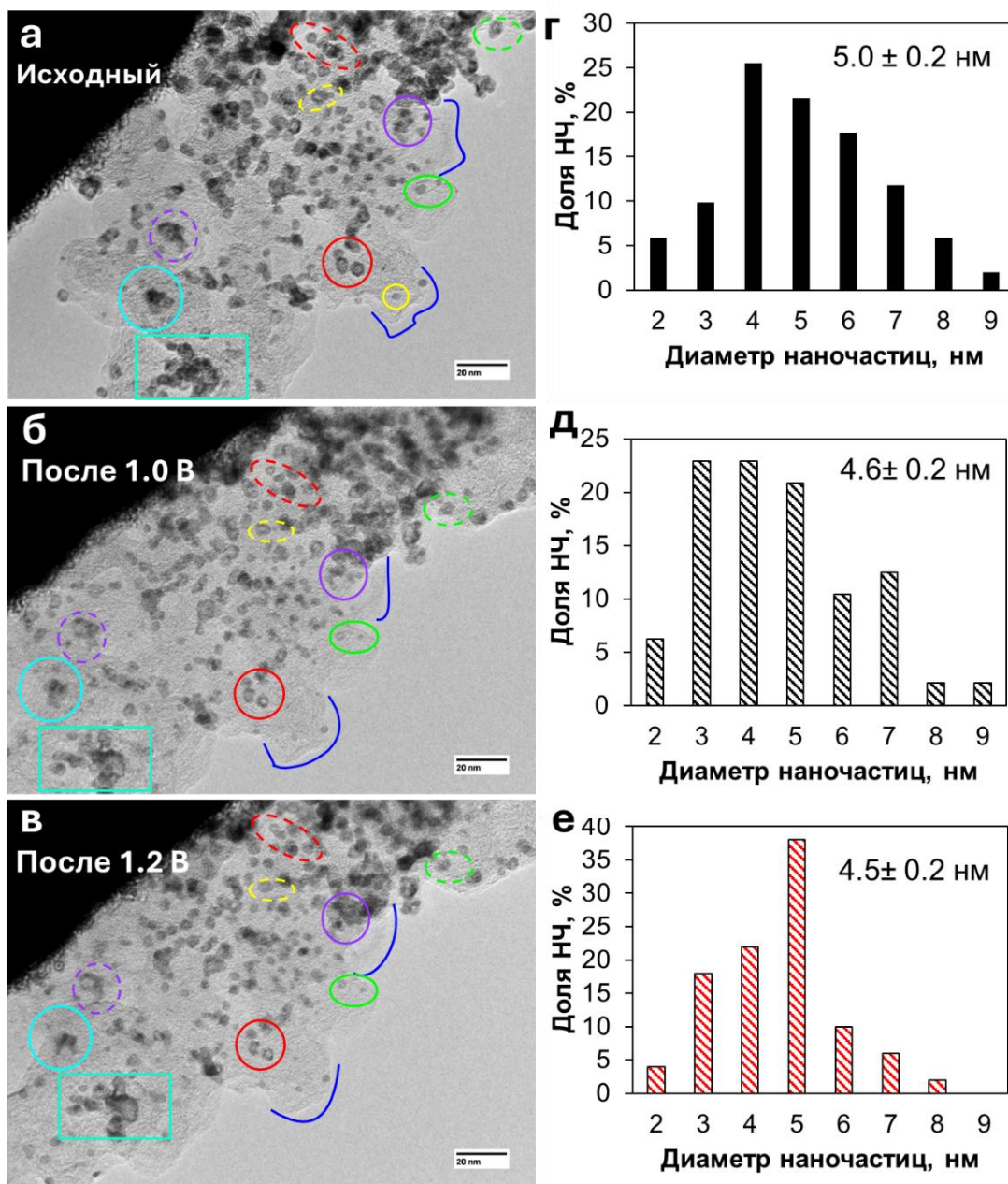


Рисунок 6.10 – ПЭМ-изображения одного и того же участка PtCu/C_N образца до (а) и после электрохимической активации до 1.0 В (в) и до 1.2 В (д). Гистограммы размерного распределения НЧ на соответствующем этапе исследования (б, г, д)

Установлено, что средний размер частиц уменьшается при увеличении значения верхнего потенциала активации (рис. 6.10 д, е). Фотографии

наглядно отображают влияние процессов растворения компонентов, происходящих с НЧ во время активации: частицы уменьшаются в размере (голубая сплошная, желтая прерывистая, фиолетовая прерывистая окружности). Некоторые частицы исчезают с поверхности носителя (желтая сплошная окружность). Можно отметить наличие наночастиц, мигрирующих навстречу друг другу и объединяющихся в итоге (фиолетовая сплошная окружность) с образованием более крупных объектов. На поверхности катализатора также имеются участки, на которых наблюдается частичное растворение металлических агломератов (голубой прямоугольник). При этом необходимо принимать во внимание возможность переосаждения атомов, растворившиеся в процессе циклирования потенциала, на другие участки катализатора, которые не были исследованы. Отметим, после активации изменения наблюдаются не только для НЧ, но и для углеродного носителя, что, вероятно, вызвано его окислением (рис. 6.10а-в, синие линии).

С использованием метода высокоразрешающей микроскопии мы оценили также и стабильность отдельной наночастицы с архитектурой оболочка-ядро после активации при высоких UPL (рис. 6.11). Установлено, что после активации до UPL=1.2 В произошло сжатие частицы, сопровождающееся уменьшением ее размера в двух направлениях почти на 1.4 и 0.7 нм, а также утолщение на 0.4 нм участка, который можно считать платиновой оболочкой, по сравнению с исходным состоянием (рис. 6.11 а, б). При повышении UPL до 1.4 В частица стремится принять более термодинамически стабильную сферическую форму, оболочка утолщается еще на 0.3 нм, при этом архитектура оболочка-ядро все еще сохраняется (рис. 6.11 в). При повышении UPL до 1.6 В происходит полная реорганизация НЧ в архитектуру типа “твердый раствор”, а также дальнейшее уменьшение ее размера, вызванное растворением атомов платины. Несмотря на наличие участков углеродного носителя, подверженных деградации, окисления углерода, контактирующего с исследуемой НЧ, не произошло даже при высоком UPL=1.6 В (рис. 6.11 г). По-видимому, окислению более подвержены участки углерода, обладающие

аморфизированной структурой, в то время как наличие контакта с НЧ платины не является главной причиной окисления носителя.

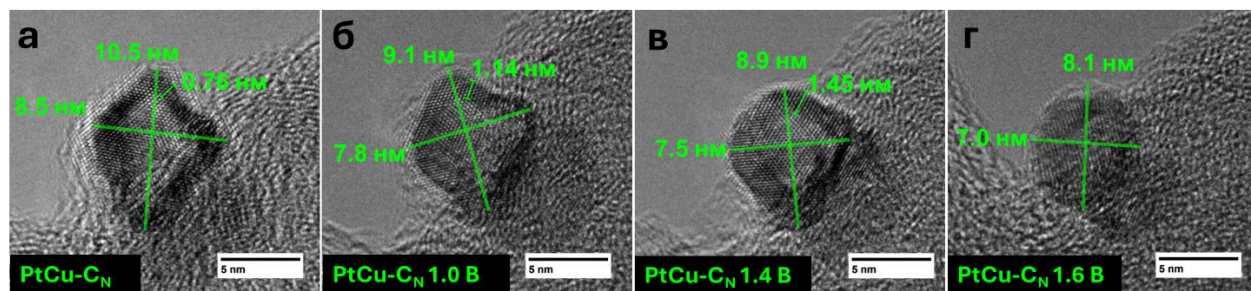


Рисунок 6.11 – Фотографии высокоразрешающей ПЭМ отдельной НЧ PtCu/C_N образца на различных этапах исследования

В этом эксперименте мы также определили состав металлической компоненты для одного и того же участка поверхности катализатора, который изменялся следующим образом: Pt_{2.3}Cu (исходный образец), Pt_{2.6}Cu (активация 0.04–1.0 В), Pt_{3.7}Cu (активация 0.04–1.4 В), Pt_{5.9}Cu (активация 0.04–1.6 В) (рис. 6.12). По мере увеличения UPL наблюдается достоверное снижение относительного содержания меди и увеличение содержания платины. Сжатие частицы, отображенное на рисунке 6.11, можно связать как с активным растворением меди, так и с более умеренным растворением платины в ходе электрохимической обработки.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что основной причиной снижения активности PtCu/C_N катализатора при переходе от режима активации UPL=1.0 В к режимам UPL=1.2 В и более является утолщение платиновой оболочки НЧ. В сочетании с общим уменьшением содержания меди в составе наночастиц это снижает промотирующее влияние меди на активность катализатора в РВК. Аналогичные явления, характерные для PtCu или PtM НЧ гораздо большего размера, описаны в работах Штрассера, Ходника [138, 139, 267, 275]. Повышение интенсивности процессов растворения платины, обусловленное ростом значения UPL, приводит к уменьшению размера НЧ, их переходу в сферическую форму и трансформации архитектуры «градиент» или «оболочка-ядро» в архитектуру «твердого

раствора». Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования для наносистемы, согласуются с данными о поведении PtCu пленок, представленными в [296], и свидетельствуют о критическом влиянии значения UPL на стадии электрохимической активации на активность и долговечность биметаллических катализаторов.

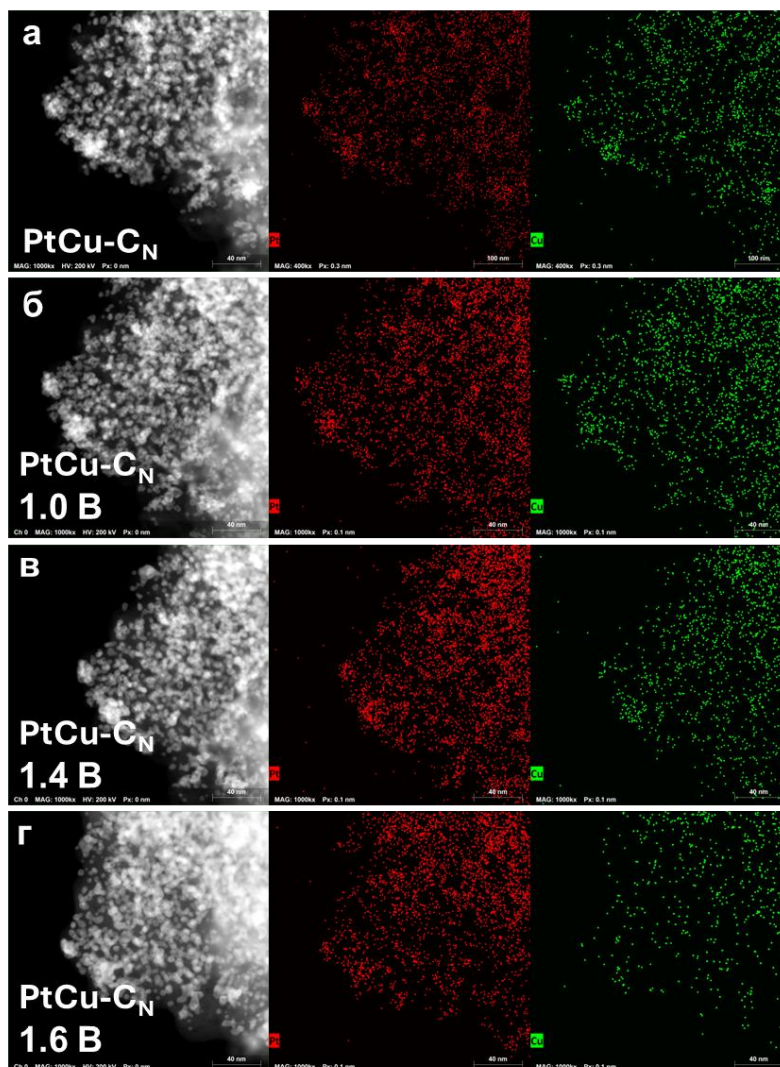


Рисунок 6.12 – Фотографии HAADF-STEM одного и того же участка PtCu/C_N образца до электрохимических испытаний (а) и после активации до 1.0 В (б), до 1.4 В (в) и до 1.6 В (г). Элементное ЭДС-картирование соответствующих выбранных участков

В данной части исследования установлено, что PtCu/C_N катализатор, синтезированный методом пошагового восстановления прекурсоров меди и платины, в состоянии «как получено» преимущественно содержит

биметаллические PtCu наночастицы. В ядре таких НЧ велика концентрация меди, оболочка преимущественно состоит из атомов платины, что подтверждает присутствие НЧ с архитектурой «градиент». Применение N-допированного углеродного носителя позволило снизить число агломератов наночастиц и повысить степень заполнения носителя металлическими наночастицами.

Показано, что оба компонента биметаллических PtCu НЧ частично растворяются в процессе вольтамперометрической активации электрода в диапазонах потенциалов от 0.04 до 1.0 и до 1.2 В. При этом скорость растворения меди выше, чем скорость растворения платины, следствием чего является снижение содержания меди в составе НЧ и рост толщины платиновой оболочки у НЧ. Определено, что электрохимическая активация электрода приводит к уменьшению площади поверхности, занимаемой наночастицами на носителе, что обусловлено частичным растворением компонентов, агрегацией и отрывом отдельных НЧ от носителя. Происходящее переосаждение платины приводит к утолщению Pt-оболочки и снижению дефектности поверхности наночастиц.

Показано, что после электрохимической активации происходит уменьшение размера, изменение формы и толщины платиновой оболочки некоторых биметаллических НЧ. В обоих режимах активации было зафиксировано появление НЧ тороидальной формы с относительно крупной порой в центре диска. Тем не менее, после активации в режимах UPL=1.0 В и 1.2 В наночастицы со сложной архитектурой «оболочка-ядро» все еще сохраняются на поверхности носителя. Показано, что при потенциалах выше 1.4 В процессы деградации биметаллических НЧ со сложной архитектурой усиливаются, происходит дальнейшее утолщение платиновой оболочки, а при UPL=1.6 В наблюдается полная реорганизация структуры из «оболочка-ядро» в «твёрдый раствор».

Достоверно обнаружено, что в образцах, подвергнутых электрохимической активации, в отличие от исходного образца в состоянии

«как получено», на поверхности углеродного носителя присутствуют не только наночастицы, но и отдельные атомы или кластеры, состоящие из нескольких атомов платины. Их появление связано с процессами электрохимического переосаждения платины на азотсодержащих активных центрах.

Режим активации (до $U_{PL}=1.0$ В или 1.2 В) практически не влияет на ЭХАП PtCu/C_N катализатора, величина которой составляет 52 ± 5 м²/г(Pt). Вместе с тем активность в РВК для катализатора, активированного при $U_{PL}=1.0$ В примерно в 1.7 раз выше, чем после активации при $U_{PL}=1.2$ В. При этом после активации в обоих режимах активность PtCu/C_N катализатора значительно превышает активность коммерческого Pt/C аналога (HiSPEC3000), соответственно, в 5 и в 3 раза. Мы полагаем, что основной причиной такого влияния являются особенности перестройки архитектуры НЧ, приводящие к увеличению толщины платиновой оболочки НЧ и снижению промотирующего влияния “внутренних” атомов меди после активации катализатора в режиме $U_{PL}=1.2$ В

Выполненное исследование демонстрирует, что PtCu/C_N катализатор ведет себя в процессе электрохимической активации как «живой» изменяющийся объект. Эти изменения обусловлены пространственным перемещением наночастиц, изменением их состава, размера, архитектуры и формы.

6.2 Деградация и изменение микроструктуры биметаллического катализатора после различных протоколов ускоренного электрохимического тестирования

Для оценки практической применимости материала критически важно изучить его поведение в условиях, моделирующих длительную эксплуатацию топливного элемента. Стабильность электрокатализатора определяется не только его исходной микроструктурой, но и устойчивостью к деградационным процессам, протекающим при различных рабочих режимах ПОМТЭ. Целью

данного раздела является систематическое исследование деградации одного и того же биметаллического электрокатализатора PtCu/C-N при использовании трех различных протоколов ускоренного стресс-тестирования. Такой подход позволяет разделить механизмы деградации, характерные для разных условий эксплуатации (стационарный режим работы, «старт-стоп» режим), и установить корреляцию между протоколом испытаний, микроструктурными изменениями и потерей электрохимической активности.

В этой части в качестве объекта исследования выбран биметаллический электрокатализатор на основе PtCu наночастиц, полученных совместным восстановлением прекурсоров платины и меди, распределенных по поверхности N-допированного углеродного носителя KetjenBlack EC600-JD и подвергнутый кислотной обработке в 1М азотной кислоте [219].

В качестве протоколов ускоренного электрохимического стресс-тестирования выбраны наиболее известные и признанные мировым научным сообществом:

1) Протокол «Катализатор» (Catalyst protocol, (CP)) направлен на ускоренную деградацию металлической компоненты катализатора (табл. 6.1). Такие условия имитируют работу катализатора при стационарном использовании ПОМТЭ. Протокол рекомендован Департаментом Энергетики США (US DOE) и часто встречается в публикациях при использовании различного количества циклов [199];

2) Старт-стоп протокол (Start-stop protocol, (SSP)) также направлен на деградацию катализатора в целом и имитирует работу на катоде ПОМТЭ в режиме включения/выключения устройства (табл. 6.1). Разработан исследователями компании Toyota. Осуществляется в атмосфере кислорода [198];

3) Протокол «Носитель» (Support protocol, (SP)), рекомендованный японскими исследователями по результатам Конференции по коммерциализации топливных элементов Японии (FCCJ) 2011 года, который

моделирует работу катализатора при высоких потенциалах и в первую очередь влияет на окисление носителя [297].

4) Эти протоколы предоставляют стандартизированные, воспроизводимые методики для оценки стабильности катализатора в контролируемых условиях. Различия в регламенте указанных протоколов тестирования описаны в таблице 6.1

Таблица 6.1. Условия проведения ускоренного стресс-тестирования (УСТ) катализатора по различным протоколам. Все измерения проводились при комнатной температуре

Условия согласно протоколу	Наименование протокола УСТ	Протокол «Катализатор» (CP)	Старт-стоп протокол (SSP)	Протокол «Носителя» (SP)
		Циклирование	Импульсный режим	Циклирование
Диапазон потенциалов, В (отн. ОБЭ)		0.6 – 1.0	0.4 & 1.0	1.0 – 1.5
Скорость развертки потенциала, мВ/с / Время выдержки потенциала*, с		100	3*	100
Число циклов		20 000	10 000	1 000
Время, часы		22 / 44 / 67	17	3
Атмосфера		Ar	O ₂	Ar

В качестве методического приложения применен метод IL-TEM, который предоставляет возможность наблюдать изменения на одних и тех же наночастицах катализатора PtCu/C-N, что дает возможность провести прямое сравнение изменений микроструктуры до и после всех типов ускоренного стресс-тестирования. Несмотря на обилие исследований, посвященных катализаторам PtCu/C-N, а также наличие опубликованных исследований по теме применения IL-TEM для платиносодержащих систем для ПОМТЭ выявлен пробел: ни в одной предыдущей работе не проводилось

систематическое исследование деградации биметаллического катализатора на основе модифицированного носителя в нескольких протоколах ускоренных испытаний с анализом методом IL-TEM.

6.2.1 Исследование начальных и конечных электрохимических характеристик PtCu/C-N катализатора после стресс-тестирования

Для комплексной оценки стабильности катализатора PtCu/C-N необходимо сначала установить его исходные электрохимические характеристики и сравнить их с коммерческим Pt/C аналогом. Это позволит определить уровень активности в РВК и в дальнейшем количественно оценить степень деградации после каждого протокола стресс-тестирования.

Для исследования электрохимических свойств катализатора были приготовлены чернила по методике, описанной в п. 2.7.2 и нанесены на ВДЭ. Величина ЭХАП, определенная по адсорбции/десорбции монослоя водорода для образца PtCu/C-N, составляет $45 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ (рис. 6.13, табл. 6.2).

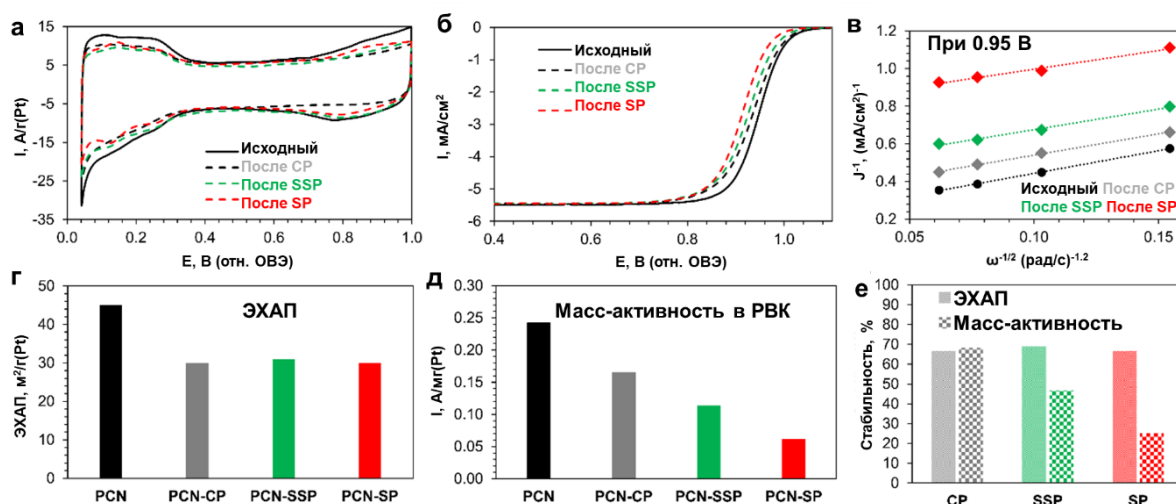


Рисунок 6.13 – Циклические вольтамперограммы после стадии активации и после различных стресс-тестов (а); поляризационные кривые РВК до и после стресс-тестирования в различных протоколах, зарегистрированные в атмосфере O_2 , 20 мВ/с, 0.1 М HClO_4 (б); зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E=0.95 \text{ В}$ (в); гистограммы значений электрохимически активной поверхности (г), масс-активность в РВК при $E=0.95 \text{ В}$ (д) и относительная стабильность, рассчитанная по изменению ЭХАП и масс-активности при $E=0.95 \text{ В}$ в ходе тестирования (е)

Высокое значение $E_{1/2}$ вольтамперограммы РВК (рис. 6.13 б) исследуемого катализатора обуславливает выбор расчета активности при потенциале 0.95 В, что отличается от наиболее часто используемого исследователями значения 0.90 В. Значение $E_{1/2}$ выше 0.90 В свидетельствует о высокой каталитической активности полученного биметаллического катализатора. Масс-активность в РВК катализатора составляет 240 А/г(Pt) при 0.95 В, и 1420 А/г(Pt) при 0.90 В. По зависимости в координатах Коутецкого-Левича определено, что количество электронов участвующих в реакции близко к 4, что свидетельствует о протекании РВК на поверхности PtCu/C-N катализатора по 4-х электронному механизму (рис. 6.13 в).

Далее полученный биметаллический катализатор был подробно изучен в условиях различных протоколов стресс-тестирования с применением П-ТЕМ метода.

Таблица 6.2. Параметры, характеризующие электрохимические свойства катализатора PtCu/C-N до и после стресс-тестирования в различных протоколах

Образец	Протокол УСТ	ЭХАП $H_{ads}, m^2/g(Pt)$	Активность в РВК				Степень деградации и по I_{mass} , % при 0.90 В	$\Delta E_{1/2}$, мВ
			$I_{mass}, A/g(Pt)$		$I_{уд}, A/m^2(Pt)$ при 0.90 В	$E_{1/2}, В$		
			0.90 В	0.95 В				
PtCu/C исходный	-	45±5	1420±142	240±24	31±3	0.95	-	-
PtCu/C-N после СР	Протокол «Катализатор» - СР	30±3	780±78	163±16	26±3	0.93	45	11
PtCu/C-N после SSP	Старт-стоп протокол - SSP	31±3	622±62	110±11	20±2	0.93	66	20
PtCu/C-N после SP	Протокол «Носитель» - SP	30±3	423±42	61±6	14±1	0.91	70	33

После всех используемых протоколов стресс-тестирования наблюдается снижение электрохимических характеристик катализатора (рис. 6.13 г, д, табл. 6.2). При этом значение ЭХАП снижается примерно одинаково во всех стресс-тестах до 67-69% от начального (рис. 6.13 д, е) и составляет 30-31 м²/г(Pt).

Потенциал полувольты вольтамперограммы в РВК уменьшается на 11, 20 и 33 мВ в режимах CP, SSP and SP соответственно (рис. 6.13 б, табл. 6.2). Наибольшая остаточная масс- и удельная активности наблюдается для катализатора после тестирования по протоколу CP (табл. 6.2). Режим SP приводит к наибольшему снижению масс-активности катализатора – на 75%, что может быть связано с критическими изменениями его микроструктуры в процессе циклирования при потенциалах выше 1.0 В (табл. 6.2). В режиме SSP катализатор сохраняет 46% первоначальной масс-активности в РВК (табл. 6.2). В то же время коммерческий катализатор HiSPEC3000 с близким содержанием платины в этом режиме теряет 57% ЭХАП и масс-активности, как было установлено ранее в [249]

Сравнивая результаты определения активности при 0.95 В с литературными данными для PtM/C материалов, отметим, что полученный нами PtCu/C-N катализатор проявляет в 1.5 раза более высокую масс-активность в РВК по сравнению с PtNi/C катализатором, представленным в исследовании Frédéric Maillard и соавторов как до, так и после стресс-теста в идентичном протоколе тестирования [298].

6.2.2 Исследование изменения микроструктуры катализатора с применением подхода IL-TEM

Для лучшего понимания преобладающих механизмов деградации было проведено IL-TEM исследование одних и тех же локальных участков PtCu/C-N катализатора до и после всех трех протоколов стресс-тестирования (рис. 6.14, 6.15, 6.16, 6.17). При определении среднего размера НЧ и построении гистограмм размерного распределения НЧ учитывали как индивидуальные частицы, так и частицы, находящиеся в соприкосновении с 1-3 частицами. Единичные НЧ имеют форму, близкую к сферической. На рисунке 6.18

представлены размерные распределения НЧ, обработанные функцией Гаусса для катализатора PtCu/C-N в исходном состоянии и после трех протоколов стресс-тестирования.

По результатам метода ПЛ-ТЕМ в результате УСТ по протоколу «Катализатор» после 20 000 циклов наблюдается изменения структуры носителя, которое связано со сглаживанием углеродных микросфер и уменьшением степени графитизации (рис. 6.14). Под графитизацией носителя в данном случае понимается упорядоченность атомных слоев углерода, которые отчетливо видны на рисунке 6.14а, д и менее выражены на идентичных участках после УСТ на рисунке 6.14б, е.

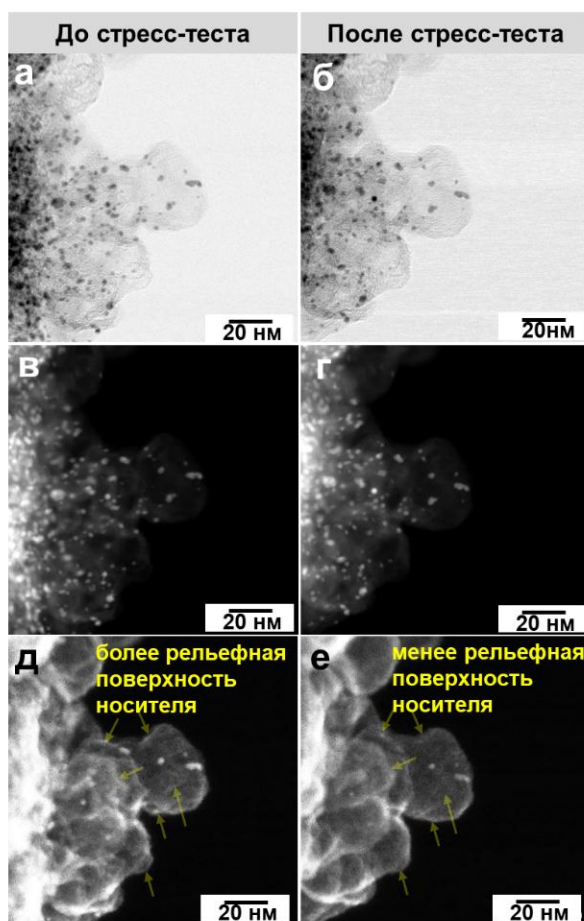


Рисунок 6.14. HR-STEM изображения: светлопольные STEM-изображения (а, б), HAADF-STEM-изображения (в, г) и изображения вторичных рассеянных электронов (SE) (д, е) для локальных участков PtCu/C-N катализатора в исходном состоянии (а, в, д) и после ускоренного стресс-тестирования по протоколу «Катализатор» (б, г, е)

При рассмотрении одних и тех же НЧ наблюдается уменьшение их среднего размера на 0.1-0.3 нм по сравнению с исходным значением (рис. 6.15 в-е). Средний размер НЧ уменьшился на 0.4 нм (рис. 6.15 ж, з). При этом на 14% увеличилась доля частиц размером 1.5-2.5 нм и на 9% понизилась доля НЧ размером 3.0-3.5 нм. Средний размер превалирующей фракции НЧ смещается от 2.9 к 2.5 нм (рис. 6.18).

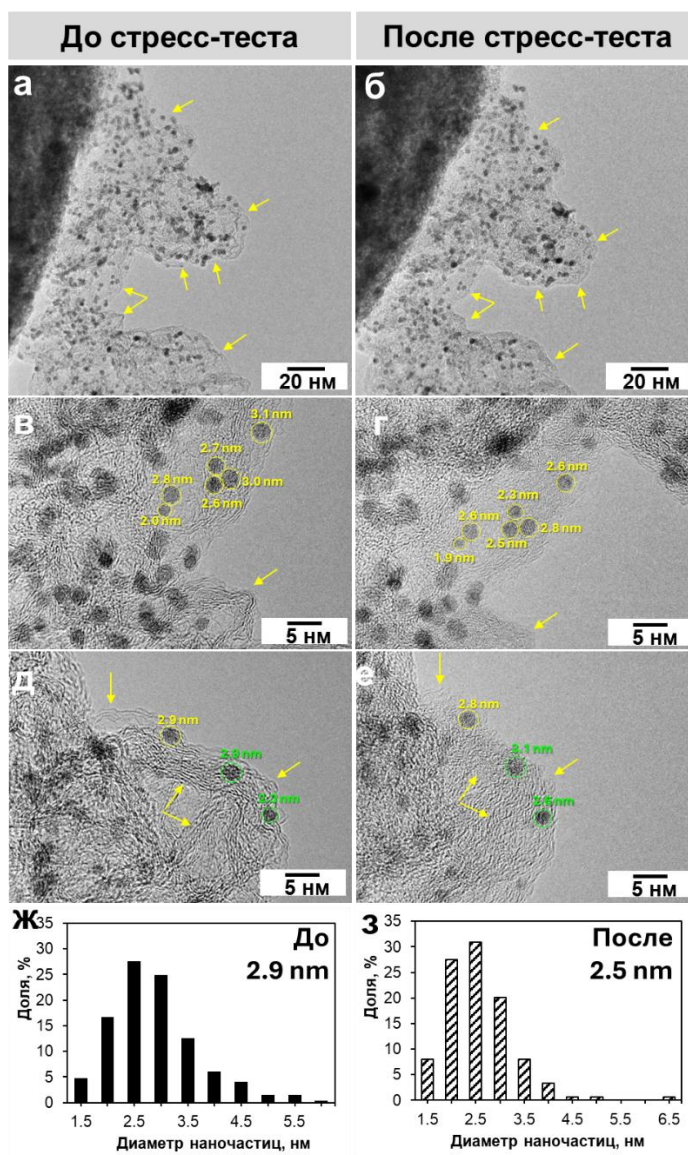


Рисунок 6.15. HR-TEM-изображения (а-е) катализатора в исходном состоянии (а, в, д) и после стресс-тестирования по протоколу «Катализатор» (б, г, е). Гистограммы распределения наночастиц по размеру в соответствующем состоянии (ж, з). Окружностями обозначены частицы, изменившие размер: желтые – уменьшение, зеленые – увеличение. Желтые стрелки указывают на изменения в структуре носителя

Происходящие процессы свидетельствует о преобладающем механизме растворения НЧ, без последующего переосаждения. Полученные данные об изменении микроструктуры согласуются с результатами электрохимических испытаний. Растворение части активного компонента приводит к снижению как ЭХАП, так и к потере активности в РВК.

При обработке идентичных участков на ПЭМ-изображениях установлено, что число НЧ уменьшилось на 23%. Как было показано нами в работе [295], уже на стадии активации биметаллических НЧ может происходить их растворение с последующим переосаждением атомов вблизи НЧ, которые могут быть различимы только на изображениях HAADF-STEM с высоким приближением. Вероятно, атомы и кластеры платины могут переосаждаться на носитель и не идентифицироваться на изображениях, получаемых методом ПЭМ. Также имеются отдельные НЧ, которые либо уменьшились, либо увеличились в размере (рис. 6.14 в-е). Это связано с протекающим процессом растворения и переосаждения атомов платины с поверхности НЧ.

При рассмотрении HR-TEM-изображений до и после тестирования по протоколу «Старт-стоп» наблюдается более выраженное окисление углеродного носителя, чем в режиме «Катализатор» (рис. 6.16 а-г). Наблюдается не только снижение степени графитизации носителя, но изменения образца, вызванные механической деформацией углерода на исследуемом участке (рис. 6.16а, б). Этот результат является ожидаемым, так как процесс окисления углеродного носителя в атмосфере кислорода более выражен, чем в инертной атмосфере. Средний размер НЧ в образце после «Старт-стоп» протокола УСТ увеличивается на 0.3 нм, при этом характер размерного распределения сохраняется таким же, как и для исходного образца (рис. 6.18). При этом исчезают частицы размером 1.5 нм, которые можно было бы достоверно идентифицировать при обработке (рис. 6.16 ж, з). Доля частиц размером 2.0-2.5 нм после SSP уменьшается, а доля НЧ размером 3.0-3.5 увеличивается на 14% по сравнению с катализатором в состоянии «как

получено» (рис. 6.16 ж, з). Общее число частиц на одних и тех же участках также уменьшилось на 10%.

На изображениях локальных участков образца после тестирования по протоколу «Старт-стоп» помимо растворения НЧ удалось зафиксировать агломерацию НЧ, их миграцию по поверхности носителя и исчезновение НЧ (рис. 6.16 в-е). По-видимому, превалирующими механизмами деградации здесь являются переосаждение платины и окисление носителя, приводящее к отрыву НЧ.

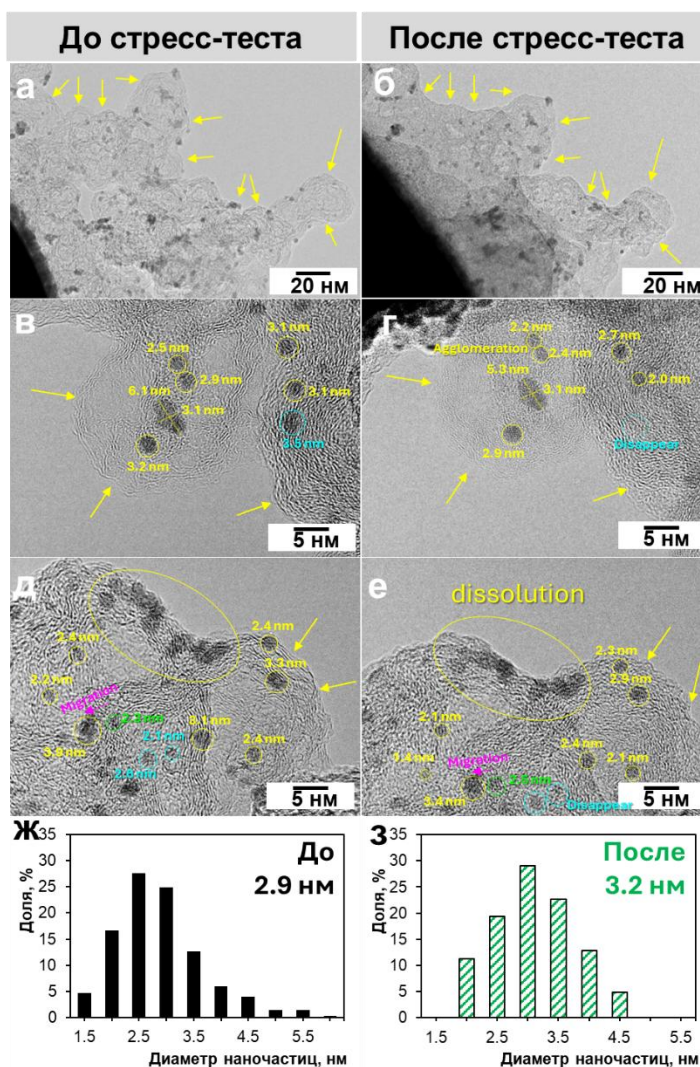


Рисунок 6.16 – HR-TEM-изображения (а-е) катализатора в исходном состоянии (а, в, д) и после тестирования (б, г, е) по протоколу «Старт-стоп», частицы, изменившие размер: желтые – уменьшение, зеленые – увеличение, синие - исчезновение. Желтые стрелки указывают на изменения в структуре носителя. Соответствующие гистограммы размерного распределения (ж, з)

В нашей работе [191], представлено исследование Pt/C, характеризуемого высокой степенью равномерности пространственного и размерного распределения НЧ, в стресс-тестировании с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что несмотря на близкие значения конечных электрохимических характеристик образца после протоколов «Катализатор» и «Старт-стоп», процессы, приводящие к деградации, различаются [191]. В настоящем исследовании также определено, что при стресс-тестировании в атмосфере аргона превалирующим механизмом деградации является агломерация, в то время как при реализации протокола «Старт-стоп» в кислороде основными процессами, приводящими к деградации, являются переосаждение и отрыв НЧ из-за окисления углеродного носителя. Отметим, что при создании новых электрокатализаторов необходимо тщательное исследование механизмов деградации с применением нескольких протоколов, которые позволят изучить образец в различных условиях работы.

При рассмотрении ИЛ-ТЕМ-изображений до и после тестирования катализатора в протоколе «Носитель» неожиданным оказалось отсутствие критических изменений структуры углеродного носителя, сохранение его формы по краям локальных участков, сохранение высокой степени графитизации по сравнению с исходным состоянием (рис. 6.17). Средний размер НЧ сохраняется в пределах погрешности определения, однако гистограмма размерного распределения существенно меняется: на 7% увеличивается число частиц размером 1.5-2.0 нм, на 11% увеличивается доля 3.0-3.5 нм (рис. 6.17 ж, з). На 3.5% растет доля частиц размером 4.0-5.5 нм, чего не наблюдалось при анализе ПЭМ-изображений катализаторов после протоколов «Старт-стоп» и «Катализатор». На ПЭМ-изображениях образца после протокола «Носитель» удалось зафиксировать слияние НЧ, которые были соединены посредством образования перешейков (necking) (рис. 6.17 д, е). Число НЧ на идентичных участках после тестирования по протоколу «Носитель» уменьшилось на 7%. Наряду с частичным растворением НЧ,

наблюдается увеличение их размера. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что при тестировании по протоколу «Носитель» катализатор деградирует как вследствие процесса переосаждения, так и из-за миграции НЧ с их последующей агломерацией.

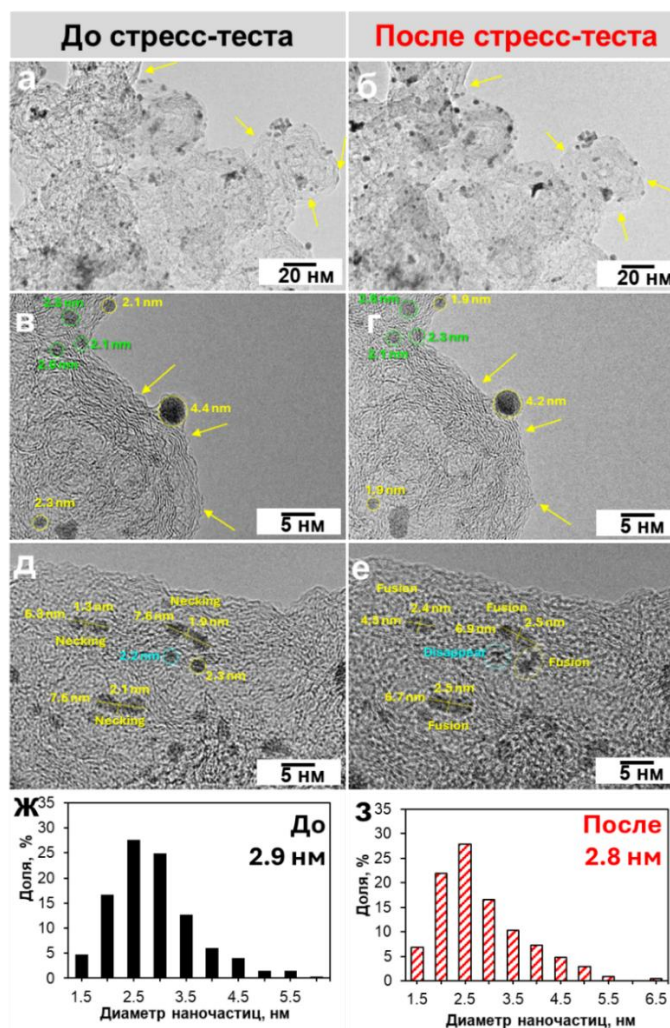


Рисунок 6.17 – HR-TEM-изображения (а-е) катализатора в исходном состоянии (а, в, д) и после стресс-тестирования по протоколу «Носитель» (б, г, е). Гистограммы распределения наночастиц по размеру в соответствующем состоянии (ж, з). Окружностями обозначены частицы, изменившие размер: желтые – уменьшение, зеленые – увеличение, синие – исчезновение. Желтые стрелки указывают на изменения в структуре носителя

Деградация PtCu/C-N катализатора в режиме «Носитель» не демонстрирует существенных изменений среднего размера и пространственного распределения металлических НЧ. Более того,

наблюдается сохранение характера размерного распределения НЧ (рис. 6.18). С другой стороны, наблюдается снижение параметров активности в РВК катализатора именно в результате тестирования в этом режиме (табл. 6.2).

Поскольку активность биметаллических НЧ в РВК в большей степени связана с «эффектом лиганда» и деформационным эффектом, нежели с размером НЧ, как это характерно для Pt/C материалов, можно предположить, что при тестировании по протоколу «Носитель» происходит растворение меди из поверхностных слоев НЧ и последующая реорганизация поверхности наночастиц за счет переосаждения атомов платины. Результатом такого процесса вероятно становится также и утолщение платиновой оболочки в процессе тестирования, препятствующее проявлению эффекта лиганда.

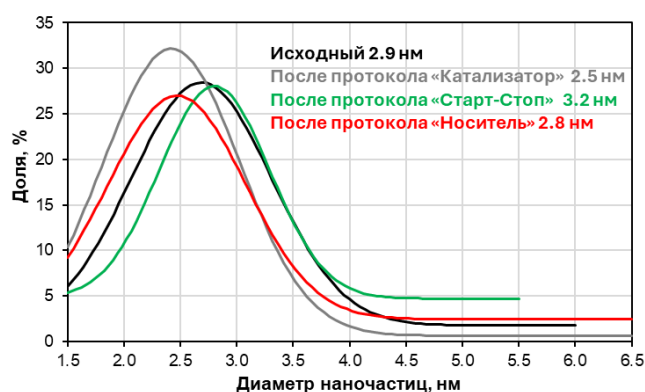


Рисунок 6.18 – Гистограммы распределения наночастиц по размеру в исходном катализаторе и после различных протоколов стресс-тестирования.

Для каждого образца указано среднее значение диаметра наночастиц

В ходе проведенного исследования определено, что полученный биметаллический катализатор характеризуется масс-активностью в РВК 1400 A/g(Pt), что существенно превышает активность коммерческого Pt/C катализатора. Стабильность PtCu/C-N катализатора изучена в трех режимах стресс-тестирования, направленных на различные условия функционирования ПОМТЭ. По результатам анализа электрохимических параметров и ИЛ-ТЕМ исследования установлены следующие механизмы деградации катализатора: 1) в протоколе “Катализатор” (20 000 циклов, 0.6-1.0 В, атмосфера Ar) основным механизмом является растворение НЧ без

последующего пересаживания; 2) в протоколе “Старт-стоп” (10 000 циклов, 0.4(Зс) и 1.0(Зс) В, атмосфера O₂) – пересаживание платины и окисление носителя; 3) в протоколе “Носитель” (1 000 циклов, 1.0-1.5 В, атмосфера Ar) - пересаживание платины и агломерация наночастиц.

Результаты ИЛ-ТЕМ исследования продемонстрировали, что полученный PtCu/C-N катализатор характеризуется превосходной морфологической стабильностью, которая обеспечивается равномерностью пространственного и размерного распределения НЧ и их преимущественным нахождением в объеме носителя, а не на поверхности. Средний размер НЧ в результате стресс-тестов меняется в пределах 0.4 нм.

Сравнение полученных результатов с другими работами, показывает, что для отдельно взятого материала механизмы деградации в идентичных стресс-тестах не одинаковы. Это означает, что при разработке новых катализаторов и масштабировании технологий синтеза, каждый новый материал необходимо изучать всесторонне, в различных протоколах стресс-тестирования.

Представленные в данной главе результаты исследования опубликованы в научных статьях:

1. Pavlets A., Pankov I., Moguchikh E., Suprun E., Gerasimov E., Guterman V., Alekseenko A. Deciphering nanostructural evolution of PtCu/C–N electrocatalyst via identical location transmission electron microscopy imaging: Gram-scale synthesis and superior activity in oxygen reduction reaction // *Journal of Power Sources*. 2024. Vol. 613. P. 234898.

2. Pavlets A.S., Moguchikh E.A., Pankov I.V., Astravukh Y.V., Alekseenko A.A. Unveiling Degradation Mechanisms in PtCu/C–N Bimetallic ORR Catalysts: ИЛ-ТЕМ Study Applied to Current Accelerated Stress Testing Protocols // *Electrochimica Acta*. 2025. Vol. 536. P. 146743.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее диссертационное исследование содержит комплекс научных результатов, которые дают новые знания в области создания материалов с контролируемым составом, микроструктурой и электрохимическими свойствами – платиносодержащих наноструктурных электрокатализаторов для ПОМТЭ. Результаты исследования имеют стратегическое значение для развития отечественной водородной энергетики и обеспечения технологического суверенитета Российской Федерации в области электрохимических технологий. Разработанный способ жидкофазного синтеза Pt/C масштабирован и внедрен в производственный цикл ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» – единственного в России коммерческого производителя электрокатализаторов для ТЭПОМ, что позволяет замещать импортные материалы и снижать зависимость от иностранных поставок. Полученные в процессе исследования катализаторы, превосходящие зарубежные аналоги по функциональным характеристикам, перспективны для применения в мембранно-электродных блоках топливных элементов с протонообменной мембраной, предназначенных для портативных источников питания, стационарных энергоустановок, беспилотных летательных аппаратов и транспортного сектора.

Основные выводы и результаты диссертационного исследования:

1. В области методологии синтеза впервые предложен и запатентован новый способ, заключающийся в использовании монооксида углерода в качестве универсального регулятора процессов нуклеации и роста наночастиц платины. Установлено, что контролируемое введение СО в реакционную среду позволяет получать ультрадисперсные наночастицы с исключительно узким распределением по размеру, что обуславливает высокие значения площади электрохимически активной поверхности платины, доступной для протекания РВК. Данный подход позволяет установить кинетические закономерности формирования наноматериалов в жидкой фазе. Так, ключевые процессы формирования наночастиц происходят в первые

5–10 минут синтеза. Впервые на синтезированных образцах с варьируемым содержанием металла экспериментально показано, что обеспечиваемая разработанным методом синтеза равномерность как размерного распределения наночастиц, так и их пространственного распределения по поверхности носителя обеспечивает высокие значения ЭХАП, активности в РВК и повышенную стабильность в стресс-тестировании.

2. Предложен и запатентован оригинальный многостадийный способ получения биметаллических электрокатализаторов на основе PtCu-наночастиц с градиентным распределением компонентов. Показано, что формирование архитектуры «оболочка-ядро» с повышенной концентрацией платины в поверхностном слое позволяет значительно снизить селективное растворение меди и повысить стабильность катализатора в условиях стресс-тестирования.

3. На примере PtCu/C материалов показано существенное влияние величины анодной поляризации на стадии электрохимической активации на структурные, морфологические и электрохимические характеристики биметаллических электрокатализаторов. Доказано, что все PtCu/C катализаторы, активированные циклированием в диапазоне 0.04–1.00 В, демонстрируют в 1.5–2 раза более высокую удельную и масс-активность в РВК по сравнению с аналогичными образцами, подвергнутыми электрохимическому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.04 до 1.20 В.

4. Показано, что предварительная кислотная обработка катализаторов (в HNO₃, H₂SO₄) является эффективным методом для снижения поверхностного содержания меди в биметаллических катализаторах без значительной потери их активности в РВК, что критически важно для предотвращения отравления протонообменной мембраны катионами меди в ПОМТЭ. Наибольший эффект достигнут при обработке PtCu/C катализатора азотной кислотой, что позволило получить материал с масс-активностью в РВК превышающей этот показатель у коммерческого аналога Pt/C.

5. При изучении электрохимических свойств PtCu/C катализаторов установлено наличие критического потенциала ~ 1.07 В, разграничивающего диапазоны активации, отличающиеся механизмами процессов реорганизации биметаллических катализаторов. Показано, что при потенциалах ниже критического значения доминирует селективное растворение меди, но при этом повышенная каталитическая активность катализатора в РВК сохраняется, тогда как при более высоких потенциалах начинается интенсивная перестройка платиновой оболочки за счет растворения и переосаждения атомов платины, приводящая к снижению активности. Полученный результат имеет значение для оптимизации протоколов электрохимической активации и эксплуатации биметаллических катализаторов.

6. Предложен комплексный подход к оценке деградации катализаторов, включающий протоколы ускоренного стресс-тестирования и визуализацию изменений микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии одних и тех же локальных участков катализаторов до и после электрохимических испытаний. Благодаря использованию такого подхода установлено, что механизмы деградации существенно различаются в зависимости от условий тестирования. Впервые показано, что PtCu/C катализатор ведет себя как динамично изменяющаяся система, подверженная процессам реорганизации, интенсивность которых зависит от приложенного потенциала.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает глубокую благодарность доктору химических наук, главному научному сотруднику Гутерману В.Е. за научное руководство, постоянное внимание к настоящей работе и помощь в обсуждении результатов.

Автор благодарит ведущего научного сотрудника химического факультета ЮФУ, кандидата химических наук Беленова С.В. за ценные научные советы и дискуссии; старших научных сотрудников химического факультета ЮФУ Павлец А.С., Могучих Е.А., Паперж К.О. за проведение совместных исследований и плодотворное участие в обсуждении полученных результатов; научного сотрудника Даниленко М.В. и Киракосяна С.А. за совместные исследования электрокатализаторов.

Автор признателен старшему инженеру НИИ Физической и органической химии ЮФУ Волочаеву В.А. за регистрацию дифрактограмм, представленных в разделах 3.1–3.3, 3.5, 4.1, 5.1, и исследование образцов методом ПЭМ, результаты которых отражены в разделе 3.5; инженеру химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за регистрацию дифрактограмм, представленных в разделах 3.4, 4.2, 5.3, 6.1; доценту физического факультета ЮФУ Михейкину А.С. за обсуждение результатов рентгенографического исследования биметаллических катализаторов; доценту НИИ МИСиС Табачковой Н.Ю. за проведение исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии, результаты которых представлены в разделах 3.2, 3.3, 5.1; сотрудникам ООО «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково), на оборудовании которого в рамках соглашения по гранту Фонда «Иннопрактика» было выполнено исследование микроструктуры поверхности материалов, представленных в разделах 4.1, 5.1, 5.3.

Особую благодарность автор выражает старшему инженеру НИИ Физической и органической химии ЮФУ Панкову И.В. за исследование образцов комплексом методов TEM, STEM, SE, EDX, HAADF-STEM,

выполненных на базе ЦКП ЮФУ «Высокоразрешенная просвечивающая микроскопия», результаты которых представлены в разделах 3.4, 3.5, 4.2, 5.4, 6.1, 6.2; ведущему научному сотруднику ИК СО РАН Герасимову Е.Н. за проведение исследований катализаторов методами ТЕМ, SEM, EDX, HAADF-STEM, выполненные на базе ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» ИК СО РАН, результаты которых отражены в разделе 6.1.

Автор благодарит научных сотрудников ФИЦ ПХФ и МХ РАН (г. Черноголовка) Герасимову Е.В. и Бельмесова А.А., за формирование мембранно-электродных блоков, содержащих катализаторы, полученные в рамках данной диссертации, и исследование МЭБ в составе ПОМТЭ; научных сотрудников химического факультета ЮФУ Меньщикова В.С., Мауэра Д.К., Бескопыльного Е.Р. за проведение тестирования катализаторов в составе мембранно-электродных блоков; научного сотрудника НИИ Физики ЮФУ Эгиль Н.С. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в PtCu/C материалах; младшего научного сотрудника химического факультета ЮФУ Баян Ю.А. за подготовку модифицированного углеродного носителя.

Автор выражает признательность руководителю ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов) Ткачеву А.Г. за предоставление графеноподобного углеродного носителя; научному сотруднику ИК СО РАН Грибову Е.Н. за предоставление модифицированного углеродного носителя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Green hydrogen for a sustainable future: A review of production methods, innovations, and applications / C. Anand, B. Chandraja, P. Nithiya, M. Akshaya [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 111. – P. 319–341.
2. Филиппов, С. П. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы / С. П. Филиппов, А. Б. Ярославцев // *Успехи химии (Russian Chemical Reviews)*. – 2021. – Т. 90, № 6. – С. 627–643.
3. Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges / M. Yue, H. Lambert, E. Pahon, R. Roche [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 146. – P. 111180.
4. Crawley, G. Proton exchange membrane (PEM) fuel cells / G. Crawley // *Fuel Cell Today*. – 2006. – P. 1–12.
5. Thompsett, D. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell / D. Thompsett // *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*. – 2003. – Vol. 3. – P. 6–23.
6. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А. Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова [и др.] // *Успехи химии*. – 2012. – Т. 81. – С. 191–220.
7. Pollet, B. G. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport / B. G. Pollet, S. S. Kocha, I. Staffell // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2019. – Vol. 16. – P. 90–95.
8. Gasteiger, H. A. Fuel cell related catalysis / H. A. Gasteiger, J. Garche // *Handbook of heterogeneous catalysis*. – New York : Wiley, 2008. – С. 3081–3121.
9. Proton exchange membrane fuel cells in electric vehicles: Innovations, challenges, and pathways to sustainability / Tarek Abedin // *Journal of Power Sources*. – 2025. – Vol. 640. – Article 236769.
10. Empowering fuel cell electric vehicles towards sustainable transportation: an analytical assessment, emerging energy management, key issues, and future research opportunities / T. Rahman, M. S. Miah, T. F. Karim, M. S. H. Lipu [et al.] // *World Electric Vehicle Journal*. – 2024. – Vol. 15, № 11. – P. 484.

11.Ferreira, R. B. Development and testing of a PEM fuel cell stack envisioning unmanned aerial vehicles applications / R. B. Ferreira, D. F. M. Santos, A. M. F. R. Pinto, D. S. Falcão // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 51, part D. – P. 1345–1353.

12.Jung, W. Evaluating a 10 kW PEM fuel cell system for unmanned aerial vehicles at different cruising altitudes: A thermal analysis / W. Jung, H. S. Kim // Journal of Mechanical Science and Technology. – 2024. – Vol. 38. – P. 4421–4430.

13.Wang, Fu-Cheng. Control design and power management of a stationary PEMFC hybrid power system / Fu-Cheng Wang, Po-Chen Kuo, Hsueh-Ju Chen // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38, № 14. – P. 5845–5856.

14.Tüber, K. A polymer electrolyte membrane fuel cell system for powering portable computers / K. Tüber, M. Zobel, H. Schmidt, C. Hebling // Journal of Power Sources. – 2003. – Vol. 122, № 1. – P. 1–8.

15.Stationary and portable applications of proton exchange membrane fuel cells / S. Mehdipour-Ataei, M. Mohammadi // Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Electrochemical Methods and Computational Fluid Dynamics / edited by Inamuddin, O. Moradi, M. I. Ahamed. – John Wiley & Sons, 2023. – P. 1–16.

16.Hoogers, G. Fuel cell technology handbook / G. Hoogers. – CRC Press LLC, 2003. – 335 p.

17.Recent advances in confined Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / Zhang C., Yang J., Yang C., Hu H., Zhang Q., Luo G., Kong W., Chen Y., Yang H., Wang D. // ChemCatChem. – 2024. – Vol. 16, № 21. – Article e202400554.

18.Schiffrin, D. J. The electrochemistry of oxygen / D. J. Schiffrin // Electrochemistry / ed. by D. Pletcher. – Vol. 8. – London : The Royal Society of Chemistry, 1983. – P. 126–170.

19.Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode / J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – P. 17886–17892.

20. Thompson, S. T. Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles / S. T. Thompson, D. Papageorgopoulos // *Nature Catalysis*. – 2019. – Vol. 2. – P. 558–561.

21. Banham, D. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: an industrial perspective / D. Banham, S. Ye // *ACS Energy Letters*. – 2017. – Vol. 2. – P. 629–638.

22. Dicks, A. L. The role of carbon in fuel cells / A. L. Dicks // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 156. – P. 128–141.

23. Wang, X. Novel nanomaterials for biomedical, environmental and energy applications / X. Wang, X. Chen. – 2019. – 475 p.

24. Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity / Y. J. Wang, N. Zhao, B. Fang, H. Li, X. T. Bi, H. Wang // *Chemical Reviews*. – 2015. – Vol. 115. – P. 3433–3467.

25. Recent advances in Pt catalysts and membrane electrode assemblies fabrication for proton exchange membrane fuel cells / Ma M. [et al.] // *Rare Metals*. – 2024. – Vol. 43, № 9. – P. 4198–4221.

26. Holton, O. T. The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells / O. T. Holton, J. W. Stevenson // *Platinum Metals Review*. – 2013. – Vol. 57. – P. 259–271.

27. Efficient PtRu/C anodes via CO-assisted synthesis: toward high-activity and durable catalysts for hydrogen, CO, and methanol oxidation reactions / Paperzh K., Pankova Y., Moguchikh E., Pankov I. [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2025. – Vol. 656. – P. 238072.

28. Chen, J. Direct methanol fuel cells recent developments in the search for improved performance / J. Chen, D. S. Jiang, G. A. Cameron, B. Hards, R. J. Potter // *Platinum Metals Review*. – 1987. – Vol. 31. – P. 173–181.

29.Sun, X. Electrochemical oxidation of methanol on Pt-SnO_x/c catalysts characterized by electrochemistry methods / X. Sun, K. Gao, X. Pang, H. Yang, A. A. Volinsky // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162. – P. F1540–F1548.

30.Gerasimova, E. V. New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects / E. V. Gerasimova, S. A. Kleinikova, N. V. Talagaeva, K. V. Gor'kov, M. G. Levchenko, E. V. Zolotukhina // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2023. – V. 48. – № 88. – P. 34396–34409.

31.Kleinikova, S. A. Some features of alcohols electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts / S. A. Kleinikova, M. G. Levchenko, A. B. Yalmaev, N. V. Talagaeva, N. N. Dremova, E. V. Gerasimova, E. V. Zolotukhina // *Electrochim. Acta*. – 2022. – V. 409. – P. 139998.

32.Gasteiger, H. A. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2005. – Vol. 56. – P. 9–35.

33.Recent developments in Pt-based alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction in fuel cells / S. Kolluru, G. Mahnot Jain, D. Gollapudi, L. Eswaraditya Reddy, G. V. Ramesh // *Materials Today: Proceedings*. – 2023. – Vol. 92. – P. 764–770.

34.Strategies for the design and synthesis of Pt-based nanostructured electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / Jae-Hun Kim, Soo Youn Lee, Hye Jin Lee, Hae In Lee [et al.] // *ACS Engineering Au*. – 2025. – Vol. 5, № 1. – P. 1–9.

35.Optimizing the size of platinum nanoparticles for enhanced mass activity in the electrochemical oxygen reduction reaction / B. Garlyyev, K. Kratzl, M. Rück, J. Michalička [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – P. 9596–9600.

36. Koutecký, J. Application of the rotating disk electrode to the study of kinetic and catalytic processes in electrochemistry / J. Koutecký, V. Levich // Proceedings of the Academy of Sciences. – 1957. – Vol. 117, № 3. – P. 441–444.

37. A facile synthetic route for highly durable mesoporous platinum thin film electrocatalysts based on graphene: morphological and support effects on the oxygen reduction reaction / K. Y. Cho, Y. S. Yeom, H. Y. Seo, P. Kumar [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – Vol. 5, № 7. – P. 3129–3135.

38. Leontyev, I. N. Catalytic activity of carbon supported Pt/C nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial / I. N. Leontyev, S. V. Belenov, V. E. Guterman, P. Haghi-Ashtiani, A. P. Shaganov, B. Dkhil // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – P. 5429–5434.

39. Investigating particle size effects in catalysis by applying a size-controlled and surfactant-free synthesis of colloidal nanoparticles in alkaline ethylene glycol: case study of the oxygen reduction reaction on Pt / J. Quinson, M. Inaba, S. Neumann, A. A. Swane [et al.] // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8. – P. 6627–6635.

40. Kreja, L. Dependence between electrocatalytic activity and the size of platinum crystallites / L. Kreja // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1978. – Vol. 9. – P. 149–152.

41. Shao, M. Electrocatalysis on platinum nanoparticles: particle size effect on oxygen reduction reaction activity / M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11, № 9. – P. 3714–3719.

42. Chen, Wenyao. Rationalizing the d-band model from theory to practice in catalyst design / Wenyao Chen // Journal of the American Chemical Society. – 2025. – Vol. 147, № 51. – P. 46729–46744.

43. Yano, H. Size-dependence of the electrochemical activity of platinum particles in the 1 to 2 nanometer range / H. Yano, K. Iwasaki // Surfaces. – 2024. – Vol. 7. – P. 472–481.

44. Gram-scale synthesis of well-dispersed shape-controlled Pt-Ni/C as high-performance catalysts for the oxygen reduction reaction / Cai X., Lin R., Shen D., Zhu Y. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – P. 29689–29697.

45. Sasaki, K. Designing high performance Pt monolayer core-shell electrocatalysts for fuel cells / K. Sasaki, K. A. Kuttiyiel, R. R. Adzic // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 21. – P. 368–375.

46. 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 [et al.] // *Nature Materials*. – 2012. – Vol. 12. – P. 81–87.

47. A robust PtNi nanoframe/N-doped graphene aerogel electrocatalyst with both high activity and stability / J. Yang, R. Hübner, J. Zhang, H. Wan [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2021. – Vol. 60, № 17. – P. 9590–9597.

48. Kim, H. Y. Intermetallic PtCu nanoframes as efficient oxygen reduction electrocatalysts / H. Y. Kim, T. Kwon, Y. Ha, M. Jun [et al.] // *Nano Letters*. – 2020. – Vol. 20, № 10. – P. 7413–7421.

49. Surface engineering of hierarchical platinum-cobalt nanowires for efficient electrocatalysis / L. Bu, S. Guo, X. Zhang, X. Shen [et al.] // *Nature Communications*. – 2016. – Vol. 7. – P. 11850.

50. Preparation of Ni@Pt core@shell conformal nanofibre oxygen reduction electrocatalysts via microwave-assisted galvanic displacement / G. Ercolano, F. Farina, L. Stievano, D. J. Jones [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2019. – Vol. 9. – P. 6920–6928.

51. Highly stable and active Pt-skinned octahedral PtCu/C for oxygen reduction reaction / Wu H., Zhong H., Pan Y., Li H. [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – Vol. 656, part A. – Article 130341.

52. Hollow PtCu octahedral nanoalloys: efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction by regulating

near-surface composition / G. Chen, X. Yang, Z. Xie, F. Zhao [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 562. – P. 244–251.

53.. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, S. V. Belenov, V. S. Menshikov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, № 7. – P. 3676–3687.

54.Roiron, Camille. Assessing Pt and Ni dissolution mechanism and kinetics of shape-controlled oxygen reduction nanocatalysts / Camille Roiron, Vincent Martin, Kavita Kumar // *Electrochimica Acta*. – 2024. – Vol. 477. – Article 143760.

55.Operation features of PEMFCs with De-alloyed PtCu/C catalysts / A. Pavlets, E. Titskaya, A. Alekseenko, I. Pankov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 50. – P. 458–470.

56.Higuchi, E. Effect of loading level in platinum-dispersed carbon black electrocatalysts on oxygen reduction activity evaluated by rotating disk electrode / E. Higuchi, H. Uchida, M. Watanabe // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 583, № 1. – P. 69–76.

57.Zhang, L. Kinetics of oxygen reduction reaction on three different Pt surfaces of Pt/C catalyst analyzed by rotating ring-disk electrode in acidic solution / L. Zhang, H. Li, J. Zhang // *Journal of Power Sources*. – 2014. – Vol. 255. – P. 242–250.

58.Treimer, S. A consideration of the application of Koutecký-Levich plots in the diagnoses of charge-transfer mechanisms at rotated disk electrodes / S. Treimer, A. Tang, D. C. Johnson // *Electroanalysis*. – 2002. – Vol. 14, № 3. – P. 165.

59.Shinozaki, K. Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique / K. Shinozaki, J. W. Zack, R. M. Richards, B. S. Pivovar, S. S. Kocha // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, № 10. – P. F1144–F1158.

60.Shinozaki, K. Benchmarking the oxygen reduction reaction activity of Pt-based catalysts using standardized rotating disk electrode methods / K. Shinozaki, J.

W. Zack, S. Pylypenko, R. M. Richards [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, № 46. – P. 16820–16830.

61. Mayrhofer, K. J. J. Measurement of oxygen reduction activities via the rotating disc electrode method: From Pt model surfaces to carbon-supported high surface area catalysts / K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic [et al.] // Electrochimica Acta. – 2008. – Vol. 53, № 7. – P. 3181–3188.

62. Standardizing thin-film rotating disk electrode measurements of the oxygen reduction activity of Pt/C / Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau [et al.] // ECS Transactions. – 2013. – Vol. 58, № 1. – P. 3–14.

63. Improving the reproducibility of oxygen reduction reaction activity assessment for Pt-based electrocatalysts on a rotating disk electrode via catalytic layer optimization / A. A. Kokhanov, E. A. Moguchikh, A. S. Pavlets, I. V. Pankov [et al.] // Catalysts. – 2025. – Vol. 15. – Article 1140.

64. 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 [et al.] // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, № 6. – P. 4773–4783.

65. Fu, T. Pt skin coated hollow Ag-Pt bimetallic nanoparticles with high catalytic activity for oxygen reduction reaction / T. Fu, J. Huang, S. Lai, S. Zhang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 365. – P. 17–25.

66. Fu, T. Hollow porous nanoparticles with Pt skin on a Ag–Pt alloy structure as a highly active electrocatalyst for the oxygen reduction reaction / T. Fu, J. Fang, C. Wang, J. Zhao // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4, № 22. – P. 8803–8811.

67. Lv, Y. A convenient protocol for the evaluation of commercial Pt/C electrocatalysts toward oxygen reduction reaction / Y. Lv, H. Liu, J. Li, J. Chen, Y. Song // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – Vol. 870. – Article 114172.

68. Fu, T. Direct one-pot synthesis of carbon supported Ag-Pt alloy nanoparticles as high performance electrocatalyst for fuel cell application / T. Fu, S. Zhang, J. Huang, D. Cai [et al.] // Fuel Cells. – 2019. – Vol. 19, № 2. – P. 169–176.

69. Benchmarking fuel cell electrocatalysts using gas diffusion electrodes: inter-lab comparison and best practices / Konrad Ehelebe, Nicolai Schmitt, Gustav Sievers, Anders W. Jensen [et al.] // ACS Energy Letters. – 2022. – Vol. 7, № 2. – P. 816–826.

70. Inaba, M. On the preparation and testing of fuel cell catalysts using the thin film rotating disk electrode method / M. Inaba, J. Quinson, J. R. Bucher, M. Arenz // Journal of Visualized Experiments. – 2018. – № 133. – Article e57105.

71. Carbon-supported Pt-SiO₂ catalysts for oxygen reduction reaction in low-temperature range: rotating disk electrode study / R. M. Mensharapov, D. D. Spasov, M. V. Sinyakov, D. E. Grineva [et al.] // Hydrogen. – 2025. – Vol. 6. – Article 5.

72. Influence of ink preparation with the untreated and the burned Pt/C catalysts for proton exchange membrane fuel cells / Kung-Yen Lee, Chao-Yang Liu, Chia-Chi Sung, Lung-Hao Hu // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, № 22. – P. 11454–11461.

73. Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: a comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell / Raphaël Riasse, Clémence Lafforgue, Florent Vandenberghe, Fabrice Micoud, Arnaud Morin, Matthias Arenz, Julien Durst, Marian Chatenet // Journal of Power Sources. – 2023. – Vol. 556. – Article 232491.

74. Differences in the electrochemical performance of Pt-based catalysts used for polymer electrolyte membrane fuel cells in liquid half-and full-cells / Chi-Yeong Ahn, Ji Eun Park, Sungjun Kim, Ok-Hee Kim, Wonchan Hwang, Min Her, Sun Young Kang, SungBin Park, Oh Joong Kwon, Hyun S. Park, Yong-Hun Cho, Yung-Eun Sung // Chemical Reviews. – 2021. – Vol. 121, № 24. – P. 15075–15140.

75. Recent advances on PEM fuel cells: from key materials to membrane electrode assembly / S. Mo, L. Du, Z. Huang [et al.] // Electrochemical Energy Reviews. – 2023. – Vol. 6. – Article 28.

76. Ivanova, N. A. Activity and durability of electrocatalytic layers with low platinum loading prepared by magnetron sputtering onto gas diffusion electrodes /

N. A. Ivanova, O. K. Alekseeva, V. N. Fateev, B. L. Shapir, D. D. Spasov, S. M. Nikitin, M. Yu. Presnyakov, N. N. Kolobyлина, M. A. Soloviev, A. I. Mikhalev, S. A. Grigoriev // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 56. – P. 29529–29536.

77.Смирнова, Н. В. Структурные и электрокаталитические свойства катализаторов Pt/C и Pt–Ni/C, полученных методом электрохимического диспергирования / Н. В. Смирнова, А. Б. Куриганова, Д. В. Леонтьева, И. Н. Леонтьев, А. С. Михейкин // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54, № 2. – С. 262–275.

78.New life of a forgotten method: electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells / I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 431–432. – P. 120–125.

79.Preparation of high active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell by citrate-stabilized method / Q. L. Jiang, Z. D. Peng, X. F. Xie, K. Du [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol. 21. – P. 127–132.

80.Quinson, J. From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: a review on reduction, nucleation and growth mechanisms / J. Quinson, K. M. Ø. Jensen // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 286. – Article 102300.

81.Domínguez-Domínguez, S. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers / S. Domínguez-Domínguez, J. Arias-Pardilla, Á. Berenguer-Murcia, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 38. – P. 259–268.

82.Santiago, D. Platinum electrodeposition at high surface area carbon Vulcan-XC-72R material using a rotating disk-slurry electrode technique / D. Santiago, G. G. Rodríguez-Calero, H. Rivera, D. A. Tryk [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – Vol. 157. – P. F189–F195.

83. Li, C. C. The preparation of high activity DMFC Pt/C electrocatalysts using a pre-precipitation method / C. C. Li, C. Liu, X. Xue, T. Lu, W. Xing // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 161. – P. 68–73.

84. Job, N. Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: avoid chloride-based Pt salts! / N. Job, M. Chatenet, S. Berthon-Fabry, S. Hermans, F. Maillard // *Journal of Power Sources*. – 2013. – Vol. 240. – P. 294–305.

85. Heterogeneous catalysts need not be so “heterogeneous”: monodisperse Pt nanocrystals by combining shape-controlled synthesis and purification by colloidal recrystallization / Y. Kang, M. Li, Y. Cai, M. Cargnello [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135. – P. 2741–2747.

86. Liu, H. Controlled synthesis of carbon-supported Pt-based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells / H. Liu, J. Zhao, X. Li // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2022. – Vol. 5. – Article 13.

87. Мальцева, Н. Н. Борогидрид натрия / Н. Н. Мальцева, В. С. Хаин. – Москва : Наука, 1985. – 206 с.

88. Ma, H.-Ch. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst / H.-Ch. Ma, X.-Zh. Xue, J.-H. Liao, Ch. Liu, W. Xing // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252. – P. 8593–8597.

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

90. Hyun, M.-S. Effect of NaBH₄ concentration on the characteristics of PtRu/C catalyst for the anode of DMFC prepared by the impregnation method / M.-S. Hyun, S.-K. Kim, B. Lee, D. Peck, Y. Shul, D. Jung // *Catalysis Today*. – 2008. – Vol. 132, № 1–4. – P. 138–145.

91. Kim, P. NaBH₄-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation / P. Kim, J. B. Joo, W. Kim, J. Kim, I. K. Song, J. Yi // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 160, № 2. – P. 987–990.

92. Lázaro, M. J. Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation / M. J. Lázaro, V. Celorrio, L. Calvillo, E. Pastor, R. Moliner // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196, № 9. – P. 4236–4241.

93. Chen, J. Studies on how to obtain the best catalytic activity of Pt/C catalyst by three reduction routes for methanol electro-oxidation / J. Chen, C. Jiang, X. Yang // *Electrochemistry Communications*. – 2011. – Vol. 13. – P. 314–316.

94. Chave, T. Mechanism of Pt(IV) sonochemical reduction in formic acid media and pure water / T. Chave, N. M. Navarro, S. Nitsche, S. I. Nikitenko // *Chemistry – A European Journal*. – 2012. – Vol. 18. – P. 3879–3885.

95. Alegre, C. Towards an optimal synthesis route for the preparation of highly mesoporous carbon xerogel-supported Pt catalysts for the oxygen reduction reaction / C. Alegre, M. E. Gálvez, R. Moliner, V. Baglio, A. S. Aricò, M. J. Lázaro // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol. 147. – P. 947–957.

96. Yao, X. A novel catalyst layer with carbon matrix for Pt nanowire growth in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / X. Yao, K. Su, S. Sui, L. Mao, A. He, J. Zhang, S. Du // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, № 28. – P. 12374–12378.

97. Wang, L. Rapid and efficient synthesis of platinum nanodendrites with high surface area by chemical reduction with formic acid / L. Wang, H. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi // *Chemistry of Materials*. – 2010. – Vol. 22, № 9. – P. 2835–2841.

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

99. Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis / M. V. Danilenko, V. E. Guterman, E. V. Vetrova, A. V. Metelitsa [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – Vol. 630. – Article 127525.

100. Sriring, N. Preparation of Pt/C catalysts by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cells / N. Sriring, N. Tantavichet, K. Pruksathorn // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2010. – Vol. 27, № 2. – P. 439–445.
101. Wang, J. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst / J. Wang, G. Yin, Y. Shao, S. Zhang, Z. Wang, Y. Gao // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 171, № 2. – P. 331–339.
102. Çokangın, A. Improved Pt/C electrocatalysts for methanol oxidation prepared by different reducing agents and surfactants and DFT studies on it / A. Çokangın, M. Aydın, G. Gökağaç // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – Vol. 19. – Article 343.
103. Lee, W.-D. Preparation of Pt nanoparticles on carbon support using modified polyol reduction for low-temperature fuel cells / W.-D. Lee, D.-H. Lim, H.-J. Chun, H.-I. Lee // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – Vol. 37. – P. 12629–12638.
104. Sharma, R. Synthesis of a Pt/C electrocatalyst from a user-friendly Pt precursor (ammonium hexachloroplatinate) through microwave-assisted polyol synthesis / R. Sharma, Y. Wang, F. Li, J. Chamier, S. M. Andersen // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – Vol. 2, № 9. – P. 6875–6882.
105. Favilla, P. C. Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells / P. C. Favilla, J. J. Acosta, C. E. Schvezov // *Chemical Engineering Science*. – 2013. – Vol. 101. – P. 27–34.
106. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions / F. Fievet, S. Ammar-Merah, R. Brayner, F. Chau [et al.] // *Chemical Society Reviews*. – 2018. – Vol. 47. – P. 5187–5233.
107. Liu, Z. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells / Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, J. Y. Lee // *Journal of Power Sources*. – 2005. – Vol. 139, № 1–2. – P. 73–78.
108. Sharma, R. Particle size-controlled growth of carbon-supported platinum nanoparticles (Pt/C) through water-assisted polyol synthesis / R. Sharma,

Y. Wang, F. Li, J. Chamier, S. M. Andersen // ACS Omega. – 2019. – Vol. 4, № 13. – P. 15711–15720.

109. Surfactant-free synthesis of size controlled platinum nanoparticles: insights from in situ studies / J. Quinson, A. Dworzak, S. B. Simonsen, L. Theil Kuhn [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – Vol. 549. – Article 149263.

110. Luo, C. The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles / C. Luo, Y. Zhang, X. Zeng, Y. Zeng, Y. Wang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol. 288, № 2. – P. 444–448.

111. Ye, F. A solvent approach to the size-controllable synthesis of ultrafine Pt catalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells / F. Ye, H. Liu, Y. Feng, J. Li, X. Wang, J. Yang // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 117. – P. 480–485.

112. Qi, J. Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence / J. Qi, L. H. Jiang, M. Y. Jing // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – Vol. 36. – P. 10490–10501.

113. Schröder, J. Anion dependent particle size control of platinum nanoparticles synthesized in ethylene glycol / J. Schröder, S. Neumann, J. Quinson, M. Arenz, S. Kunz // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11. – Article 2092.

114. Coutanceau, C. Platinum fuel cell nanoparticle syntheses: effect on morphology, structure and electrocatalytic behavior / C. Coutanceau, S. Baranton, T. W. Napporn // The Delivery of Nanoparticles / edited by Abbass A. Hashim. – IntechOpen, 2012. – P. 403.

115. Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: electrocatalysts for fuel cell applications / Sergio Rojas, Francisco J. García-García, Sven Järas, María V. Martínez-Huerta [et al.] // Applied Catalysis A: General. – 2005. – Vol. 285, № 1–2. – P. 24–35.

116. Bönemann, H. Formation of colloidal transition metals in organic phases and their application in catalysis / H. Bönemann, W. Brinkmann, R. Dinjus, E. Jousen, T. Korall // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1991. – Vol. 30. – P. 1312–1314.

117. Johnson, L. Synthesis of carbon-supported Pt nanoparticle electrocatalysts using nanocrystalline cellulose as reducing agent / L. Johnson, W. Thielemans, D. A. Walsh // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13, № 7. – P. 1686.

118. Benaissi, K. Synthesis of platinum nanoparticles using cellulosic reducing agents / K. Benaissi, L. Johnson, D. A. Walsh, W. Thielemans // *Green Chemistry*. – 2010. – Vol. 12, № 2. – P. 220–222.

119. Monovalent alkali cations: simple and eco-friendly stabilizers for surfactant-free precious metal nanoparticle colloids / J. Quinson, J. Bucher, S. B. Simonsen, L. T. Kuhn [et al.] // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2019. – Vol. 7, № 16. – P. 13680–13686.

120. Teaching old precursors new tricks: fast room temperature synthesis of surfactant-free colloidal platinum nanoparticles / J. Quinson, J. K. Mathiesen, J. Schröder, A. Dworzak [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 577. – P. 319–328.

121. Controlled synthesis of surfactant-free water-dispersible colloidal platinum nanoparticles by the Co₄Cat process / J. Quinson, L. Kacenauskaite, J. Bucher, S. B. Simonsen [et al.] // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12, № 6. – P. 1229–1239.

122. Nanoparticles in a box: a concept to isolate, store and re-use colloidal surfactant-free precious metal nanoparticles / S. Neumann, S. Grotheer, J. Tielke, I. Schrader [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, № 13. – P. 6140–6145.

123. Li, Y. Stable and active Pt colloid preparation by modified citrate reduction and a mechanism analysis of inorganic additives / Y. Li, Z. Zhang, Z. Xiao, G. Zhao, H. Song, Y. Liu, J. Zeng // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2020. – Vol. 572. – P. 74–82.

124. Lin, C.-S. The preparation of Pt nanoparticles by methanol and citrate / C.-S. Lin, M. R. Khan, S. D. Lin // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 299, № 2. – P. 678–685.

125. 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. – Vol. 5, № 8. – P. 9530–9541.

126. 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 [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 226. – P. 608–615.

127. Alekseenko, A. A. Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A. A. Alekseenko // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 21. – P. 2899–2907.

128. Гутерман, В. Е. Синтез наноструктурных Pt/C электрокатализаторов: влияние состава атмосферы и промежуточного носителя на микроструктуру / В. Е. Гутерман, А. А. Алексеенко, В. А. Волочаев, Н. Ю. Табачкова // *Неорганические материалы*. – 2016. – Т. 52, № 1. – С. 25–30.

129. Shape-directed platinum nanoparticle synthesis: nanoscale design of novel catalysts / G. J. Leong, M. C. Schulze, M. B. Strand, D. Maloney [et al.] // *Applied Organometallic Chemistry*. – 2013. – Vol. 28, № 1. – P. 1–17.

130. Higuchi, E. Electrocatalytic activity for oxygen reduction reaction of Pt nanoparticle catalysts with narrow size distribution prepared from (n=3–8) complexes / E. Higuchi, A. Taguchi, K. Hayashi, H. Inoue // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 663, № 2. – P. 84–89.

131. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer [et al.] // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – P. 241–247.

132. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts / P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2010. – Vol. 2. – P. 454–460.

133. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts / J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson [et al.] // *Nature Chemistry*. – 2009. – Vol. 1. – P. 552–556.

134. Shin, D. Y. Density functional theory–based design of a Pt-skinned PtNi catalyst for the oxygen reduction reaction in fuel cells / D. Y. Shin, Y.-J. Shin, M.-S. Kim, J. A. Kwon, D.-H. Lim // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 565. – Article 150518.

135. Changing the activity of electrocatalysts for oxygen reduction by tuning the surface electronic structure / V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. – P. 2897–2901.

136. Oezaslan, M. Pt-based core–shell catalyst architectures for oxygen fuel cell electrodes / M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser // *Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – Vol. 4, № 19. – P. 3273–3291.

137. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction / H. Lv, D. Li, D. Strmcnik, A. P. Paulikas [et al.] // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 29. – P. 149–165.

138. A double-passivation water-based galvanic displacement method for reproducible gram-scale production of high-performance platinum-alloy electrocatalysts / M. Gatalo, M. Bele, F. Ruiz-Zepeda, E. Šest [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58. – P. 13266–13270.

139. Comparison of Pt–Cu/C with benchmark Pt–Co/C: metal dissolution and their surface interactions / M. Gatalo, P. Jovanovič, U. Petek, M. Šala [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. – 2019. – Vol. 2. – P. 3131–3141.

140. CO-assisted ex-situ chemical activation of Pt-Cu/C oxygen reduction reaction electrocatalyst / M. Gatalo, L. Moriau, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 306. – P. 377–386.

141. Architecture evolution of different nanoparticles types: relationship between the structure and functional properties of catalysts for PEMFC / S. Belenov,

A. Alekseenko, A. Pavlets, A. Nevelskaya, M. Danilenko // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – P. 638.

142. Controlling near-surface Ni composition in octahedral PtNi(Mo) nanoparticles by Mo doping for a highly active oxygen reduction reaction catalyst / F. Dionigi, C. C. Weber, M. Primbs, M. Gocyla [et al.] // *Nano Letters*. – 2019. – Vol. 19, № 10. – P. 6876–6885.

143. Achieving superior electrocatalytic performance by surface copper vacancy defects during electrochemical etching process / N. Guo, H. Xue, A. Bao, Z. Wang [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2020. – Vol. 59. – P. 13778–13784.

144. 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 [et al.] // *iScience*. – 2021. – Vol. 24. – Article 102102.

145. Formation mechanism and gram-scale production of PtNi hollow nanoparticles for oxygen electrocatalysis through in situ galvanic displacement reaction / Y. S. Kang, J. Y. Jung, D. Choi, Y. Sohn [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – P. 16286–16297.

146. Synthesis of hollow structured PtNi/Pt core/shell and Pt-only nanoparticles via galvanic displacement and selective etching for efficient oxygen reduction reaction / J. Y. Jung, D.-g. Kim, I. Jang, N. D. Kim, S. J. Yoo, P. Kim // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2022. – Vol. 111. – P. 300–307.

147. Platinum monolayer fuel cell electrocatalysts / R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic [et al.] // *Topics in Catalysis*. – 2007. – Vol. 46, № 3–4. – P. 249–262.

148. Wang, J. From rotating disk electrode to single cell: exploration of PtNi/C octahedral nanocrystal as practical proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst / J. Wang, B. Li, X. Gao, D. Yang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2018. – Vol. 406. – P. 118–127.

149. Niu, H.-J. One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional hollow PtCu alloyed dodecahedron nanoframes with excellent electrocatalytic

performances for hydrogen evolution and oxygen reduction / H.-J. Niu, H.-Y. Chen, G.-L. Wen, J.-J. Feng, Q.-L. Zhang, A.-J. Wang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2019. – Vol. 539. – P. 525–532.

150. Gradient-concentration design of stable core–shell nanostructure for acidic oxygen reduction electrocatalysis / X. Lyu, Y. Jia, X. Mao, D. Li [et al.] // *Advanced Materials*. – 2020. – Vol. 32, № 32. – Article 2003493.

151. Pt–Ni carbon-supported catalysts for methanol oxidation prepared by Ni electroless deposition and its galvanic replacement by Pt / I. Mintsouli, J. Georgieva, E. Valova, S. Armyanov [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 17, № 2. – P. 435–443.

152. One-pot synthesis of PtNi alloy nanoparticle-supported multiwalled carbon nanotubes in an ionic liquid using a staircase heating process / Y. Yao, R. Izumi, T. Tsuda, K. Aso [et al.] // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5, № 40. – P. 25687–25694.

153. The synthesis of PtCu/C catalyst with a hollow sphere structure by chlorine-free platinum precursor for the oxygen reduction reaction / Q. Long, C. Shi, D. Zhang [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – Vol. 133. – P. 214–224.

154. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces / C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu [et al.] // *Science*. – 2014. – Vol. 343, № 6177. – P. 1339–1343.

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

156. Carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for methanol oxidation prepared by Cu electroless deposition and its galvanic replacement by Pt / J. Georgieva, E. Valova, I. Mintsouli, S. Sotiropoulos [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 44. – P. 215–224.

157. Xia, X. 25th anniversary article: galvanic replacement: a simple and versatile route to hollow nanostructures with tunable and well-controlled properties / X. Xia, Y. Wang, A. Ruditskiy, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – P. 6313–6333.

158. Sarkar, A. Synthesis of PtCu core-shell nanoparticles by galvanic displacement / A. Sarkar, A. Manthiram // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 4725–4732.

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

160. Podlovchenko, B. I. Peculiarities of the Pt(Cu)/C catalyst formation by galvanic displacement of copper in H_2PtCl_4 solutions / B. I. Podlovchenko, T. D. Gladysheva, A. Yu. Filatov, L. V. Yashina // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48, № 2. – P. 173–180.

161. Yang, H. Platinum-based electrocatalysts with core-shell nanostructures / H. Yang // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50. – P. 2674–2676.

162. Sharma, S. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts — A review / S. Sharma, B. G. Pollet // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 208. – P. 96–119.

163. Research and progress in mitigating carbon oxidation in air electrodes / J.-G. Fan, J.-M. Pan, H. Wang, S. Liu [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2025. – Vol. 35, № 12. – Article 2417580.

164. Advanced nanocarbons for enhanced performance and durability of platinum catalysts in proton exchange membrane fuel cells / Zhi Qiao, Chenyu Wang, Yachao Zeng, Jacob S. Spendelow, Gang Wu // *Small*. – 2021. – Vol. 17, № 48. – Article e2006805.

165. Highly corrosion resistant platinum–niobium oxide–carbon nanotube electrodes for the oxygen reduction in PEM fuel cells / Li Zhang, Liya Wang, Chris

M. B. Holt, Benjamin Zahiri, Zhi Li, Kourosh Malek, Titichai Navessin, Michael H. Eikerling, David Mitlin // *Energy & Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – P. 6156.

166. Synthesis of Pt/TiO₂ nanotube catalysts for cathodic oxygen reduction / Woo-Jin Lee, Mansour Alhoshan, Sara L. Yohe, Nathan L. Macy, William H. Smyrl // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155, № 9. – P. B915.

167. Zheng, Y. Adsorbate-mediated deposition of noble-metal nanoparticles on carbon substrates for electrocatalysis / Y. Zheng, R. Luo, Y. Xu, L. Zhang, P. Liu, Q. Chen // *ACS Applied Energy Materials*. – 2020. – Vol. 3, № 7. – P. 6460–6465.

168. Khodabakhshi, S. Carbon black reborn: structure and chemistry for renewable energy harnessing / S. Khodabakhshi, P. F. Fulvio, E. Andreoli // *Carbon*. – 2020. – Vol. 162. – P. 604–649.

169. Activated carbon as catalyst support: precursors, preparation, modification and characterization / Melanie Iwanow, Tobias Gärtner, Volker Sieber, Burkhard König // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – Vol. 16, № 1. – P. 1188–1202.

170. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol. 88, № 1–2. – P. 1–24.

171. Jaramillo, J. Oxidation of activated carbon by dry and wet methods / J. Jaramillo, P. M. Álvarez, V. Gómez-Serrano // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91, № 11. – P. 1768–1775.

172. Inagaki, M. Nitrogen-doped carbon materials / M. Inagaki, M. Toyoda, Y. Soneda, T. Morishita // *Carbon*. – 2018. – Vol. 132. – P. 104–140.

173. Ma, G. S-doped carbon materials: synthesis, properties and applications / G. Ma, G. Ning, Q. Wei // *Carbon*. – 2022. – Vol. 195. – P. 328–340.

174. Lin, G. Preparation of phosphorus-doped porous carbon for high performance supercapacitors by one-step carbonization / G. Lin, Q. Wang, X. Yang,

Z. Cai, Y. Xiong, B. Huang // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, № 30. – P. 17768–17776.

175. Nitrogen-doped carbon supports for Pt-based fuel cell electrocatalysts / Alessio Cosenza, Camille Roiron, Giovanni Ferro, Plamen Atanasov // Chemical Engineering Journal. – 2025. – Vol. 512. – Article 162816.

176. Moguchikh, E. A. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, A. A. Alekseenko, E. N. Gribov, N. Yu. Tabachkova, N. V. Maltseva, A. G. Tkachev, E. A. Neskromnaya, A. V. Melezhik, V. V. Butova, O. I. Safronenko, V. E. Guterman // Journal of Applied Electrochemistry. – 2022. – Vol. 52, № 2. – P. 231–246.

177. Electrochemical stability of platinum nanoparticles supported on N-doped hydrothermal carbon aerogels as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / Julian Martin, Julia Melke, Christian Njel, Alexander Schökel, Jan Büttner, Anna Fischer // ChemElectroChem. – 2021. – Vol. 8, № 24. – P. 4835–4847.

178. Pt-decorated, nanocarbon-intercalated, and N-doped graphene with enhanced activity and stability for oxygen reduction reaction / Yuli Xiong, Menghan You, Fangyan Liu // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – Vol. 3, № 3. – P. 2490–2495.

179. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports / Yingke Zhou, Kenneth Neyerlin, Tim S. Olson, Svitlana Pylypenko, Justin Bult, Huyen N. Dinh, Thomas Gennett, Zongping Shao, Ryan O'Hayre // Energy & Environmental Science. – 2010. – Vol. 3, № 10. – P. 1437–1446.

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

181. 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. – Vol. 273. – P. 62–69.
182. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 5. – P. 44–67.
183. Toth, G. Preparation, characterization and degradation mechanisms of PtCu alloy nanoparticles for automotive fuel cells / G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 208. – P. 288–295.
184. Sharma, R. Quantification on degradation mechanisms of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers during an accelerated stress test / R. Sharma, S. M. Andersen // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – P. 3424–3434.
185. Cherevko, S. Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: dissolution of bulk and nanoscale platinum / S. Cherevko, N. Kulyk, K. J. J. Mayrhofer // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 29. – P. 275–298.
186. Yu, X. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC. Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst / X. Yu, S. Ye // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 172. – P. 145–154.
187. Hodnik, N. Stability of commercial Pt/C low temperature fuel cell catalyst: electrochemical IL-SEM study / N. Hodnik, B. Jozinović, M. Zorko, M. Gaberšček // *Acta Chimica Slovenica*. – 2014. – Vol. 61. – P. 280–283.
188. Guterman, V. E. Reasons for the differences in the kinetics of thermal oxidation of the support in Pt/C electrocatalysts / V. E. Guterman, S. V. Belenov, V. V. Krikov, L. L. Vysochina, W. Yohannes, N. Yu. Tabachkova, E. N. Balakshina // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118. – P. 23835–23844.
189. Real-time imaging of activation and degradation of carbon supported octahedral Pt–Ni alloy fuel cell catalysts at the nanoscale using in situ electrochemical liquid cell STEM / V. Beermann, M. E. Holtz, E. Padgett, J. F. de

Araujo [et al.] // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – Vol. 12, № 8. – P. 2476–2485.

190. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start–stop conditions / Josef C. Meier, Carolina Galeano, Ioannis Katsounaros, Angel A. Topalov, Aleksander Kostka, Ferdi Schüth, Karl J. J. Mayrhofer // *ACS Catalysis*. – 2012. – Vol. 2, № 5. – P. 832–843.

191. Accelerated stress tests for Pt/C electrocatalysts: an approach to understanding the degradation mechanisms / K. Paperzh, A. Alekseenko, I. Pankov, V. Guterman // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2024. – Vol. 952. – Article 117972.

192. Carbon support corrosion in PEMFCs followed by identical location electron microscopy / Linnéa Strandberg, Victor Shokhen, Magnus Skoglundh, Björn Wickman // *ACS Catalysis*. – 2024. – Vol. 14, № 11. – P. 8494–8504.

193. Observing, tracking and analysing electrochemically induced atomic-scale structural changes of an individual Pt-Co nanoparticle as a fuel cell electrocatalyst by combining modified floating electrode and identical location electron microscopy / A. Hrnjic, A. R. Kamšek, A. Pavličič, M. Šala [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 388. – Article 138513.

194. Shao-Horn, Y. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells / Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan // *Topics in Catalysis*. – 2007. – Vol. 46. – P. 285–305.

195. Hodnik, N. Importance and challenges of electrochemical in situ liquid cell electron microscopy for energy conversion research / N. Hodnik, G. Dehm, K. J. J. Mayrhofer // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – Vol. 49. – P. 2015–2022.

196. On the need of improved accelerated degradation protocols (ADPs): examination of platinum dissolution and carbon corrosion in half-cell tests / E. Pizzutilo, S. Geiger, J.-P. Grote, A. Mingers [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, № 14. – P. F1510–F1514.

197. Extended-surface thin film platinum electrocatalysts with tunable nanostructured morphologies / Ke Wang, Guang-Peng Wu, Christopher George Arges // ChemRxiv. – 2023.

198. Nagai, T. Improved accelerated stress tests for ORR catalysts using a rotating disk electrode / T. Nagai, C. Jahn, H. Jia // Journal of the Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166, № 7. – P. F3111–F3115.

199. Rotating disk-electrode aqueous electrolyte accelerated stress tests for PGM electrocatalyst/support durability evaluation // DOE durability working group. – 2011. – 4 October. – URL: https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/08/f25/fcto_dwg_pgm_electrocatalyst_support_aqueous_ast.pdf (дата обращения: 13.03.2026).

200. Understanding the degradation mechanisms of Pt electrocatalysts in PEMFCs by combining 2D and 3D identical location TEM / Kang Yu, Chenzhao Li, Jian Xie, Paulo J. Ferreira // Nano Letters. – 2023. – Vol. 23, № 5. – P. 1858–1864.

201. Platinum nanosheets synthesized via topotactic reduction of single-layer platinum oxide nanosheets for electrocatalysis / D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda [et al.] // Nature Communications. – 2023. – Vol. 14. – Article 19.

202. Yano, H. Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells / H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida // Nano Energy. – 2016. – Vol. 29. – P. 323–333.

203. Boron induced strong metal-support interaction for high sintering resistance of Pt-based catalysts toward oxygen reduction reaction / Dan Liu, Saisai Gao, Jianzhi Xu, Xiaojing Zhang, Zhimao Yang, Tao Yang, Bin Wang, Shengchun Yang, Chao Liang, Chuncai Kong // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 604. – Article 154466.

204. A robust electrocatalyst for oxygen reduction reaction assembled with Pt nanoclusters and a melem-modified carbon support / T. Cheng, X. Tan, L. Chen, X. Zhao [et al.] // Energy Technology. – 2022. – Vol. 10, № 11. – Article e2006805.

205. Qiu, H.-J. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts / H.-J. Qiu, G. Fang, Y. Wen, P. Liu, G. Xie, X. Liu, S. Sun // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – Vol. 7, № 11. – P. 6499–6506.
206. Mi, S. Porous Pt₃Ni with enhanced activity and durability towards oxygen reduction reaction / S. Mi, N. Cheng, H. Jiang, C. Li, H. Jiang // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, № 28. – P. 15344–15351.
207. Influence of carbon support structure on cathode catalysts durability / M. Pawlyta, S. Smykała, B. Liszka, A. Blacha-Grzechnik, M. Krzywiecki, K. Jurkiewicz, A. Jakóbk-Kolon // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 611, part A. – Article 155637.
208. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells / S. Sui, X. Wang, X. Zhou, Y. Su, S. Riffat, C. Liu // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5, № 5. – P. 1808–1825.
209. Electrochemical dissolution of PtRu/C: effect of potential, fuels, and temperature / M. Minichová, T. Priamushko, A. Hutzler, T. Hrbek [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2024. – Vol. 502. – Article 144764.
210. PtCo cathode catalyst morphological and compositional changes after PEM fuel cell accelerated stress testing / B. T. Sneed, D. A. Cullen, R. Mukundan, R. L. Borup, K. L. More // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165, № 6. – P. F3078–F3084.
211. Gerasimova, I. Role of the potential range during stress testing of platinum-containing electrocatalysts at elevated temperature / I. Gerasimova, S. Belenov, N. Lyanguzov, I. Pankov, M. Tolstunov, A. Pavlets // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – Article 1179.
212. Fuel cell catalyst degradation on the nanoscale / K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg [et al.] // *Electrochemistry Communications*. – 2008. – Vol. 10. – P. 1144–1147.
213. Non-destructive transmission electron microscopy study of catalyst degradation under electrochemical treatment / K. J. J. Mayrhofer, S. J. Ashton, J. C.

Meier, G. K. H. Wiberg [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2008. – Vol. 185. – P. 734–739.

214. Observing, tracking and analysing electrochemically induced atomic-scale structural changes of an individual Pt-Co nanoparticle as a fuel cell electrocatalyst by combining modified floating electrode and identical location electron microscopy / A. Hrnjic, A. R. Kamšek, A. Pavlišič, M. Šala [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 388. – Article 138513.

215. Umicore [Electronic resource]. – URL: <https://www.umicore.com/storage/group/bart-sap-mobility-transformation-capture-the-emerging-growth-in-fuel-cell.pdf/> (дата обращения: 01.12.2025).

216. Cowley, A. PGM market report May 2024 / A. Cowley, S. Brown, L. Cole [et al.] ; Johnson Matthey PLC. – London, 2024. – 47 p. – URL: <https://matthey.com/documents/161599/509428/PGM-Market-Report-24.pdf/4d557d3b-47d1-d975-c4af-5df1c81000f0?t=1771341476703> (дата обращения: 15.09.2025).

217. Liu, H. Recent progress of low Pt content intermetallic electrocatalysts toward proton exchange membrane fuel cells / H. Liu, Q. Song, Y. Xie, W. Zhang, Q. Xu, H. Su // *Catalysts*. – 2025. – Vol. 15. – Article 1070.

218. 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 // *Journal of Applied Crystallography*. – 1978. – Vol. 11. – P. 102–113.

219. Unveiling degradation mechanisms in PtCu/C–N bimetallic ORR catalysts: IL-TEM study applied to current accelerated stress testing protocols / A. S. Pavlets, E. A. Moguchikh, I. V. Pankov, Y. V. Astravukh, A. A. Alekseenko // *Electrochimica Acta*. – 2025. – Vol. 536. – Article 146743.

220. Analytical procedure for accurate comparison of rotating disk electrode results for the oxygen reduction activity of Pt/C / Y. Garsany, J. Ge, J. St-Pierre, R. Rocheleau, K. E. Swider-Lyons // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, № 5. – P. F628–F640.

221. Takahashi, I. Examination of the activity and durability of PEMFC catalysts in liquid electrolytes / I. Takahashi, S. S. Kocha // *Journal of Power Sources*. – 2010. – Vol. 195, № 19. – P. 6312–6322.

222. Shinozaki, K. Suppression of oxygen reduction reaction activity on Pt-based electrocatalysts from ionomer incorporation / K. Shinozaki, Y. Morimoto, B. S. Pivovar, S. S. Kocha // *Journal of Power Sources*. – 2016. – Vol. 325. – P. 745–751.

223. Garsany, Y. Impact of film drying procedures on RDE characterization of Pt/VC electrocatalysts / Y. Garsany, I. L. Singer, K. E. Swider-Lyons // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2011. – Vol. 662, № 2. – P. 396–406.

224. 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. – Vol. 595. – Article 153533.

225. Hu, Y. Revealing the genuine stability of the reference Pt/C electrocatalyst toward the ORR / Y. Hu, J. O. Jensen, P. Bretzler, L. N. Cleemann, J. Yu, Q. Li // *Electrochimica Acta*. – 2021. – Vol. 391. – Article 138963.

226. 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 // *Inorganic Materials*. – 2015. – Vol. 51, № 12. – P. 1258–1263.

227. Alekseenko, A. A. Microstructure optimization of Pt/C catalysts for PEMFC / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, V. A. Volochaev // *Springer Proceedings in Physics*. – 2015. – Vol. 175. – P. 37–49.

228. Do, C. L. Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange membrane fuel cell / C. L. Do, T. S. Pham, N. P. Nguyen, V. Q. Tran // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2013. – Vol. 4, № 3. – Article 035011.

229. Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells / J. Prabhuram, T. S. Zhao, C. W. Wong [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 134. – P. 1–6.

230. Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods / F. J. Nores-Pondala, I. M. Vilellab, H. Troianic [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – P. 8193–8203.

231. Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesised in solutions based on binary organic solvents / V. E. Guterman, A. Y. Pakharev, N. Y. Tabachkova [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Vol. 453. – P. 113–120.

232. 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.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 18. – P. 1307–1317.

233. Chandravathanam, S. Effect of citrate on the Pt state of Pt/carbon black catalyst for methanol electro-oxidation studies / S. Chandravathanam, B. Viswanathan // *T. K. Science Advances in Materials*. – 2011. – Vol. 3. – P. 1031–1037.

234. Shao, M. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction / M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet, R. Chenitz // *Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 116. – P. 3594–3657.

235. Improved synthesis and hydrothermal stability of Pt/C catalysts based on size-controlled nanoparticles / J. Lemus, J. Bedia, L. Calvo, I. L. Simakova [et al.] // *Catalysis Science & Technology*. – 2016. – Vol. 6. – P. 5196–5206.

236. Alekseenko, A. A. Optimization of microstructure of Pt/C catalysts for PEMFC / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, V. A. Volochaev // *Advanced Materials – Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Springer Proceedings in Physics*. – 2016. – Vol. 175. – P. 37–49.

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

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

239. Torigoe, K. Preparation and characterization of colloidal silver–platinum alloys / K. Torigoe, Y. Nakajima, K. Esumi // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97. – P. 8304–8309.

240. Effect of CO atmosphere on morphology and electrochemically active surface area in the synthesis of Pt/C and PtAg/C electrocatalysts / S. A. Kirakosyan, A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, V. A. Volochaev, N. Y. Tabachkova // *Nanotechnologies in Russia*. – 2016. – Vol. 11, № 5-6. – P. 287–296.

241. Cao, M. Recent advances in the stabilization of platinum electrocatalysts for fuel-cell reactions / M. Cao, D. Wu, R. Cao // *ChemCatChem*. – 2014. – Vol. 6. – P. 26–45.

242. Mukerjee, S. Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis / S. Mukerjee // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1990. – Vol. 20. – P. 537–548.

243. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? / K. O. Paperzh, A. A. Alekseenko, V. A. Volochaev, I. V. Pankov [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2021. – Vol. 11. – P. 593–606.

244. Russian technologies and nanostructural materials in high specific power systems based on hydrogen–air fuel cells with an open cathode / S. I. Nefedkin, V. E. Guterman, A. A. Alekseenko, S. V. Belenov [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2020. – Vol. 15, № 3-6. – P. 370–378.

245. From half-cells to membrane-electrode assemblies: a comparison of oxygen reduction reaction catalyst performance characteristics / O.-H. Kim, C.-Y. Ahn, S. Y. Kang, S. Kim [et al.] // *Fuel Cells*. – 2019. – Vol. 19, № 6. – P. 695–707.
246. Transient kinetic QXAFS approach for understanding the RDE–MEA gap in fuel cell (oxygen reduction reaction) performances of Pt-based electrocatalysts / Takefumi Yoshida, Shinobu Takao, Hiroko Ariga-Miwa [et al.] // *ACS Omega*. – 2025. – Vol. 10, № 1. – P. 796–808.
247. The discrepancy in oxygen evolution reaction catalyst lifetime explained: RDE vs MEA – Dynamicity within the catalyst layer matters / Mohammad Fathi Tovini, Alexandra Hartig-Weiß, Hubert A. Gasteiger, Hany A. El-Sayed // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2021. – Vol. 168. – Article 014512.
248. Changes in the microstructure and electrochemical behavior of Pt/C electrocatalysts under various stress testing conditions / E. A. Moguchikh, A. A. Alekseenko, I. V. Pankov, D. V. Alekseenko, V. E. Guterman // *Nanobiotechnology Reports*. – 2023. – Vol. 18, № S2. – P. S301–S315.
249. Durability of commercial catalysts within relevant stress testing protocols / E. Moguchikh, K. Paperzh, I. Pankov, S. Belenov, A. Alekseenko // *Catalysts*. – 2023. – Vol. 13, № 6. – Article 923.
250. Activity and stability of Pt/C and Pt-Cu/C electrocatalysts / V. E. Guterman, S. V. Belenov, A. A. Alekseenko, R. Lin [et al.] // *Electrocatalysis*. – 2018. – Vol. 9, № 5. – P. 550–562.
251. The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts / V. E. Guterman, S. V. Belenov, A. A. Alekseenko, N. Y. Tabachkova, V. A. Volochaev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53, № 5. – P. 531–539.
252. Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability / V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 493.

253. De-alloyed PtCu/C catalysts with enhanced electrocatalytic performance for the oxygen reduction reaction / Z. Xiao, H. Wu, H. Zhong, A. Abdelhafiz, J. Zeng // *Nanoscale*. – 2021. – Vol. 13, № 32. – P. 13896–13904.

254. Shin, D. Y. Density functional theory–based design of a Pt-skinned PtNi catalyst for the oxygen reduction reaction in fuel cells / D. Y. Shin, Y.-J. Shin, M.-S. Kim, J. A. Kwon, D.-H. Lim // *Applied Surface Science*. – 2021. – Vol. 565. – Article 150518.

255. Active and stable Pt-Ni alloy octahedra catalyst for oxygen reduction via near-surface atomical engineering / F. Kong, Z. Ren, M. Norouzi Banis, L. Du, X. Zhou, G. Chen, L. Zhang, J. Li, S. Wang, M. Li, K. Doyle-Davis, Y. Ma, R. Li, A. Young, L. Yang, M. Markiewicz, Y. Tong, G. Yin, C. Du, J. Luo, X. Sun // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10, № 7. – P. 4205–4214.

256. Optimizing the structural design of a nanocomposite catalyst layer for PEM fuel cells for improving mass-specific power density / J. Hou, M. Yang, C. Ke, G. Wei, J. Zhang // *Nanoscale*. – 2020. – Vol. 12. – P. 13858–13878.

257. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure / A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, S. V. Belenov, V. S. Menshchikov [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, № 7. – P. 3676–3687.

258. Core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity / X. Ge, L. Chen, J. Kang, T. Fujita [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2013. – Vol. 23. – P. 4156–4162.

259. Dendritic Pt–Cu bimetallic nanocrystals with a high electrocatalytic activity toward methanol oxidation / J. Zhang, J. Ma, Y. Wan, J. Jiang, X. S. Zhao // *Materials Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 132. – P. 244–247.

260. Chandran, R. Facile synthesis and characterization of PtCu core–shell and alloy nanoparticles / R. Chandran, S. Dharmalingam // *Nanoscience and Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 14. – P. 1–8.

261. Bimetallic PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: structural and electrochemical characterization / V. V. Pryadchenko, V. V. Srabionyan, S. V.

Belenov, V. A. Volochaev [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 525. – P. 226–236.

262. Бедова, Е. В. Вольтамперометрия кинетически необратимого электрохимического процесса на шероховатом электроде / Е. В. Бедова, Д. И. Колганова, О. А. Козадеров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2020. – Т. 22. – № 2. – С. 41–48.

263. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts / A. A. Alekseenko, E. A. Moguchikh, O. I. Safronenko, V. E. Guterman // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, № 51. – P. 22885–22895.

264. 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. M. Novikovskiy [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2018. – Vol. 54, № 11. – P. 979–989.

265. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts / V. S. Menshikov, I. N. Novomlinsky, S. V. Belenov, A. A. Alekseenko [et al.] // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11, № 2. – P. 1–18.

266. Electrochemical performance of carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for low-temperature fuel cells / J. Garcia-Cardona, I. Sirés, F. Alcaide, E. Brillas [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45. – P. 20582–20593.

267. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media / M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159. – P. B444.

268. Electrochemical activation and its prolonged effect on the durability of bimetallic Pt-based electrocatalysts for PEMFCs / A. Pavlets, I. Pankov, A. Alekseenko // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11, № 1. – Article 45.

269. Influence of electrochemical pretreatment conditions of PtCu/C alloy electrocatalyst on its activity / A. Pavlets, A. Alekseenko, V. Menshchikov, S. Belenov [et al.] // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – Article 1499.

270. Memory effect: how the initial structure of nanoparticles affects the performance of de-alloyed PtCu electrocatalysts? / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, I. V. Pankov, S. V. Belenov, V. E. Guterman // *Energies*. – 2022. – Vol. 15, № 24. – Article 9643.

271. Effect of cations (Na^+ , Co^{2+} , Fe^{3+}) contamination in Nafion membrane: a molecular simulations study / Rui Cui, Zongwei Zhang, Yuling Wang, Feng Liu [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 50, part A. – P. 635–649.

272. Effect of cobalt ion contamination on proton conduction of ultrathin Nafion film / Aidi Han, Cehuang Fu, Xiaohui Yan, Junren Chen [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2020. – Vol. 45, № 46. – P. 25276–25285.

273. Okonkwo, P. C. Proton exchange membrane fuel cell catalyst layer degradation mechanisms: a succinct review / P. C. Okonkwo // *Catalysts*. – 2025. – Vol. 15. – Article 97.

274. Strasser, P. Free electrons to molecular bonds and back: closing the energetic oxygen reduction (ORR)–oxygen evolution (OER) cycle using core–shell nanoelectrocatalysts / P. Strasser // *Accounts of Chemical Research*. – 2016. – Vol. 49. – P. 2658.

275. Mani, P. Dealloyed binary PtM_3 ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$) and ternary PtNi_3M ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}$) / P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 666.

276. De-alloyed PtCu/C catalysts of oxygen electroreduction / S. A. Kirakosyan, A. A. Alekseenko, V. E. Guterman, I. N. Novomlinskii [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2019. – Vol. 55, № 12. – P. 1258–1268.

277. The integrated approach to studying the microstructure of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts for PEMFCs / A. A. Alekseenko, A. S. Pavlets, A. S. Mikheykin, S. V. Belenov, E. V. Guterman // *Applied Surface Science*. – 2023. – Vol. 631. – Article 157539.

278. Алексеенко, А. А. Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины / А. А. Алексеенко, В. Е. Гутерман, С. В. Беленов, И. Н. Новомлинский, В. С. Меньщиков. – Патент RU2677283C1. – 2019.

279. Preparation of Cu nanoparticles with NaBH₄ by aqueous reduction method / Q. Liu, D. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, M. Okido // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2012. – Vol. 2. – P. 117–123.

280. A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, N. Yu. Tabachkova, O. I. Safronenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46. – P. 5355–5368.

281. Electro-oxidation of COchem on Pt nanosurfaces: solution of the peak multiplicity puzzle / P. Urchaga, S. Baranton, C. Coutanceau, G. Jerkiewicz // Langmuir. – 2011. – Vol. 28, № 7. – P. 3658–3663.

282. Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: a review on the issue of peak multiplicity / E. G. Ciapina, S. F. Santos, E. R. Gonzalez // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – Vol. 815. – P. 47–60.

283. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction / E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, A. A. Alekseenko, E. N. Gribov [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2021. – Vol. 52, № 2. – P. 231–246.

284. Platinum-containing nanoparticles on a nitrogen-doped carbon support as highly active electrocatalysts for low-temperature fuel cells / A. S. Pavlets, E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, E. N. Gribov, A. A. Alekseenko // Inorganic Materials: Applied Research. – 2023. – Vol. 14, № 1. – P. 189–196.

285. Platinum-containing nanoparticles on N-doped carbon as high-active electrocatalyst for low-temperature fuel cells / A. S. Pavlets, E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, E. N. Gribov, A. A. Alekseenko // Materials Science. – 2022. – № 7. – P. 34–42.

286. Activity and stability of a platinum nanostructured catalyst deposited onto a nitrogen-doped carbonaceous support / E. A. Moguchikh, K. O. Paperzh, A. A. Alekseenko, E. N. Gribov, V. E. Guterman // Russian Journal of Electrochemistry. – 2022. – Vol. 58, № 6. – P. 502–512.

287. 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 [et al.] // Nature Materials. – 2019. – Vol. 19, № 1. – P. 77–85.

288. Platinum-containing nanoparticles on N-doped carbon supports as an advanced electrocatalyst for the oxygen reduction reaction / A. Alekseenko, A. Pavlets, E. Moguchikh, M. Tolstunov [et al.] // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, № 4. – Article 414.

289. Why does carbon support matter? Linking microstructure of support to ORR activity of hollow Pt-based nanoparticles / A. S. Pavlets, E. A. Moguchikh, Bayan Yu. A., D. V. Alekseenko [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2026. – Vol. 183. – Article 115890.

290. Maximizing performance in the oxygen reduction reaction with nitrogen-supported bimetallic catalyst / A. S. Pavlets, E. A. Moguchikh, A. Ya. V., I. V. Pankov [et al.] // Inorganic Chemistry Communications. – 2025. – Vol. 181. – Article 115244.

291. Enhanced Pt/C and PtCu/C electrocatalysts for improved oxygen reduction reaction in proton-exchange membrane fuel cells / A. A. Alekseenko, K. O. Paperzh, A. S. Pavlets, S. V. Belenov [et al.] // Journal of Materials Science. – 2025. – Vol. 60, № 11. – P. 5035–5051.

292. Recent progress of electrocatalysts for hydrogen proton exchange membrane fuel cells / Mohammad Etesami, Shahram Mehdipour-Ataei, Anongnat Somwangthanaroj, Soorathep Kheawhom // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, № 100. – P. 41956–41973.

293. Zhao, X. Advanced Pt-based core–shell electrocatalysts for fuel cell cathodes / X. Zhao, K. Sasaki // *Accounts of Chemical Research*. – 2022. – Vol. 55, № 9. – P. 1226–1236.

294. Identical location transmission electron microscopy imaging of site-selective Pt nanocatalysts: electrochemical activation and surface disordering / R. M. Arán-Ais, Y. Yu, R. Hovden, J. Solla-Gullón [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2015. – Vol. 137, № 47. – P. 14992–14998.

295. Deciphering nanostructural evolution of PtCu/C–N electrocatalyst via identical location transmission electron microscopy imaging: gram-scale synthesis and superior activity in oxygen reduction reaction / A. Pavlets, I. Pankov, E. Moguchikh, E. Suprun [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2024. – Vol. 613. – Article 234898.

296. Potential-resolved dissolution of Pt-Cu: a thin-film material library study / A. K. Schuppert, A. Savan, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 144. – P. 332–340.

297. Membrane and catalyst performance targets for automotive fuel cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG / A. Ohma, K. Shinohara, A. Iiyama, T. Yoshida, A. Daimaru // *ECS Transactions*. – 2011. – Vol. 41. – P. 775–784.

298. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis / R. Chattot, O. Le Bacq, V. Beermann, S. Kühl [et al.] // *Nature Materials*. – 2018. – Vol. 17, № 9. – P. 827–833.


ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»
 344091, г. Ростов-на-Дону,
 ул. Жмайлова, д. 4г, к. 36
www.prometheusrd.com
E-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com
Тел. +7-904-449-94-83
 ИНН 6168101225

SK Участник _____ № 10.05.2026 № 6/015
 На № _____ от _____

АКТ
о внедрении результатов диссертационного исследования

Настоящим Актом подтверждается, что **результаты диссертационного исследования Алексеенко Анастасии Анатольевны «Управление составом, морфологией и электрохимическими свойствами наноструктурных платиносодержащих электрокатализаторов для топливных элементов с протонообменной мембраной» на соискание степени доктора химических наук (специальность 1.4.6 – Электрохимия), по разработке методики синтеза платиносодержащих электрокатализаторов внедрены в производственную деятельность ООО «ПРОМЕТЕЙ РД».**

На основе патента РФ № 2695999 от 30.07.2019 «Способ получения катализаторов с наноразмерными частицами платины и её сплавов с металлами» (авторы: Алексеенко А.А., Беленов С.В., Гутерман В.Е.) и оптимизированных технологий освоено производство катализаторов серии РМ (20–60% масс. Pt) с выходом не менее 100 г за цикл. Полученные материалы превосходят коммерческие импортные аналоги (Johnson Matthey) по величине электрохимически активной поверхности, масс-активности в реакции восстановления кислорода и стабильности в условиях ускоренного стресс-тестирования.

Внедрение результатов диссертационного исследования позволило:

- организовать отечественное производство электрокатализаторов, конкурентоспособных с зарубежными аналогами;
- снизить зависимость от импортных поставок в условиях ограничения доступа к продукции ведущих мировых производителей (Johnson Matthey, Tanaka, Umicore);
- обеспечить технологический суверенитет в области ключевых материалов для водородной энергетики.

Результаты диссертационного исследования Алексеенко А.А. успешно внедрены в производственный цикл ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» и используются при серийном выпуске электрокатализаторов серии РМ для топливных элементов с протонообменной мембраной. Разработанная технология защищена патентом РФ и находится в режиме ноу-хау предприятия.

Генеральный директор
 ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»



/ Беленов С.В. /

Генеральному директору
ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»

С.В. Белену

22.04.2026 г. № ИСХ-10

На № _____ от _____

О подтверждении качества и эффективности
электрокаталитических материалов

Уважаемый Сергей Валерьевич!

Настоящим письмом **ООО «Инэнерджи»** подтверждает, что в **2024** году наша организация приобретала и использовала в научно-исследовательских работах и опытно-конструкторских разработках электрокаталитические материалы производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», а именно: **платиновые катализаторы на углеродном носителе (Pt/C) для водородно-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ).**

В ходе эксплуатации и лабораторных испытаний приобретенных катализаторов было установлено:

1. Продукция демонстрирует стабильные и воспроизводимые характеристики. Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) соответствуют заявленным спецификациям.

2. По совокупности функциональных показателей российские электрокатализаторы производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» **не уступают зарубежным аналогам** (в т.ч. катализаторам серий HiSPEC® производства Johnson Matthey, Великобритания).

3. Материалы успешно прошли апробацию в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) и показали высокую эффективность в целевых устройствах.

Электрокаталитические материалы производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» являются высокоэффективным продуктом отечественной разработки, способным обеспечить импортозамещение в критически важной области водородной энергетики. Качество продукции подтверждено результатами независимых испытаний и положительным опытом эксплуатации в наших проектах.

Настоящее письмо выдано для предоставления в диссертационный совет в качестве документа, подтверждающего внедрение и практическую значимость результатов диссертационной работы **Алексеевко Анастасии Анатольевны** на соискание ученой степени доктора химических наук.

Директор департамента водородных технологий



А.П. Мельников

МИНИСТЕРСТВО ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТОРГОВЛИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное унитарное предприятие



**«Крыловский
государственный
научный центр»**

(ФГУП «Крыловский государственный научный центр»)

Московское шоссе, 44, Санкт-Петербург, 196158
тел: +7(812)415-46-07 факс: +7(812)727-96-32
e-mail: krylov@ksrc.ru www.krylov-centre.ru
ИНН 7810213747 ОКПО 07535359 ОГРН 1027804905303

22.05.2026 № 1170/9001-2026

На № _____ от _____

*О подтверждении качества и эффективности
электрокаталитических материалов*

Генеральному директору
ООО «ПРОМЕТЕЙ РД»

Белену С.В.

E-mail: prometheus.rd.ltd@gmail.com

Уважаемый Сергей Валерьевич!

Настоящим письмом ФГУП «Крыловский государственный научный центр» подтверждает, что в 2022 году наша организация приобретала и использовала в опытно-конструкторских разработках электрокаталитические материалы производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД», а именно: платиновые катализаторы на углеродном носителе (Pt/C) для анодов водородно-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ).

В ходе эксплуатации и лабораторных испытаний приобретенных катализаторов было установлено:

1. Продукция демонстрирует стабильные и воспроизводимые характеристики. Площадь электрохимически активной поверхности соответствуют заявленным спецификациям.
2. По совокупности функциональных показателей российские электрокатализаторы для анодов производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» не уступают зарубежным аналогам (в т.ч. катализаторам серий HiSPEC® производства Johnson Matthey, Великобритания).
3. Материалы успешно прошли апробацию в качестве анодного катализатора в составе мембранно-электродных блоков (МЭБ) и показали высокую эффективность в целевых устройствах.

Электрокаталитические материалы производства ООО «ПРОМЕТЕЙ РД» являются высокоэффективным продуктом отечественной разработки, способным обеспечить импортозамещение в критически важной области водородной энергетики. Качество продукции подтверждено результатами независимых испытаний и положительным опытом эксплуатации в наших проектах.

С уважением,
Начальник научно-производственного
комплекса водородной энергетики

С.А. Живулько