

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

На правах рукописи



Мауэр Дмитрий Константинович

Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей,
полученных методами электроосаждения

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Ростов-на-Дону – 2023 г

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список обозначений и сокращений	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Топливные элементы	13
1.2 Катализаторы для низкотемпературных топливных элементов	15
1.3 Методы получения платиносодержащих катализаторов.....	19
1.3.1 Методы синтеза в жидкой фазе	20
1.3.2 Электрохимические методы синтеза катализаторов.....	23
1.3.3 Характеристики би- и триметаллических электрокатализаторов РВК	27
1.3.4 Активность би- и триметаллических платиносодержащих электрокатализаторов в реакциях окисления спиртов.....	30
1.4 Носители для платиносодержащих катализаторов	33
1.4.1 Оксидные и композитные носители, и платиносодержащие катализаторы на их основе.....	33
1.4.2 Стабильность платиносодержащих катализаторов на оксидных и композиционных носителях	35
1.4.3 Толерантность платиносодержащих катализаторов к отравлению СО	38
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	40
2.1 Материалы	40
2.2 Методика электроосаждения SnO ₂ , CoO и SnNi на углеродную подложку	41
2.3 Методики нанесения наночастиц Pt на композитные носители	42
2.3.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида	42

2.3.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората натрия	43
2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов	43
2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии	43
2.4.2 Определение соотношения металлов в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа	44
2.5 Методики изучения микроструктурных характеристик материалов	45
2.5.1 Рентгенографическое исследование	45
2.5.2 Методика проведения электронно-микроскопических исследований	46
2.5.5 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде	50
2.5.6 Оценка стабильности электрокатализаторов в процессе длительного стресс-теста.....	50
2.5.7 Оценка каталитической активности в реакциях электроокисления спиртов	51
3 СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И ПЛАТИНОСОДЕОЖАЩИХ КТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	52
3.1 Разработка и оптимизация условий электроосаждения для синтеза композиционных носителей SnO ₂ /C и SnNi/C, и характеристики катализаторов на их основе.....	52
3.2. Синтез и микроструктурные характеристики платиновых катализаторов, полученных на основе композитных носителей	59
3.3 Электрохимическое поведение платиновых катализаторов, полученных на основе SnO ₂ /C композита	65
3.4 Активность платиносодержащих катализаторов, полученных на основе композитных носителей SC и NSC	70
4 СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ CoO/C НОСИТЕЛЕЙ И ПЛАТИНОСОДЕОЖАЩИХ КТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	81

4.1 Синтез CoO/C материалов методом электроосаждения и их микроструктурные характеристики	81
4.2 Синтез и структурные характеристики катализаторов, полученных на основе Co/C носителей	87
4.3 Электрохимическое поведение платиновых катализаторов, полученных на основе CoO/C носителя	91
5 СИНТЕЗ CoO/C МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА НА УГЛЕРОДНУЮ ПАСТУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ.....	100
5.1 Разработка метода синтеза CoO/C материалов электроосаждением металлов на углеродную пасту	100
5.2 Микроструктурные характеристики CoO/C материалов, полученных методом электроосаждения.....	105
5.3 Электрохимические характеристики платиновых катализаторов, полученных на основе CoO/C носителя	115
Заключение.....	124
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	126

Список обозначений и сокращений

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно-электродный блок

НТЭ – низкотемпературный топливный элемент

РВК – реакция восстановления кислорода

РОМ – реакция окисления метанола

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица (ы)

ЭГ – этиленгликоль

ОКР – область когерентного рассеивания

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

D(111) – 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

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

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

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

v – скорость развертки потенциала, мВ/с

ω – скорость вращения дискового электрода

n – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции

$I_{\text{к}}$ – кинетический ток, А

$I_{\text{масс}}$ – удельный ток в расчете на массу платины, А/г(Pt)

$I_{\text{удел}}$ – удельный ток в расчете на площадь поверхности платины, А/м²(Pt)

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

Степень разработанности темы исследования.

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

В литературе наиболее широко описаны жидкофазные методы синтеза. Такие методы позволяют закреплять на поверхности углеродного носителя как

платиновые, так и би- и триметаллические наночастицы. Однако жидкофазные методы имеют ряд недостатков, в числе которых дороговизна прекурсоров, потребность в проточных реакторах, проблематичность масштабирования, низкая воспроизводимость.

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

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

Весьма интересна методика электрохимического разрушения (диспергирования) металлов, которая активно разрабатывается научным коллективом под руководством Н.В. Смирновой. Использование данной методики позволяет получить Me-MeO_x/C материалы, где Me – Pt, Pd, Ni, Sn. Однако, площадь электрохимически активной поверхности платины в Pt/C катализаторах, полученных этим методом, оказалась мала.

И.Н. Новомлинским с соавторами была разработана методика электроосаждения платины и олова на углерод, находящийся в суспензии. Эта методика позволила формировать малоразмерные наночастицы оксида олова, довольно равномерно распределенные по поверхности дисперсных частиц углеродного носителя. Первые попытки использования полученных SnO₂/C материалов в качестве носителей для химически осаждаемых наночастиц платины показали перспективность такого подхода. Однако микроструктурные характеристики этих катализаторов не были оптимизированы, возможность получения этим методом носителей, содержащих оксиды других металлов (не олова), не была изучена.

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

В рамках поставленной цели необходимо было решить задачи:

- Изучить характер влияния добавки ϵ -капролактама на процесс электроосаждения олова на углерод, находящийся в суспензии, и на морфологические характеристики получаемых в результате SnO₂/C материалов.

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

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

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

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

Научная новизна работы:

Впервые показано, что платиносодержащие катализаторы на основе композитного носителя SnO₂/C, полученного в присутствии капролактама, проявляют более высокую активность в РВК, чем материалы на основе носителя, полученного без добавки капролактама. Адсорбция капролактама на

поверхности углерода и растущих на ней частиц олова, обуславливает меньший размер и более равномерное пространственное распределение образующихся из них наночастиц SnO_2 . Наночастицы платины, сформированные затем на поверхности частиц такого SnO_2/C -носителя, также обладают малым размером и равномерным пространственным распределением, что обуславливает повышенную активность полученного таким образом $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ катализатора.

Впервые продемонстрирована возможность электроосаждения никеля и кобальта на дисперсные частицы углерода, находящиеся в суспензии. Показано, что образующиеся в результате композитные наноструктурные материалы (SnO_2/C и SnNi/C с содержанием металлов до 37 %; CoO/C с содержанием металла до 10 %) являются эффективными носителями для платиносодержащих катализаторов реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов. Установлены причины, обуславливающие высокие функциональные характеристики таких электрокатализаторов.

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

Добавка капролактама в электролит улучшает морфологию электролитически формируемого дисперсного SnO_2/C материала, что позволяет повысить каталитическую активность в РВК платиносодержащих катализаторов на его основе.

Композиционные SnO_2/C и SnNi/C носители на основе дисперсного углерода могут быть получены модифицированным методом электроосаждения. На их основе могут быть синтезированы платиносодержащие катализаторы, активность которых в РОМ и РОЭ превышает активность PtRu/C катализаторов, а в РВК - близка к активности коммерческих Pt/C .

$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалы, содержащие до 10 % масс оксида кобальта, могут быть получены методом электроосаждения кобальта на углерод, находящийся в суспензии. Последующий синтез $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ катализаторов на основе полученных носителей позволяет получить катализаторы, активность которых в РВК в 1.5 раза выше по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом.

Оригинальная методика электроосаждения кобальта на частицы углерода в углеродной пасте позволяет получать $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ материалы с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 %. PtCo/C катализаторы, полученные на основе таких $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{C}$ носителей, существенно превышают по своей стабильности и активности в РВК коммерческие Pt/C аналоги.

Личный вклад соискателя в работу заключается в выполнении экспериментальной части работы и интерпретации полученных данных; в

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

Степень достоверности и апробация результатов.

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

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

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 печатных работ, в том числе: 4 статьи в журналах, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science

и входящих в Перечень ВАК, 2 патента РФ и 9 тезисов докладов на научных конференциях.

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

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Топливные элементы

Основой современной энергетики являются ископаемые источники энергии - нефть, газ, уголь. Однако, использование углеродсодержащих источников, хотя и является наиболее распространённым, имеет значительные недостатки, в числе которых серьезный вред окружающей среде, значительное изменение климата за счет выбросов углекислого газа, а также возможный дефицит ископаемого топлива. Эти проблемы требуют от современного общества развития альтернативных источников энергии [1]. Одним из перспективных направлений альтернативной энергетики является создание и внедрение в современную жизнь топливных элементов (ТЭ).

История создания низкотемпературных топливных элементов берет свое начало в 1839 году, с создания первых прототипов Уильямом Гроувом [2]. Созданные Гроувом устройства представляли собой два платиновых электрода, опущенные в сосуды, содержащие раствор кислоты и соединенные электролитическим мостиком. Сквозь растворы пропускаться водород и кислород. Таким образом была доказана возможность создания источников тока данного типа. Однако практический интерес к использованию топливных элементов возник в 20м веке и усилился в начале 2000-х годов в связи с попыткой крупнейших автоконцернов построить первые автомобили на топливных элементах [2, 3]. В настоящее время тематика топливных элементов находится в постоянном интенсивном развитии, как в области теоретических исследований, так и в развитии и внедрении уже готовых технологий [2].

Топливный элемент — это электрохимическое устройство преобразования энергии, которое преобразует энергию химической реакции, например водорода и кислорода, в электрическую энергию. Преобразование химической энергии в электрическую в топливном элементе происходит посредством прямых электрохимических реакций, протекающих на аноде

(окисление водорода) и на катоде (восстановление кислорода). Процесс бесшумен и не сопровождается реакцией сгорания топлива [4, 5]. Ключевая часть топливного элемента - мембранно-электродный блок (МЭБ), заключающий в себе катодный и анодный каталитические слои и разделяющую их полимерную мембрану. Мембрана должна проводить ионы водорода (протоны) и электрически изолировать катод и анод. Для осуществления токосъема с катодной и анодной сторон, и для подвода исходных реагентов и отвода продуктов реакции используют пористые газодиффузионные слои (ГДС), изготовленные, как правило, из углеродных материалов. Все вышеперечисленные компоненты МЭБа заключены в герметизированную оболочку из биполярных пластин. Схематическое изображение МЭБа топливного элемента показано на рисунке 1.1.

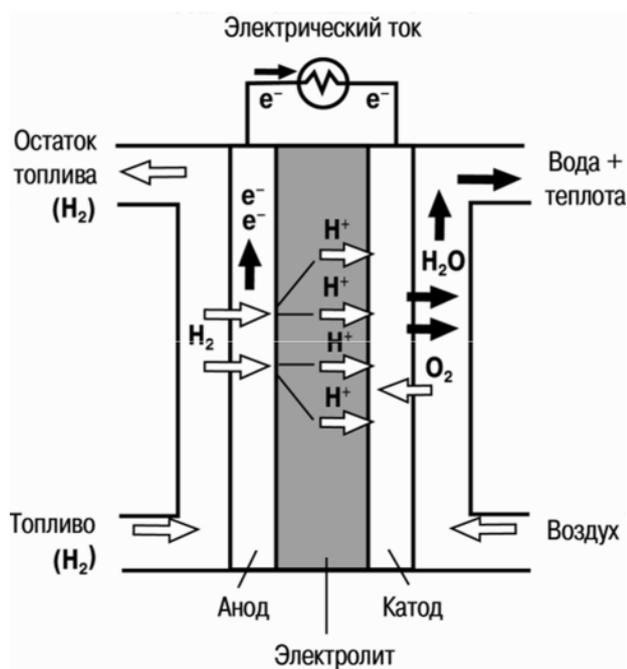
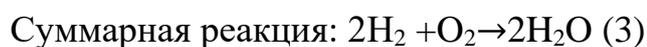
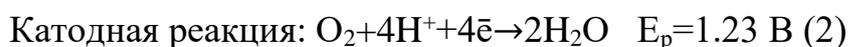
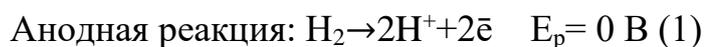


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение мембранно-электродного блока водородно-кислородного топливного элемента. Боковой срез [4]

В отличие от обычного аккумулятора, топливо и окислитель поступают в ТЭ из внешних источников. Таким образом, теоретически устройство может работать до тех пор, пока не прекратится подача топлива (или окислителя). В топливном элементе во время работы происходит подвод водорода к аноду и кислорода из воздуха к катоду. На аноде водород при

окислении образует положительно заряженные протоны и отрицательно заряженные электроны. Протоны мигрируют через мембрану к катоду, тогда как отрицательно заряженные электроны перемещаются к катоду по внешней цепи, создавая электрический ток. На катоде электроны рекомбинируют с протонами и с молекулами кислорода с образованием чистой воды, единственного продукта реакции (реакция (2)). Для ускорения реакций на катоде и аноде используют платиновые катализаторы. Однако восстановление прочной молекулы кислорода затруднено, по сравнению с окислением водорода, что приводит к большей энергии активации реакции восстановления кислорода (РВК) и большей поляризации на катоде [6, 7]. Другим значительным источником потери производительности ТЭ является сопротивление мембраны протонному потоку, которое минимизируется путем уменьшения толщины мембраны до величины (около 50 мкм) [8, 9]. Суммарные реакции, происходящие в ТЭ, представлены ниже:



Основываясь на вышеизложенном, одной из наиболее важных частей любого ТЭ является катодный катализатор, который в значительной степени влияет на эффективность и стоимость всего устройства. К таким катализаторам предъявляют ряд требований: высокая активность, электронная проводимость, коррозионно-морфологическая устойчивость при работе топливного элемента (температура, рН, переменное напряжение), устойчивость к сильным окислителям и восстановителям, низкая чувствительность к действию каталитических ядов, по возможности низкая стоимость.

1.2 Катализаторы для низкотемпературных топливных элементов

В настоящее время основным металлом, который используется в качестве катодных катализаторов, является Pt, благодаря ее высокой

активности в РВК [10, 11] и высокой термодинамической стабильности, поэтому платина даже в наноразмерном состоянии сохраняет относительно высокую устойчивость к коррозии.

Зависимости активности в РВК от энергии связи O (рисунке 1.2а) и от энергии связи как O, так и OH (рисунке 1.2б) демонстрируют ярко выраженную «вулканообразную» зависимость. Из данных зависимостей очевидно, что Pt и Pd являются лучшими катализаторами восстановления кислорода [10].

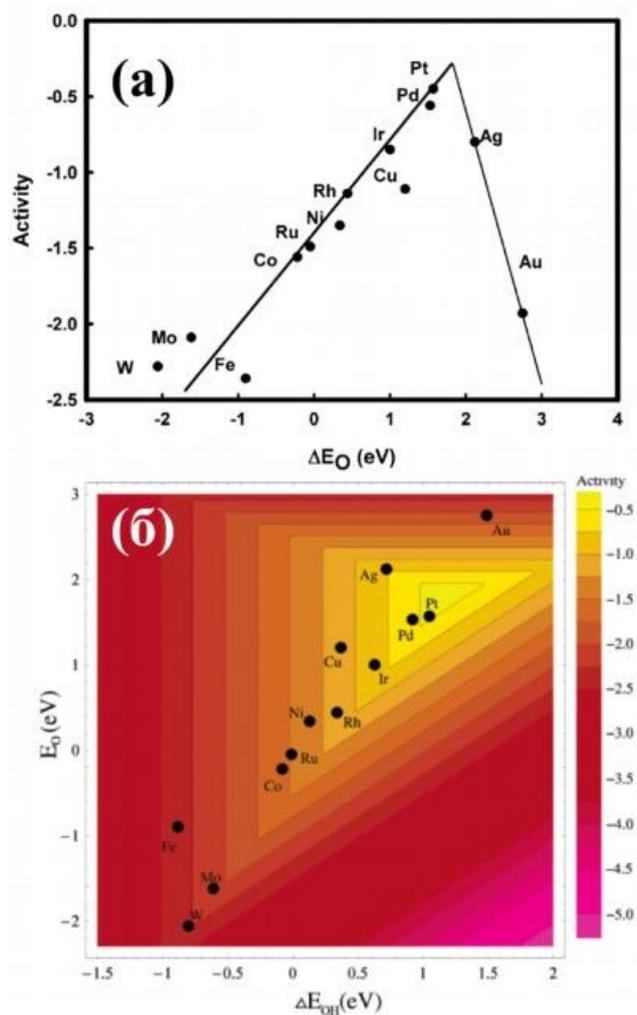


Рисунок 1.2 – Тенденции активности восстановления кислорода в зависимости от энергии связывания O (а,б) и OH (б) групп [10]

Тем не менее, основным недостатком таких катализаторов является высокая цена Pt. Платина является дефицитным элементом в земной коре [12], и ее ежегодное производство составляет несколько сотен тонн. В

основном она используется для каталитических нейтрализаторов в автомобилях (35 – 40%), ювелирных изделий (до 35%) и производства нефти и стекла (18%) [13]. Важной задачей для исследователей стала минимизация количества используемой Pt, при сохранении высоких значений площади её электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Для решения данной задачи используются системы, в которых наночастицы платины закреплены на поверхности проводящего дисперсного носителя, что позволяет максимально увеличить электрохимические характеристики. В качестве носителя, как правило, применяют различные виды углерода, такие как: углеродная сажа [13], нанотрубки [14], графен [15]. Важным параметром платиносодержащих катализаторов является активность в РВК, во многом определяющая эффективность низкотемпературного ТЭ [16-18]. РВК является многоэлектронной реакцией, включающей ряд элементарных стадий. Она может протекать по разным путям (рисунок 1.3).

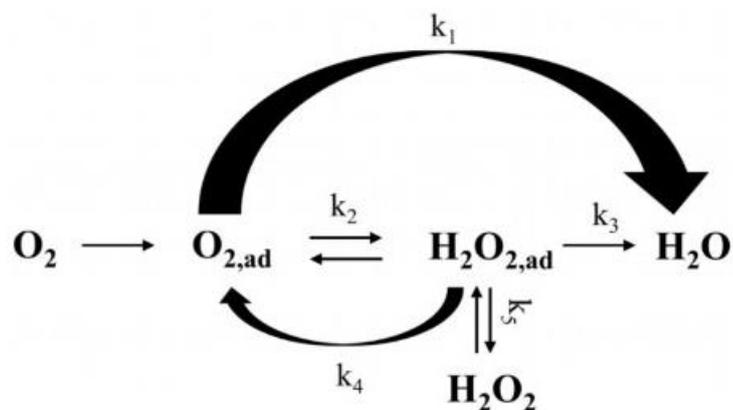


Рисунок 1.3 – Суммарный механизм протекания реакции электровосстановления кислорода на платине [19]

Основываясь на упрощенной схеме (рис. 1.3), можно описать разные пути реализации процесса восстановления кислорода:

1. «Прямое» четырехэлектронное восстановление до H_2O (в кислых средах) или до OH^- (в щелочных средах);
2. «Серийный» двухэлектронный механизм, при котором происходит восстановление до перекиси водорода;

3. «Последовательный» путь со смешанным двух- и четырехэлектронным механизмом;
4. «Параллельный» путь, который представляет собой комбинацию 1), 2) и 3);
5. «Интерактивный» путь, при котором возможен переход «серийного» пути в «прямой» путь.

Ниже приведены стандартные электродные потенциалы для прямых четырехэлектронных, двухэлектронных и одноэлектронных реакций электровосстановления кислорода [20]:



Последовательное протекание реакции восстановления кислорода до пероксида водорода и его последующие окисление до H_2O (рисунок 2) усложняет процесс, и приводит к снижению эффективности и возможной деградации как катализатора, так и других компонентов топливного элемента [4].

В настоящее время изучается возможность использования различных типов катализаторов РВК: переходные металлы и сплавы; благородные металлы и оксиды металлов; макроциклические комплексы переходных металлов и так далее. Однако для большинства катализаторов на основе благородных металлов характерен преимущественно двухэлектронный механизм РВК. Наиболее активными являются катализаторы на основе Pt, для которых характерен преимущественно четырех-электронный механизм восстановления кислорода [11]. Определение количества электронов, затрачиваемых на единичный акт превращения одной молекулы кислорода в

воду, позволяет судить об эффективности катализаторов с точки зрения протекания реакции по оптимальному пути.

1.3 Методы получения платиносодержащих катализаторов

В настоящее время существует ряд серьёзных задач, стоящих перед исследователями при получении наноразмерных катализаторов [22]. Такие материалы должны характеризоваться высокой площадью поверхности наночастиц. Также часто необходимо контролировать размер и форму получаемых частиц, обеспечить их узкое размерное распределение. Важной задачей является получение материалов с необходимой морфологией, химическим составом, микроструктурой и равномерным распределением при нанесении на поверхность носителя. При этом, необходимо минимизировать процессы агломерации частиц, получаемых в процессе синтеза.

В основе классификации может лежать разделение на 3 основных типа методов получения наночастиц: физические, химические и физико-химические [22]. К физическим методам относятся диспергирование, размол, механосинтез, механическое легирование, процессы испарения (конденсации), фазовые переходы. К химическим методам получения относятся: осаждение, золь-гель метод, термическое разложение, криохимический синтез, химическое восстановление, гидролиз, электроосаждение, фото и радиационно-химическое восстановление. Методы получения платиносодержащих катализаторов могут относиться как к физическим, так и к химическим, или находится на стыке физики и химии, как, например, методы электроосаждения и микроволнового синтеза.

Другой тип классификации методов синтеза основан на подходе к получению наноматериалов и изготовлению наноструктур – «сверху-вниз» и «снизу-вверх» [22]. Различные методы, направленные на уменьшении размера исходных частиц такие как: диспергирование, в том числе электрохимическое; размол и др. являются примерами подхода «сверху-

вниз». Обратный подход «снизу-вверх» сводится к формированию наночастиц из отдельных атомов.

1.3.1 Методы синтеза в жидкой фазе

Существует большое разнообразие методов синтеза как платиновых катализаторов, так и биметаллических, триметаллических систем. На сегодняшний день наибольшее распространение получили химические и физико-химические методы получения катализаторов. При этом часто встречающимися в литературе являются синтезы в жидкой фазе [23-33], карботермические [34, 35] и электрохимические [36-42], а наибольший интерес исследователей прикован к синтезам в жидкой фазе, таким как сольвотермический [23-25], полиольный [26-28], боргидридный (БГ) [29-31], микроэмульсионный [32, 33] и др. Широкое распространение получили химические методы синтеза в жидкой фазе, в которых в качестве окислителя выступают соединения платины, а в качестве восстановителя используются различные химические реагенты, такие как: NaBH_4 , NH_4BH_4 , N_2H_4 , NaHSO_3 , HI , аскорбиновая кислота, CH_2O и др. [26-31, 43-44]. С учетом природы и свойств выбранного восстановителя подбираются условия синтеза, позволяющие получить различные по своим характеристикам материалы. Еще одним важным фактором, влияющим на свойства полученных материалов, является выбор носителя, на который происходит осаждение платины. В настоящее время для производства коммерческих катализаторов наиболее распространённым носителем является Vulcan XC72 - высокодисперсный пористый углерод с развитой поверхностью, площадь которой составляет 270 – 290 $\text{m}^2/\text{г}$ [45-47].

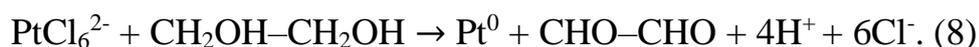
Пожалуй, наиболее часто в качестве восстановителя в жидкофазных методах синтеза используют тетрагидроборат натрия или калия, а в качестве прекурсора платины - хлорплатиновую кислоту или ее соли [46-48]. Суть данной методики заключается в пропитке углерода прекурсором платины и дальнейшем порционным введении водного раствора

тетрагидридобората [49, 50]. Подобная методика позволяет наносить частицы платины и на многокомпонентные носители [50]. Анализ литературных данных показывает, что средний размер кристаллитов платины, полученных боргидридным методом, может находиться в интервале от 2 до 12 нм [49-51]. Отметим, что в процессе жидкофазного синтеза с использованием БГ чрезвычайно важно контролировать все параметры синтеза. Например, при повышении температуры укрупняются кристаллиты, а при уменьшении рН снижается массовая доля металла в материале вследствие потерь в процессе синтеза [52]. Важным фактором влияния может быть также введение в реакционную среду дополнительных органических со-растворителей. Так в присутствии этиленгликоля наблюдается уменьшение размеров кристаллитов, однако, для добавок тетрагидрофурана и диметилформамида, напротив, наблюдается укрупнение частиц [53, 54].

Другим распространенным восстановителем является формальдегид. С точки зрения условий реализации данный синтез отличается от боргидридного метода необходимостью его проведения при повышенной температуре: необходимо поддерживать температуру 80–100 °С, и при этом время синтеза может варьироваться в пределах от 3 до 13 часов [49, 55]. Для платиноуглеродных материалов, полученных данным способом, характерен небольшой размер кристаллитов – 2 – 5 нм, что благоприятствует их использованию в ТЭ [56]. В работе [57] было установлено, что концентрация платины и формальдегида, а также время осаждения влияют на характер распределения и размер наночастиц платины на поверхности углеродной сажи и ткани. Авторами было установлено, что в зависимости от времени синтеза образуются частицы с размерами кристаллитов платины от 4.1 до 6.1 нм. Введение различного количества формальдегида в реакционную смесь также приводит к изменению размеров кристаллитов в диапазоне от 2.9 до

4.1 нм, при этом четкой зависимости между количеством формальдегида и размером частиц не наблюдалось.

Еще одним перспективным и достаточно изученным способом синтеза Pt/C материалов является полиольный. Одной из особенностей данного синтеза является тот факт, что этиленгликоль одновременно выступает в качестве восстановителя, растворителя и поверхностно-активного вещества (ПАВ) [58, 59]. Основной процесс может быть описан реакцией:



В последнее время в литературных источниках все чаще встречаются методы синтеза, в которых в качестве восстановителя используют гидразин. Этот синтез проводят при температуре 80 °С, при pH среды 8 – 10. Время проведения синтеза около 2 ч [46, 60].

Из числа проблем, связанных с химическими методами синтеза катализаторов, можно выделить 1) низкую воспроизводимость, обусловленную большим числом влияющих факторов и 2) сложность масштабирования, что является серьезной проблемой для перехода от лабораторного к промышленному производству.

В последние годы разработке технологии масштабируемых синтезов уделяется большое внимание [61-64]. Такие методы делают возможным получение от одного до нескольких сотен граммов катализаторов в одном синтезе, либо позволяют проводить проточный синтез с непрерывным производством катализатора. К сожалению, и у масштабируемых методов синтеза существует ряд недостатков. Так, в технологии получения триметаллических материалов PdCoPt, предложенной в [62], используются дорогостоящие прекурсоры: ацетилацетонаты кобальта, платины и палладия. В работе [64] в качестве прекурсоров при получении PtNi катализаторов также использованы ацетилацетонаты платины и никеля, а в качестве ПАВ - хлорид диметилдиаллиламмония. При этом Pt-Ni/C материалы, полученные методами масштабируемого микроволнового

синтеза в работе [64] характеризуются достаточно крупным размером частиц от 8 до 9 нм. В некоторых случаях необходимо использование сложных технических устройств, таких как проточный реактор [63]. Однако, сложность синтеза является не единственной проблемой. Например, в работе [61] размер октаэдрических частиц PtNi катализаторов находился в интервале от 7.1 до 8.0 нм, что должно негативно влиять на ЭХАП катализатора и, как следствие, снижать его функциональные характеристики.

1.3.2 Электрохимические методы синтеза катализаторов

Электроосаждение является одним из перспективных способов получения металлов и сплавов, позволяющим реализовать управляемый масштабируемый синтез [65]. Известно, что электроосаждение металлов представляет собой довольно сложный процесс, включающий две стадии: восстановление ионов металлов до адсорбированных на электроде атомов, последующее превращение адсорбированных атомов в кристаллы с образованием металлического осадка [65].

В случае гальваностатического электроосаждения могут быть использованы различные режимы тока: осаждение постоянным или импульсным током, кроме того, направление тока в процессе электроосаждения может меняться [65]. Электроосаждение постоянным током может регулироваться плотностью катодного тока и временем электроосаждения, что важно для получения осадков с определенными свойствами [65]. Применение импульсного режима тока влияет на толщину диффузионного слоя вблизи поверхности электрода, а также на такие процессы, как адсорбция и десорбция ионов на поверхности [65]. Исходя из этого, данный метод расширяет возможности электроосаждения по контролю морфологии осадков [66-69]. Электроосаждение в реверсном режиме тока обладает возможностью преимущественно растворять часть ранее нанесенного материала в процессе наложения обратного тока,

позволяет управлять физическими и химическими свойствами полученных осадков [70, 71]. Отметим, что в случае благородных металлов реверсный режим не дает явных преимуществ, так как такие металлы как Pt стабильны и не растворяются в процессе наложения обратного тока. Однако, реверсный режим электроосаждения сплавов на основе Pt (например, Pt-Co) может быть выгодным для управления физическими и химическими свойствами за счет электрохимического удаления части неблагородного компонента, что может влиять на электрокаталитические характеристики осадка. Так в работе [72] электроосаждением в реверсном режиме на углеродной ткани был получен сплав Pt-Co с содержанием Co от 6 до 9 ат.%. Отметим, что синтез и нанесение сплавов на основе платины на электрод при подборе режима тока и состава электролита в этом случае происходит одновременно без необходимости в дополнительной обработке. Количество нанесенного металла, размер и структуру металлических частиц, а также состав сплава можно легко контролировать, изменяя параметры электроосаждения [72-74]. Однако для электроосаждения характерно нанесение частиц только на поверхностный слой углеродного носителя при этом размер частиц колеблется от 100 нм до 10 мкм что делает практически невозможным получение высокоэффективного катализатора.

В ряде работ рассматривается электроосаждение платины на различные углеродные носители: стеклоуглерод [36, 37], углеродные нанотрубки [38, 39], технический углерод [40, 41] углеродную ткань или бумагу [42, 72, 75]. Проведено сопоставление каталитических свойств сплава Pt-Co, осажденного на углеродную сажу Vulcan XC72R, и углерод, полученный из древесины яблони [76]. В работе [50] была показана возможность электрохимического осаждения наночастиц Pt с узким размерным распределением из раствора $H_2[Pt(OH)_6]$ на поверхность углеродной бумаги со средним размером частиц 2.46 нм при использовании режима импульсного изменения потенциала. Авторы сообщают, что полученные

таким способом слои катализатора сопоставимы по характеристикам со слоем коммерческого 40% Pt/C катализатора, и что данный метод может использоваться для осаждения на электроды большой площади. Установлено, что выбор вспомогательного электролита и значения pH раствора очень важен для регуляции морфологии полученных сплавов Pt-Co [77]. В данной работе использовали электролит следующего состава 0.007 M $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$; 0.5 M NaCl; 0.1 M $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, а для изучения влияния pH электролита, вносили H_2SO_4 или соляную кислоту (HCl) до желаемого pH. Таким образом варьировали pH от щелочной до сильно кислой среды.

Металлические мезопористые пленки Ni-Pt описанные в работе [78], были синтезированы с помощью простого электрохимического осаждения постоянным током на блок-сополимер. Данные пленки могут применяться в качестве эффективных электрокатализаторов для электроокисления метанола в щелочных средах. В работе [79] сплав Pt-Co получали путем электроосаждения на подложке из углеродной сажи (Vulcan XC72, содержащей добавку 5 мас. % Нафтона), нанесенной на коммерческий газодиффузионный слой (ELAT E-TEK, LT1200W, PEMEAS). Авторы утверждают, что нанесённые таким способом катализаторы демонстрируют высокую массовую активность.

Одним из примеров синтеза «сверху-вниз» является метод электрохимического разрушения (диспергирования металлов) [80-82]. Так в работе [80] рассматривается метод получения Pt/C катализатора диспергированием электродов из Pt-фольги в условиях переменного импульсного тока в водном электролите, содержащем катионы щелочных металлов. В статье [81] методом описанным в работе [80] получали Pd-PdO/C катализатор. Полученные таким методом наночастицы характеризуется узким размерным распределением частиц – 7.4 и 1.9 нм, соответственно, для частиц Pd и PdO. Аналогичным методом в работе [82] получали композитные носители $\text{MO}_x\text{-C}$ (M = Sn, Ni), однако в данном случае композитные

носители характеризуются размерами частиц 15.6 и 9.1 нм для SnO₂ и NiO соответственно. В ряде работ наночастицы платины осаждали на слой Vulcan XC72, нанесённый на вращающийся дисковый электрод. Так в работах [83, 84] данный процесс вели при величине катодного тока 1.42 мА, а также изучали влияние различных ПАВ на морфологию осадка и размеры получаемых частиц. Однако данный метод не лишен серьезных недостатков, в числе которых достаточно крупные размеры кристаллитов платины от 85 до 150 нм. Кроме того, осаждение частиц платины происходит преимущественно на поверхности углеродного слоя, в то время как осаждения в глубине и порах углеродного слоя практически не происходит. Как следствие, данные проблемы приводят к низким значениям ЭХАП получаемых материалов. Именно это делает необходимым поиск новых методов электроосаждения, которые позволили бы получать равномерно распределенные металлические наночастицы на частицах дисперсной фазы, для последующего осаждения благородного металла традиционными химическими методами.

Ранее сотрудниками нашей лаборатории были разработаны методы электролитического получения композиционных Pt/C и SnO₂/C материалов [85-88]. При этом формирование НЧ происходило на поверхности микро/наночастиц носителя, находящихся в суспензии, то есть в дисперсной фазе. Частицы диоксида олова в SnO₂/C материале, полученных таким образом, имели весьма малый размер (до 2 нм) и довольно равномерно распределялись по поверхности углеродного носителя [86]. В отличие от подходов, представленных в работах [83, 84], разработанный метод позволил получать материалы с равномерным нанесением наночастиц металлов (или оксида) по всей поверхности углеродного носителя.

1.3.3 Характеристики би- и триметаллических электрокатализаторов РВК

Функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов зависят от состава, размера, формы и тонкой структуры наночастиц (НЧ) платины [9, 17]. Для улучшения функциональных характеристик катализаторов часто используют легирование платины переходными металлами (Ni, Fe, Co, Cr, V, Mn, Cu и др.) [34, 35, 89-96]. Наиболее распространёнными легирующими компонентами из вышеперечисленного ряда металлов являются Co, Ni и Cu. Известно, что компания Toyota использует PtCo катализаторы при производстве ТЭ для модели Mirai [96]. Это косвенно свидетельствует о более высокой коммерческой перспективности таких систем по сравнению PtCu и PtNi. В большинстве работ рассматриваются платинокобальтовые системы состава Pt₃Co [34, 93-95]. Образование сплавов PtM и, в частности, PtCo приводит к уменьшению энергии d-зоны платины и ослаблению связей Pt-O с адсорбированными на поверхности кислородсодержащими частицами, следствием чего является увеличение активности данных систем в РВК. В мембранном электродном блоке топливного элемента частицы сплава Pt-Co стабилизируются в структуре ядро-оболочка с ядром из сплава Pt-Co и поверхностной оболочкой, обогащенной Pt [31]. В статье [30] катализаторы, содержащие Pt-Co, получали пропитки коммерческого катализатора E-TEK 20 масс. % платины солями кобальта и дальнейшее восстановление и сплавление при 900 °С в атмосфере водород/аргон, а также путем восстановления соответствующих металлов с помощью NaBH₄ при комнатной температуре. При последующем сравнении характеристик катализатор, полученный с помощью NaBH₄, характеризуется меньшими размерами кристаллитов, но при этом и более низкой активностью в РВК. В исследовании [91] методами низкотемпературного жидкофазного синтеза, аналогичных описанному в работе [30], были получены наноструктурные материалы Pt_xCo/C и Pt_xNi/C

со средним диаметром НЧ от 4.2 до 2.6 нм и содержанием металлов от 27 до 40 % масс. Сравнение разных соотношений Pt_xCo и Pt_xNi , проведенное в работе [92], показало, что к наивысшей активности привело соотношение 1:1. При этом все изученные составы продемонстрировали более высокие характеристики, чем Pt/C катализатор.

Состав и микроструктура PtCo наночастиц оказывают существенное влияние на поведение катализаторов. Сравнение Pt_3Co и PtCo биметаллических материалов, полученных модифицированным полиольным методом, показало, что для PtCo материалов характерно более равномерное размерное распределение частиц и, как следствие, более высокая активность в РВК [28]. В работе [97] проведено сравнение полиольного метода синтеза и способов получения, где в качестве восстановителей использовали гидразин и $NaBH_4$. Все эти методы были использованы как для получения Pt/C катализаторов, так и для синтеза биметаллических PtCo катализаторов с атомным соотношением металлов 1 : 1. Авторами установлено, что катализаторы, полученные боргидридным и полиольным методами синтеза, обладают более или менее сопоставимыми величинами электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) около 16 – 17 m^2/g и средними размерами кристаллитов 3 нм. В то же время образец PtCo/C, полученный при восстановлении гидразином, характеризуется наличием значительного числа неравномерно распределенных агломератов, что снижает его активность. Huang, J и др. [30] сравнили методы синтеза Pt_3Co материала с использованием боргидрида натрия и гидразина в качестве восстановителей, получив таким образом материалы со средним размером частиц 15.9 нм и более 50 нм. Величины ЭХАП для биметаллических частиц, полученных вышеописанными методами, оказались весьма низкими - 16 и 14 $m^2/g(Pt)$ по сравнению с Pt/C 79 $m^2/g(Pt)$. При этом активность в РВК и стабильность для Pt_3Co материала оказались выше, чем у коммерческого катализатора HiSPEC 3000. В этой работе также рассматривался синтез с использованием такого

восстановителя, как диметиламинборан. Полученные катализаторы отличались высокими (для биметаллических систем) значениями ЭХАП около $51 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt) и высокой активностью в РВК, по сравнению с другими изученными катализаторами.

Аналогично сплаву с кобальтом, перспективным для высокоэффективных катализаторов является сплав Pt-Ni. Наночастицы Pt-Ni [99–101] и модельные монокристаллические Pt-Ni катализаторы [98,100] широко изучаются в последнее десятилетие. Например, в работе [98] сообщается что поверхность Pt_3Ni (111) в 10 раз более активна для РВК, чем соответствующая поверхность Pt (111). С другой стороны, в ряде работ авторы выдвигают предположение, что структура Pt_3Ni , является наиболее эффективной каталитической поверхностью для РВК [98, 102, 103]. Связь между активностью РВК и составом сплава Pt-Ni является предметом интенсивных исследований [104]. В работе [104] авторы утверждают, что каталитическая активность в РВК будет возрастать в ряду $\text{Pt} < \text{Pt}_3\text{Ni} < \text{PtNi}_3 < \text{PtNi}$. В ряде исследований было также установлено, что каталитическая активность увеличивается с ростом содержания Ni и проходит через максимум при составе около Pt-Ni (1:1), а затем уменьшается при дальнейшем увеличении содержания никеля [99, 104]. Для получения сплава с различными атомными соотношениями исследователи варьируют методики синтеза, в том числе методы жидкофазного синтеза [91,105]. Гальваническое замещение также является привлекательным и простым методом синтеза, обычно применяемым для получения биметаллических наночастиц с ядром и оболочкой [106].

Хорошо изученными являются платиносодержащие биметаллические сплавы, в которых в качестве легирующего агента используют медь. PtCu электрокатализаторы получают, используя различные технологии синтеза: пропитка и последующее восстановление, коллоидный синтез, гальваническое замещение или электроосаждение. Oezaslan и соавторы [107]

установили, что массовая активность катализаторов увеличивается в ряду: $Pt_3Cu < PtCu < PtCu_3$. Массовая активность $PtCu_3$ увеличивается в 3 – 4 раза по сравнению с Pt/C катализатором сравнения. В работе [108] установлено, что соотношение $Cu:Pt$, равное 2,73:1, лучше всего подходит для достижения максимальных характеристик катализаторов. Авторы [108] утверждают, что $Pt_{2,73}Cu$ катализатор со структурой ядро-оболочка станет многообещающей заменой для Pt/C в НТЭ. Серьезной проблемой всех $PtCu$ катализаторов является селективное растворение меди при работе ТЭ. Возможным решением данной проблемы является предобработка материалов в интервале температур 280–300 °С. Так в работе [109] оптимальный характер развития поверхности наночастиц при электрохимической стандартизации был получен для образцов, обработанных при 280 и 300 °С. Авторы работы [110] получили $Pt-Cu$ катализатор восстановлением прекурсоров в растворе с последующим отжигом и электрохимическим удалением примесей, который продемонстрировал активность в РВК примерно в три раза выше, чем стандартный платиновый катализатор. Также достаточно перспективным направлением является получение нанокаркасов из сплава $PtCu$, которые делают внутренние каталитические центры легко доступными тем самым, улучшая функциональные характеристики материалов [111]. Например, додекаэдрические нанокаркасы $PtCu$ продемонстрировали резкое повышение активности и долговечность как в кислой, так и в щелочной среде, в отличие от коммерческих Pt/C катализаторов [112].

1.3.4 Активность би- и триметаллических платиносодержащих электрокатализаторов в реакциях окисления спиртов

В настоящее время наряду с водородными ТЭ широкое распространение получили ТЭ, где в качестве топлива используют различные спирты. Наиболее распространёнными спиртами для таких ТЭ являются метанол и этанол. Pt/C катализаторы имеют недостаточно высокие характеристики в реакциях окисления метанола и этанола. Исходя из этого,

достаточно интересным является направление получения биметаллических Pt-Me и триметаллических Pt-Me₁-Me₂ катализаторов окисления спиртов, в которых в качестве легирующего компонента используют переходные металлы, такие как Pd, Sn, Ru, Nb, Ir, Au и др. [113-117]. В частности, катализатор PdPt/C с атомным отношением Pd:Pt 19:1 был успешно применен для анода топливного элемента с полимерным электролитом [118]. Материалы на основе Pd является потенциальным электрокатализатором для катодного электровосстановления кислорода в прямых метанольных топливных элементах. Сообщается, что электровосстановление кислорода на Pd (аналогично платине) идет по прямому 4-электронному механизму, а оба эти металла не деградируют при электроокислении метанола [119]. Активность в РВК электрокатализаторов на основе Pd была повышена путем легирования другим переходным металлом, таким как Au, Co или Fe [120-122]. Однако перенапряжение РВК для Pd-катализаторов было все же выше, чем у Pt. В работе [119] катализаторы из сплава PdPt с небольшим содержанием Pt были получены восстановлением соединений металлов боргидридом натрия. Активность PdPt/C катализатора в РВК, по сравнению с Pd/C катализатором, была значительно повышена, судя по значениям потенциала начала реакции. Катализатор PdPt/C также обладает высокой активностью в реакции электровосстановления кислорода при сохранении толерантности к метанолу. В целом, на данный момент практическому использованию дорогостоящего Pd и его сплавов в топливных элементах мешает отсутствие катализаторов, которые превосходили бы платиновые аналоги по своим характеристиками.

Наравне с PdPt катализаторами, активно развивается исследование систем PtSn [123-125]. Необходимо уточнить, что подобные системы предпочтительны для использования в метанольных и этанольных топливных элементах. Некоторые исследователи сообщали, что катализатор PtSn/C, содержащий большую часть Sn в нелегированном окисленном

состоянии, может обеспечить заметное повышение эффективности анодов прямых этанольных топливных элементов [126, 127]. Катализаторы, описанные в [128], с атомными соотношениями Pt:Sn = 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 и со средним размером наночастиц Pt 2 – 3 нм, состоящие из однородных наночастиц Pt и SnO₂, также демонстрировали высокую активность в реакции окисления этанола **РОЭ**. Другие исследования показали, что повышение активности в РОЭ объясняется изменением структуры Pt и присутствием Sn в фазе сплава PtSn [129, 130]. Гонсалес сообщил, что катализатор PtSn/C с большим количеством фазы сплава Pt₃Sn показал более высокую активность для РОЭ, чем коммерческий катализатор PtSn/C [131]. Аналогично в работе [132] термическая обработка нанесенных на углерод катализаторов PtSn как при 200 °С, так и при 500 °С, привела к образованию фаз Pt₃Sn и PtSn. Катализатор, отожженный при 200 °С, показал наилучшие электрохимические характеристики в прямых этанольных топливных элементах.

Интересным направлением в области создания катализаторов для окисления спиртов можно считать получение материалов, содержащих триметаллические наночастицы, нанесенные на высокодисперсный углерод: PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSnNi/C. По результатам работ, в которых описаны подобные системы, наибольшую активность в реакции окисления этанола проявляют катализаторы PtSnNi/C [133, 134]. Материалы PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSnNi/C и PtSn/C в работе [134] были синтезированы полиольным методом в жидкой фазе с использованием поливинилпирролидона в качестве стабилизатора. Средний размер полученных кристаллитов металлических частиц составил для всех материалов около 4 нм. Из представленных катализаторов авторы выделили как наиболее активные - PtSnNi/C. В ряде работ PtSnNi/C катализаторы получают на различных углеродных носителях. Например, PtSnNi/C катализаторы с суммарной массовой долей металлов 20 % и массовым соотношением Pt:Sn:Ni равным 60:40:40 были

синтезированы в [135] на углероде марки Vulcan XC72 и функционизированных многостенных углеродных нанотрубках. Авторы показали, что PtSnNi наночастицы, нанесённые на Vulcan XC72, обладают несколько более высокими электрохимическими характеристиками, но более низкой стабильностью по сравнению с наночастицами Pt:Sn:Ni, нанесёнными на углеродные нанотрубки.

1.4 Носители для платиносодержащих катализаторов

1.4.1 Оксидные и композитные носители, и платиносодержащие катализаторы на их основе

В последнее время вырос интерес к получению и исследованию наноструктурных композитных материалов оксид металла/углерод, которые могли бы повысить стабильность нанесённых платиновых катализаторов, по сравнению с аналогами, нанесёнными на чистый углерод. Рассматриваемые композиционные материалы - оксид металла/углерод могут иметь ряд преимуществ перед чистым углеродом при их использовании в качестве носителя. Основные из них: упрочнение связи наночастиц катализатора с подложкой, большая стабильность носителя, более равномерное пространственное распределение наночастиц металла и, как следствие, повышение ЭХАП, активности и стабильности катализатора. В то же время существует целый ряд требований к оксидам металлов, входящим в состав композиционного носителя, в частности высокая стабильность и дисперсность, хорошая электропроводность [136, 137]. Ещё одним важным достоинством оксидов переходных металлов и содержащих их композитных носителей является возможность снизить отравление платины промежуточными продуктами окисления спиртов [136, 137]. Для композитных носителей применяют такие оксиды как (SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , CeO_2 , ZrO_2) [128, 130, 136-141]. Данные оксиды играют важную роль в катализаторе благодаря явлениям переноса заряда [138] и способности ингибировать растворение Pt [139].

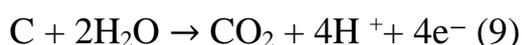
Особый интерес представляют наноструктурные композиционные носители SnO_x/C , перспективные для использования в различных областях электрохимической энергетики, включая и электрокатализ [82, 142]. Наноконпозиты такого рода могут быть эффективными носителями для платиносодержащих катализаторов РВК. Было обнаружено, что SnO_2 может повышать электрокаталитическую активность нанесенной Pt в РВК благодаря взаимодействию наночастиц Pt- SnO_2 [143]. Например, в работах Parrondo сообщается, что каталитическая активность в РВК была улучшена путем добавления SnO_x к Pt/C; и катализатор с 7 мас. % SnO в Pt/ SnO_2 /C материале показал наибольшую электрохимическую активность в РВК [144]. Показано, что SnO_2 подавляет образование частиц оксида Pt и повышает стабильность нанесенной платины [145, 146]. Однако, высокое электрическое сопротивление и относительно низкая стабильность препятствуют широкому применению необработанного SnO_2 [147].

Различные виды частиц и пленок SnO_2 могут быть приготовлены с использованием пиролиза [148, 149], лазерной абляции [150, 151], золь-гель синтеза [152] и гомогенных методов осаждения [153, 154]. Помимо неплохой активности содержащих их катализаторов в РВК, также отмечаются высокие характеристики в реакциях окисления метанола РОМ и этанола РОЭ. Этот факт связан с тем, что для прямых метанольных топливных элементов в кислой среде выделяют две замедленные стадии: 1) адсорбция молекул метанола с последующим окислением до CO или HCOO^- ; и 2) окисление промежуточных соединений CO и HCOO^- до CO_2 [155]. Адсорбированные промежуточные продукты в свою очередь могут занимать активные центры и отравлять катализатор. Применение гибридных носителей для повышения активности платиносодержащих катализаторов в прямых метанольных топливных элементах привлекло значительное внимание из-за отличной электропроводности углерода, а также превосходной электрокаталитической стабильности оксидных материалов. С учетом вышеизложенного системы

Pt/MeO_x/C весьма перспективны для использования в прямых метанольных и этанольных топливных элементах.

1.4.2 Стабильность платиносодержащих катализаторов на оксидных и композиционных носителях

Высокая надежность и длительный срок использования являются необходимыми характеристиками для любого источника питания. Значительные усилия исследователей посвящены пониманию режимов работы ТЭ, а также причин и механизмов деградации катализаторов [156-158]. Исследования механизмов деградации катализаторов необходимы для их успешной коммерциализации и широкого использования ТЭ. Понимание механизма разрушения электрокатализатора, связанного с увеличением потенциала электрода, имеет решающее значение для дальнейшего снижения загрузки платины и работы элемента при более высоком напряжении. Как было сказано ранее, углеродные материалы обладают идеальной электрической и теплопроводностью, они широко используются в качестве носителя, однако углерод может окисляться при высокой температуре, высокой концентрации кислорода или в условиях работы при высоком потенциале [156]:



Углеродная коррозия может вызвать снижение величины ЭХАП катализатора из-за агломерации частиц Pt. Агломерация происходит за счет окисления углеродного носителя, находящегося в контакте с частицами платины, что приводит либо к отрыву наночастиц или к их миграции по поверхности носителя с последующей агрегацией с другими наночастицами платины [156]. Известно, что размер нанесенных наночастиц Pt постепенно увеличивается в течение длительной работы, что приводит к снижению ЭХАП и, как следствие, необратимой потере производительности [157].

Worup et al. [158] исследовали деградацию мембранно-электронном блоке при динамических циклах нагрузки и обнаружили, что рост частиц Pt на катоде был больше, чем в стресс-тесте в трех-электродной ячейке. Предполагаемые механизмы деградации Pt/C катализаторов в основном включают: укрупнение и растворение частиц Pt, коррозию углерода, разделение НЧ Pt и ионных полимеров, и отравление поверхности Pt [159, 160]. В условиях частых пусков и остановок углеродная коррозия происходит особенно сильно, что ослабляет связь частиц Pt с носителем, поэтому частицы Pt могут легко коагулироваться в более крупные агрегаты, а также растворяться и пересаживаться в мембране, повышая ее сопротивление. Установлено, что растворенные ионы Pt^{2+} мигрировали в иономерной фазе полимерной мембраны вызывая загрязнение. Кроме того, ионы Pt в иономерной фазе могут восстанавливаться водородом, в металлическую Pt и осажаться на поверхности или внутри катодной мембраны. Пересаживание платины в мембране увеличивает импеданс, что приводит к ухудшению характеристик топливного элемента [161]. Свободные наночастицы Pt могут мигрировать и осажаться на соседних наночастицах, что приводит к увеличению их среднего размера. Этот механизм известен как созревание Освальда [162, 163].

Одним из многообещающих вариантов повышения стабильности катализатора является использование как би- и триметаллических систем, а также носителей на основе оксидов металлов (MO_x), как уже отмечалось ранее в разделах 1.3.3 и 1.4.1. Например в работе [164] изменениями морфологии и состава электрокатализаторов рассматривалось в зависимости от диапазона циклирования. Так циклирование в диапазоне потенциалов 0,1–0,9 В в течение 15 часов характеризовалось меньшей степенью деградации катализаторов по сравнению с циклированием в диапазоне потенциалов 0.6 – 0.9 В. В исследовании [165] показан различный механизм процессов деградации катодных электрокатализаторов Pt/C и Pt_3Co/C при циклировании в диапазоне

потенциалов от 0.4 до 1.0 В и от 1.0 до 0.4 В, и продемонстрировано снижение констант скорости окислительно-восстановительных реакций по мере увеличения числа циклов.

Весьма перспективным направлением является получение наночастиц Pt, нанесенных на MO_x . Благодаря взаимодействию с оксидным носителем они могут изменять поверхностную реакционную способность и долговременную стабильность [166-169]. Однако, чтобы представлять собой альтернативу углеродным материалам, как уже отмечалось ранее в разделе 1.4.1, носители MO_x должны отвечать целому ряду требований: быть химически инертными, обладать достаточной электронной проводимостью, развитой площадью поверхности, чтобы обеспечить оптимальное диспергирование наночастиц Pt. В этой связи растет интерес к диоксиду олова, поскольку электрокатализаторы Pt/ SnO_2 продемонстрировали улучшенную стабильность в рабочих условиях ТЭ по сравнению со стандартным Pt/C электрокатализатором [169-171]. Согласно Takabatake и др. [172], величина ЭХАП наночастиц Pt, нанесенных на нелегированный оксид олова, почти не изменяется после 60000 циклов в диапазоне потенциалов между $1.0 < E < 1.5\text{В}$ при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ в 0,1 М HClO_4 , тогда как для Pt/ WO_3 и Pt/ MoO_3 наблюдается уменьшение ЭХАП на 60% в тех же условиях. Поскольку SnO_2 является полупроводником n-типа с дефицитом кислорода, легирующие примеси используются для увеличения числа электронов в зоне проводимости. Электронная проводимость материалов SnO_2 , допированных пятивалентными частицами, такими как Ta, Nb или Sb, в ряде случаев была намного выше (до 100 раз), чем у нелегированного SnO_2 [169-171].

В ряде исследований для улучшения характеристик катализатора, нанесенного на оксидный носитель, в систему вводят углерод или углеродные нанотрубки. Таким образом были получены композитные SnO_2/C и Pt- SnO_2/CN_x материалы. Подобные материалы описаны в работах [82, 142, 173, 174].

1.4.3 Толерантность платиносодержащих катализаторов к отравлению СО

Помимо описанных в этой главе механизмов деградации, существует еще один крайне важный фактор, характерный для некоторых способов получения водорода – примесь СО. Он попадает вместе с топливным потоком в анод ТЭ, вызывая инактивацию каталитических центров [161]. Производительность топливного элемента снижается в несколько раз в зависимости от концентрации СО в водородном топливе из-за его сильной хемосорбции на платиновых активных центрах [175].

Существует два основных метода противодействия проблеме отравления катализатора молекулами СО: дополнительная очистка топлива и повышение устойчивости анодного катализатора к СО. Концентрация СО может быть снижена ниже 100 мкл/л обычными методами обработки, а дальнейшая очистка возможна за счет сложной очистки газа, требующей значительных затрат. Топливный элемент должен выдерживать концентрацию СО около 100 мкл/л в потоке водородного топлива [176]. В качестве второго варианта некоторые исследования разрабатывают анодные катализаторы для топливных элементов с повышенной устойчивостью к СО, что могло бы снизить потребность в очистке H_2 . Более высокая устойчивость к СО может быть достигнута за счет уменьшения адсорбции и облегчения окисления СО на поверхности катализатора. Одним из решений для смягчения отравляющего воздействия СО является использование легированных катализаторов, которые демонстрируют повышенную устойчивость к СО. Би- или триметаллические катализаторы на основе платины получают добавлением одного или двух металлических компонентов, как это было описано в главах 1.3.3 и 1.3.4. В обзорной статье [176] перечислены многие би- и триметаллические катализаторы с повышенной устойчивостью к СО, а также описаны параметры устойчивости к СО и каталитическая активность этих катализаторов. Считается, что толерантность к СО улучшают два типа эффектов. Первый -

бифункциональный механизм, обусловленный наличием близкорасположенных адсорбированных на платине групп СО и адсорбированных на рутении гидроксильных групп, что способствует более легкому окислительному удалению СО. Второй фактор – это лигандные эффекты. В этом случае легирование платины атомами переходного металла модифицирует электронную структуру Pt, ослабляя связь Pt-CO, и, тем самым, позволяя более легко удалить СО [177].

Основываясь на вышеизложенном, можно уверенно утверждать, что ТЭ могут быть одним из перспективных устройств, способных решить проблему отказа от использования углеводородного топлива. Как было показано, одним из наиболее важных компонентов любого ТЭ является катодный катализатор, который значительно влияет на стоимость и эффективность готового устройства. На данный момент существует множество различных методов получения как платиновых, так и би-, и триметаллических структур. Однако большинство методов получения таких катализаторов относятся к лабораторным методам синтеза и их масштабирование серьезно затруднено. Исследователями продолжается поиск и разработка катализаторов, с высокой ЭХАП, повышенной активностью в РВК, а также характеризующихся высокой долговечностью.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы

Для синтеза использовали следующие реактивы: вода бидистиллированная, вода деионизированная, гексагидрат платинохлористоводородной кислоты $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия, массовая доля платины 37.6%), кобальт (II) сульфат 7-водный, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), этиленгликоль (х.ч.), этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (х.ч.), формальдегид HC(O)H (х.ч.), муравьиная кислота HCOOH (х.ч.), гидроксид натрия NaOH (х.ч.), боргидрид натрия NaBH_4 (х.ч.), изопропиловый спирт (ос.ч.), хлорид натрия NaCl (ч.д.а.), углеродная сажа Vulcan XC72 (Cabot Corporation, США; удельная площадь поверхности $270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

В работе использовали следующие газы: аргон (99,998%), монооксид углерода (получали разложением муравьиной кислоты (х.ч.) в горячей концентрированной серной кислоте (х.ч.)), кислород (получали с помощью кислородного концентратора «АРМЕД 7F-3L»). Диспергирование реакционной смеси проводили при помощи ультразвукового диспергатора, Cole-Parmer (Sonics Material) 750 Вт. Постоянное равномерное перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза обеспечивали использованием магнитной мешалки ИКА RT 5, с контролем вращения, температуры и магнитными якорями соответствующего размера. Перемешивание реакционной смеси, в процессе электроосаждения, обеспечивали использованием магнитной мешалки ES-6120.

Электрохимические измерения проводили в кислых средах, для приготовления которых использовали концентрированную хлорную кислоту (ос.ч.) и, при необходимости, метанол (ос.ч.). Рабочий электрод - вращающийся дисковый электрод (Pine Research Instrumentations) с диаметром стеклоуглеродного диска – 5 мм. Для приготовления суспензии каталитических чернил всех образцов использовали 5% раствор Nafion® (DuPont) и изопропанол (ос.ч.). Гомогенизацию чернил проводили в

ультразвуковой ванне «Сапфир». Для сравнения полученных материалов с коммерческими аналогами использовали Pt/C электрокатализатор и коммерческий аналог - HiSPEC 3000 (Johnson Matthey, 20% Pt) и HiSPEC 4000 (Johnson Matthey, 40% Pt). Для сравнения полученных материалов с коммерческими аналогами в реакциях ПОЭ и POM PtRu/C катализатор (40% Pt и 20% Ru).

2.2 Методика электроосаждения SnO₂, CoO и SnNi на углеродную подложку

Для проведения электроосаждения SnO₂ двухэлектродную ячейку заполняли углеродной суспензией. Суспензию получали путем совместного диспергирования 0.5 г углеродной сажи Vulcan XC72 в электролите оловянирования следующего состава: SnSO₄ (х.ч.), – 0.125, 0.25 и 0.5; H₂SO₄ – 0.1 моль/л. Диспергирование проводили в течение 2 минут в ультразвуковом гомогенизаторе Sonics. В ячейку, заполненную суспензией, погружали электроды: катод - медное кольцо с рабочей поверхностью 1.5 см², анод - графитовый стержень, а также якорь магнитной мешалки. После чего пропускали постоянный ток через ячейку и осуществляли постоянное перемешивание суспензии. За счет электропроводности частиц углерода, их соприкосновение с поверхностью катода, позволяет им самим выступать в роли микрокатодов за счет чего на их поверхности происходит осаждение наноразмерных частиц олова. За время электролиза, вследствие постоянного перемешивания, происходят как повторные соприкосновения, так и соприкосновение все новых частиц с поверхностью электрода. Таким образом достигается постоянное обновление микрочастиц углерода в прикатодной области. Равномерное распределение электроосажденных частиц олова по поверхности углеродного носителя вызывается описанным ранее эффектом. После окончания электролиза суспензию фильтровали на воронке Бюхнера, осадок трехкратно промывали бидистиллированной водой

и сушили при температуре 80 °С в течение суток. Окисление металлических частиц до оксида протекает как при осаждении, так и при высушивании образцов.

Электроосаждение CoO и SnNi/C проведено по описанной выше методике. В случае осаждения оксида кобальта использовался электролит следующего состава: CoSO₄ – 80 (г/л); NiSO₄ – 40 (г/л); H₃BO₃ – 40 (г/л); CuSO₄ – 1 (г/л).

Для проведения электроосаждения SnNi/C использовали электролит, применяемый для получения сплава SnNi на стационарном электроде и имеющий состав: SnCl₂×2H₂O – 50 (г/л), NiCl₂×6H₂O – 250 (г/л), NH₄F – 60 (г/л) [178].

2.3 Методики нанесения наночастиц Pt на композитные носители

2.3.1 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя формальдегида

Осаждение платины производили методом жидкофазного синтеза, где в качестве восстановителя используется формальдегид, а прекурсором платины является H₂[PtCl₆]×6H₂O. Формальдегид вводят в суспензию, содержащую частицы углерода или композиционного носителя и H₂[PtCl₆]×6H₂O. Количество прекурсоров рассчитывали из расчета 20%-го содержания платины в Pt/(Me_xO_y/C). Синтез проводили на основе навески носителя, полученного путем электроосаждения, для этого навеску массой 0.10 – 0.30 г погружали в 20 мл этиленгликоля, после чего добавляли необходимое количество H₂[PtCl₆]×6H₂O. Полученный раствор диспергировали в ультразвуковом гомогенизаторе Cole-Parmer, затем последовательно вводили в реакционную смесь 0.5 мл 37% HC(O)H и 1М раствор NaOH в смеси вода-этиленгликоль (1:1) до достижения pH 11. После выдерживания при 90 °С в течение двух часов и самопроизвольного охлаждения перемешиваемой суспензии к ней добавляли 20 мл седиментационного агента, в качестве которого использовали 1 М раствор

NaCl. Через 30 минут проводили фильтрование смеси на воронке Бюхнера, 5 – 6 раз последовательно промывали продукт бидистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили 48 часов в эксикаторе над осушителем (P_2O_5).

2.3.2 Синтез материалов с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората натрия

Осаждение платины производили методом жидкофазного синтеза, где в качестве восстановителя используется тетрагидридоборат натрия (боргидрид натрия), а прекурсором платины является $H_2[PtCl_6] \times 6H_2O$. На начальном этапе смешивали 60 мл этиленгликоля и 60 мл бидистиллированной воды после чего в полученную смесь вносили навеску 0.10 – 0.30 г композитного носителя. Данную суспензию гомогенизировали в течение 2 минут в ультразвуковом гомогенизаторе Cole-Parmer. На следующем этапе в данную суспензию вводили необходимое количество $H_2[PtCl_6] \times 6H_2O$ и капельным методом добавляли трехкратный избыток раствора $NaBH_4$. Далее реакционную смесь выдерживали при постоянном перемешивании в течение 30 минут. По истечении данного времени и охлаждения, смесь отфильтровывали на воронке Бюхнера с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом затем сушили 48 часов в эксикаторе над осушителем (P_2O_5).

2.4 Методики определения химического состава полученных катализаторов

2.4.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии

Содержание металла в образцах определяли гравиметрическим методом анализа. Для определения содержания металла в каждом образце для уменьшения погрешности осуществляли три параллельных измерения. Фарфоровые тигли нагревали в сушильном шкафу в течение суток, во избежание их растрескивания при прокаливании. Высушенные тигли помещали в разогретую до 800 °С муфельную печь и выдерживали в течение

30 минут после чего тигли помещали в эксикатор для остывания. После остывания тиглей до комнатной температуры, фиксировали их вес с помощью аналитических весов и помещали в них около 0.02 г образца. Вещество с тиглем помещали в разогретую до 800 °С муфельную печь на 40 минут, затем тигли помещали в эксикатор для остывания до комнатной температуры, после чего повторно взвешивали и определяли содержание металла в образце в процентном соотношении по формуле:

$$w(\text{Me}_x\text{O}_y) = \frac{m \text{ сухого остатка}}{m \text{ образца}} \times 100\% \quad (2.1)$$

Кобальт при нагревании в муфельной печи образует оксид Co_3O_4 , поэтому результаты гравиметрии пересчитывали на чистый металл по формуле:

$$w(\text{Co}) = \frac{m(\text{Co}_3\text{O}_4) \times M(\text{Co})}{m(\text{Co}_3\text{O}_4) \times M(\text{Co}_3\text{O}_4) + m(\text{C}) \times M(\text{Co}_3\text{O}_4)} \quad (2.2)$$

Расчеты для SnO_2/C и на SnNi/C проводили также с учетом образования оксидов. Методика проведения гравиметрии для определения массовой доли платины была аналогична описанной ранее, за исключением учета массовой доли металлов, нанесённых на углеродный носитель.

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 5%.

2.4.2 Определение соотношения металлов в образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа

Для определения мольного соотношения металлов в полученных катализаторах использовали рентгенофлуоресцентный анализ на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения. РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Время экспозиции образцов – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ).

2.5 Методики изучения микроструктурных характеристик материалов

2.5.1 Рентгенографическое исследование

Определение состава катализаторов производили методом рентгенофазового анализа. Анализ образцов проводился на дифрактометре ARLX'TRA. Измерения проводили в диапазоне углов 2θ $10 - 55^\circ$, в случае необходимости уточнения состава в широком диапазоне углов 2θ $10 - 90^\circ$. Подготовку образцов перед измерением осуществляли путём измельчения в ступке, затем порошкообразный образец помещали и прессовали в кювете дифрактометра, после чего осуществляли съемку с шагом сканирования 0.02° или 0.08° , который выбирался в зависимости от задачи. Параметры прибора при проведении анализа были: 40кВ, 30мА, в зависимости от задачи скорость съемки варьировали в диапазоне от 2 – 8 (фазовый анализ) до 0.5 (прецизионные измерения) градусов в минуту. Пример полученных дифрактограмм представлен на рисунке 2.1, на которых выделены и промаркированы пики. Интерпретацию полученных дифрактограмм проводили на основе базы данных Crystallography open database (COD) [179].

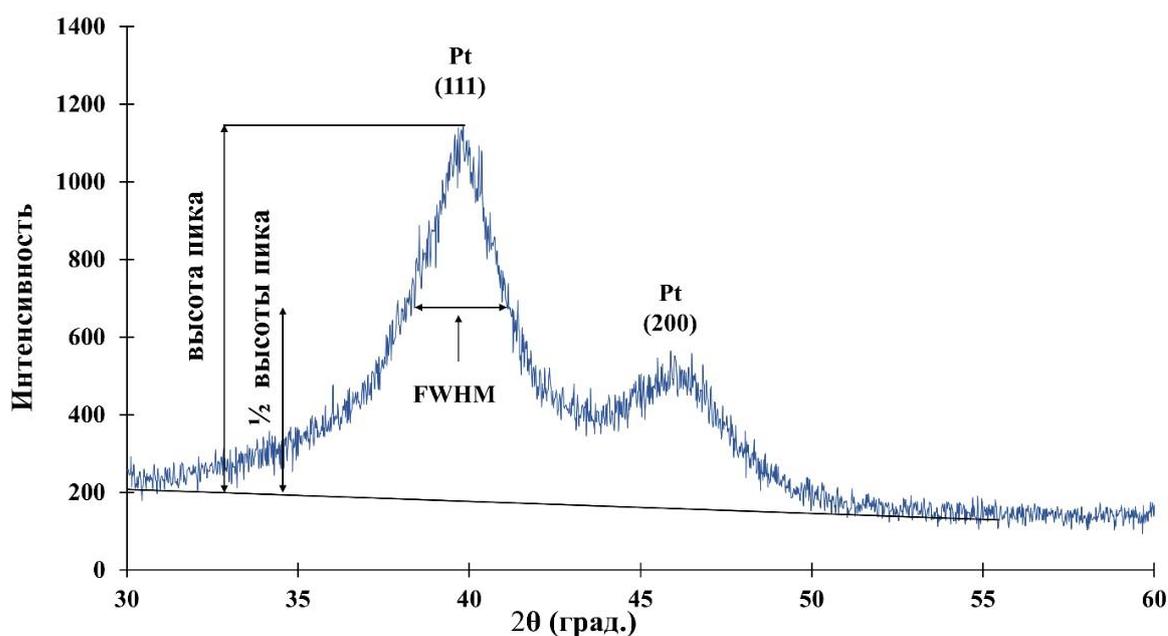


Рисунок 2.1 – Типичный вид дифрактограмм и определение среднего размера наночастиц с помощью уравнения Шеррера

Средний размеров кристаллитов определили, используя формулу Шеррера (уравнение 2.3) [180]. В формулу подставляли значение ширины пика на половине его максимальной высоты, соответствующего конкретной фазе, как это показано на Рисунке 2.1.

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM\cos\theta} \quad (2.3)$$

где

λ – длина волны монохроматического излучения (в Å);

FWHM – ширина пика на половине высоты (в радианах);

D – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния; $\cos\theta$ – половина угла отражения;

$K = 0.89$ – постоянная Шеррера.

Погрешность данного метода расчета среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера составляет 3%.

2.5.2 Методика проведения электронно-микроскопических исследований

Для изучения морфологических особенностей SnO₂/C материалов использовали методику сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для проведения анализа использовали прибор FE-SEM Zeiss SUPRA 25.

Для изучения структурных характеристик PtCo/C катализаторов использовали просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Для проведения ПЭМ исследования использовали микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония) и FEI Tecnai G2 F20S-TWIN TMP с приставкой EDAX, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для подготовки образцов к проведению исследования, навеску катализатора массой - 0.5 мг помещали в 1 мл гептана. Полученную суспензию диспергировали и наносили равномерный слой суспензии на специальные сеточки. Анализ элементного состава проводили с помощью программного алгоритма eZAF (MThin), реализованного в ПО «EDAX TEAM», рассчитывали концентрации элементов с учетом интенсивности их пиков и сечения выхода вторичного

рентгеновского излучения для линий каждого элемента в каждой точке карты. Для получения гистограммы распределения частиц по размеру проводили оценку размера 400 частиц.

2.5.3 Методика проведения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

РФЭ (XPS) спектры были получены на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250 с использованием монохроматизированного рентгеновского излучения Al K α – линии с энергией 1486.6 эВ. Минимально разрешаемый интервал энергий, определенный по дублету Ag 3d 5/2,3/2, не превышал 0.6 эВ. Образцы в порошкообразном состоянии наносились на углеродную подложку, которая крепилась на стандартный держатель образцов спектрометра.

2.5.4 Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии

Исследование электрохимических характеристик проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Полученные материалы исследовали методом ЦВА при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ).

Для нанесения каталитического слоя на торец ВДЭ использовали каталитические чернила следующего состава: 0.006 грамм порошка катализатора, 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Механическое перемешивание чернил осуществляли при помощи магнитной мешалки и гомогенизировали в ультразвуковой ванне в течение 30 минут. Нанесение капли на поверхность стеклоуглеродного диска площадью 0.196 см² осуществляли на аналитических весах для фиксации точной массы капли. Аликвоту «чернил» объемом 6 мкл наносили с помощью микродозатора двумя каплями по 3 мкл с высушиванием слоев при вращении электрода со скоростью 700 оборотов в

минуту. Стандартизации рабочей поверхности катализатора проводили в трехэлектродной ячейке заполненной 0.1М раствором HClO_4 , насыщенной Ar. Насыщение аргонем проводили в течение 30 минут. Поверхность каталитического слоя стандартизировали путем регистрации 100 циклов в диапазоне потенциалов от 0.03 до 1.26 В со скоростью развертки 200 мВ/с. После чего регистрировали 2 цикла ЦВА в аналогичном диапазоне потенциалов, но при скорости развертки 20 мВ/с.

Электрохимически активную площадь поверхности ЭХАП рассчитывали по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода (рисунок 2.2).

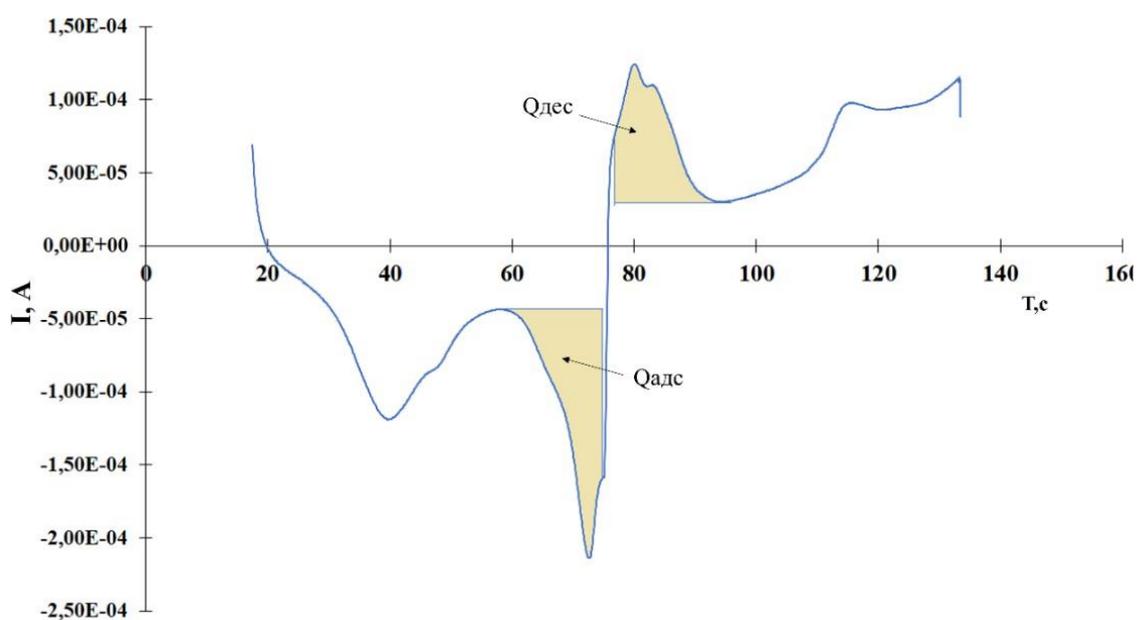


Рисунок 2.2 – Циклическая вольтамперограмма, в координатах ток-время. Площадь заштрихованных участков – $Q_{\text{адс}}$ и $Q_{\text{дес}}$ равна количеству электричества, затрачиваемому, соответственно, на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода

Обработку исходных данных проводили при помощи программного обеспечения VersaStudio. Расчет количества электричества проводили интегрированием соответствующей области на кривой в координатах «ток – время» с учетом фонового тока, пошедшего на заряд/разряд двойного электрического слоя. Расчет ЭХАП проводили по формуле (2.4):

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q}{m \times 210}, \text{ см}^2/\text{г(Pt)} \quad (2.4)$$

где

Q – среднее значение (полусумма) количеств электричества (мкКл), затраченных на адсорбцию и десорбцию водорода;

m – масса платины на электроде (г);

210 (мкКл/см²) – количество электричества, необходимое для электрохимической адсорбции или десорбции монослоя атомарного водорода с 1 см² поверхности платины.

Также проводили определение электрохимически активной площади поверхности по окислению адсорбированного монослоя СО. Для этого трехэлектродную ячейку заполненную 0.1М раствором HClO₄ продували СО, при этом выдерживая электрод в потенциостатическом режиме при 0.1 В в течение 20 минут. СО получали разложением HCOOH в концентрированной H₂SO₄ при повышенной температуре. После продувки СО, через раствор электролита продували Ar в течении 40 минут, но прежнему выдерживая потенциал 0.1 В, после чего проводили измерения в интервале потенциалов от 0.1 до 1.27 В, а затем регистрировали 2 ЦВА в диапазоне от 1.27 до 0.04 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Расчет электрохимически активной площади поверхности платины (ЭХАП_{СО}) вели согласно формуле (2.5):

$$\text{ЭХАП}_{\text{СО}} = \frac{Q_{\text{СО}}}{420 \times m(\text{Pt}) \times 1000} \quad (2.5)$$

Где:

ЭХАП_{СО} – площадь активной поверхности платины (м²/г(Pt)),

$Q_{\text{СО}}$ – количество электричества, затраченное на окисление монослоя хемосорбированного СО (мкКл),

420 - заряд, необходимый для окисления монослоя СО на 1 см² поверхности платины (мкКл/см²),

$m(\text{Pt})$ - загрузка платины на электроде (г).

Величину количества электричества, пошедшего на окисление монослоя СО, определяли при регистрации циклических вольтамперограмм, как площадь под пиком окисления СО на первом участке ЦВА.

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

Следующим этапом после определения ЭХАП было исследование образцов в реакции электровосстановления кислорода (РВК). Для учета фоновых токов проводили вычитание из линейных вольтамперограмм, полученных в атмосфере O_2 , кривой, полученной в атмосфере аргона при скорости вращения электрода 1600 об/мин $I = I_{O_2} - I_{Ar}$. Условия проведения экспериментов были аналогичны описанным в предыдущей методике определения ЭХАП. После фиксации аргоновой кривой через ячейку пропускали O_2 в течение 50 минут при вращении ВДЭ со скоростью 400 оборотов в минуту (при атмосферном давлении). Серию вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала регистрировали в направлении от 0.02 В до 1.2 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с и скоростях вращения дискового электрода: 400, 600, 1000, 1600 и 2400 оборотов в минуту. В качестве электродов сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, исходя из этого потенциалы пересчитывали на шкалу обратимого водородного электрода. Также при обработке данных учитывали омическую составляющую электролита ($R = 26 \text{ Ом}$).

2.5.6 Оценка стабильности электрокатализаторов в процессе длительного стресс-теста

Оценку стабильности катализаторов проводили методом циклирования в диапазоне 0.6 – 1.4В со скоростью развертки 100 мВ/с в течение 2000 циклов. Условия измерений были аналогичны описанным в главе 2.6.4. После 2000 циклов производили съемку циклических вольтамперограмм (при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, диапазон потенциалов от 0.03 до 1.26 В).

После чего производили расчет ЭХАП методом, описанным в главе 2.6.4. Стабильность оценивали по изменению соотношения $\text{ЭХАП}_j/\text{ЭХАП}_0$, где j – число проведенных циклов стресс-теста. Погрешность при расчете относительной стабильности (степени деградации) в ходе стресс-теста составляет 7%.

2.5.7 Оценка каталитической активности в реакциях электроокисления спиртов

Характеристики катализаторов в реакции окисления метанола (РОМ) и этанола (РОЭ) измеряли в условиях аналогичных описанным в главе 2.6.4. В 0.1 М раствора HClO_4 вводили рассчитанное количество спирта, таким образом, чтобы концентрация метанола в ячейке составляла 0.5М а в случае этанола - 1М. После добавления спирта фиксировали циклические вольтамперограммы в диапазоне потенциалов от 0.027 до 1.26 В и скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Активность в реакциях окисления спиртов оценивали по значениям потенциала начала окисления, максимального тока и количества электричества, затраченного на окисление метанола при прямом ходе ЦВА. После фиксации ЦВА катализаторы изучали в режиме потенциостатической хроноамперометрии при потенциале ($E = 0.65$ В) в течение 30 минут. По результатам хроноамперометрии определяли устойчивость катализаторов к отравлению продуктами электроокисления спиртов.

3 СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И ПЛАТИНОСОДЕОЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

3.1 Разработка и оптимизация условий электроосаждения для синтеза композиционных носителей SnO_2/C и SnNi/C , и характеристики катализаторов на их основе

Как отмечалось в главе 1.3.2 метод электроосаждения на углеродный носитель, находящийся в суспензии, был успешно опробован для таких металлов как олово и платина [82-85]. Однако данная методика находится на стадии разработки и оптимизации. Имеется необходимость дальнейшего подбора режимов осаждения, изучения возможности использования различных d-металлов и применения ПАВ для контроля морфологии электролитического осадка. Мы полагаем, что композит SnO_2/C , полученный электролитическим нанесением олова с последующим самопроизвольным окислением металлических наночастиц, может оказаться перспективным носителем для платины, при условии формирования оксида в виде наноразмерных частиц, прочно и равномерно закрепленных на поверхности диспергированного углерода.

Введение в раствор электролита органических соединений, способных модифицировать поверхность растущего осадка - известный способ влияния на микроструктуру электролитического осадка. Одной из перспективных добавок, влияющих на структуру поверхности осаждаемого металла, является ϵ -капролактam (КЛ). Ранее было показано, что КЛ не только изменяет кинетику процесса электроосаждения таких металлов, как: кадмий [181], никель [182] и медь [183], но и улучшает морфологию поверхностного слоя, определяя микроструктуру и свойства формирующихся покрытий. Исходя из этого, на начальном этапе исследования было изучено влияние ϵ -капролактама на свойства осадков олова на стационарном электроде при различных плотностях тока в широкой области концентраций добавки для выявления оптимальных составов электролита. Было показано, что добавка КЛ в диапазоне

концентраций от 0.01 до 0.1 моль/л позволяет получить мелкокристаллические осадки с более равномерной структурой [183].

Дисперсные SnO₂/C системы были получены путём электроосаждения олова на диспергированный углеродный носитель из сульфатных растворов. Режимы электроосаждения (величина тока и время процесса) выбраны таким образом, чтобы количество электричества, проходящее через систему, было одинаковым и составляло 33.6 Кл (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Зависимость массовой доли осаждённого олова в SnO₂/C от концентрации сульфата олова и условий проведения синтеза

Концентрация SnSO ₄ , моль/л	Название образца	I, А	τ, мин	ω(Sn), %
0.125	SC-1	1.6	21	28.0±2.5
	SC-2	6	5.6	22.8±3.0
	SC-3	9	3.7	16.0±1.5
0.25	SC-4	1.6	21	25.5±3.5
	SC-5	6	5.6	35.0±3.5
	SC-6	9	3.7	12.9±1.5
0.25 + 0.05 КЛ	КлSC-1	1.6	21	37.0±3.5
	КлSC-2	6	5.6	26.5±2.5
	КлSC-3	9	3.7	30.0±3.0
0.5	SC-7	1.6	21	18.7±2.0
	SC-8	6	5.6	28.5±2.5
	SC-9	9	3.7	9.8±1.0

Пониженная термодинамическая стабильность наноразмерных частиц металла обуславливала превращение Sn/C в SnO₂/C вследствие

взаимодействия с растворенным кислородом в процессе синтеза и с кислородом воздуха в процессе фильтрования, и сушки материалов. Составы SnO_2/C материалов, полученных при различных условиях электролиза, приведены в таблица 3.2. Варьирование концентрации сульфата олова (II) и токового режима показало, что увеличение концентрации соли не приводит к соответствующему росту содержания SnO_2 в полученном материале. Наоборот, при двух величинах тока — 1.6 и 9 А, отмечено снижение содержания диоксида олова в SnO_2/C с ростом концентрации сульфата олова в электролите (таблица 3.1).

Неоднозначность полученных результатов объясняется сложными условиями проведения синтеза, сопровождающегося газовыделением и разогревом раствора, особенно при высоких значениях тока. Различный вклад побочных электрохимических реакций, главным образом реакции выделения водорода, не позволил выявить общие закономерности влияния концентрации соли осаждаемого металла на процесс электроосаждения.

Несмотря на экспериментальные сложности при проведении синтеза, воспроизводимость результатов оказалась достаточно высокой: при одном и том же режиме электролиза различия в массовой доле осажденного олова не превышали 5% (таблица 3.1).

СЭМ изображения материалов, полученные в режиме отраженных высокоэнергетических (рисунок 3.1 а,б) и вторичных низкоэнергетических электронов (рисунок 3.1 в,г), показывают, что, наряду с мелкими частицами диоксида олова, наблюдается образование крупных агрегатов с развитой поверхностью, что характерно для электролитических осадков олова. Фотографии в режиме Z-контраста (рисунок 3.1 в,г), позволяющие различать частицы по массе составляющих элементов, подтверждают, что более светлые включения содержат соединения олова (выделенные фрагменты). При увеличении масштаба на крупных частицах диоксида олова (рисунок 3.1

в) можно различить более мелкие образования, размер которых составляет около 7 нм.

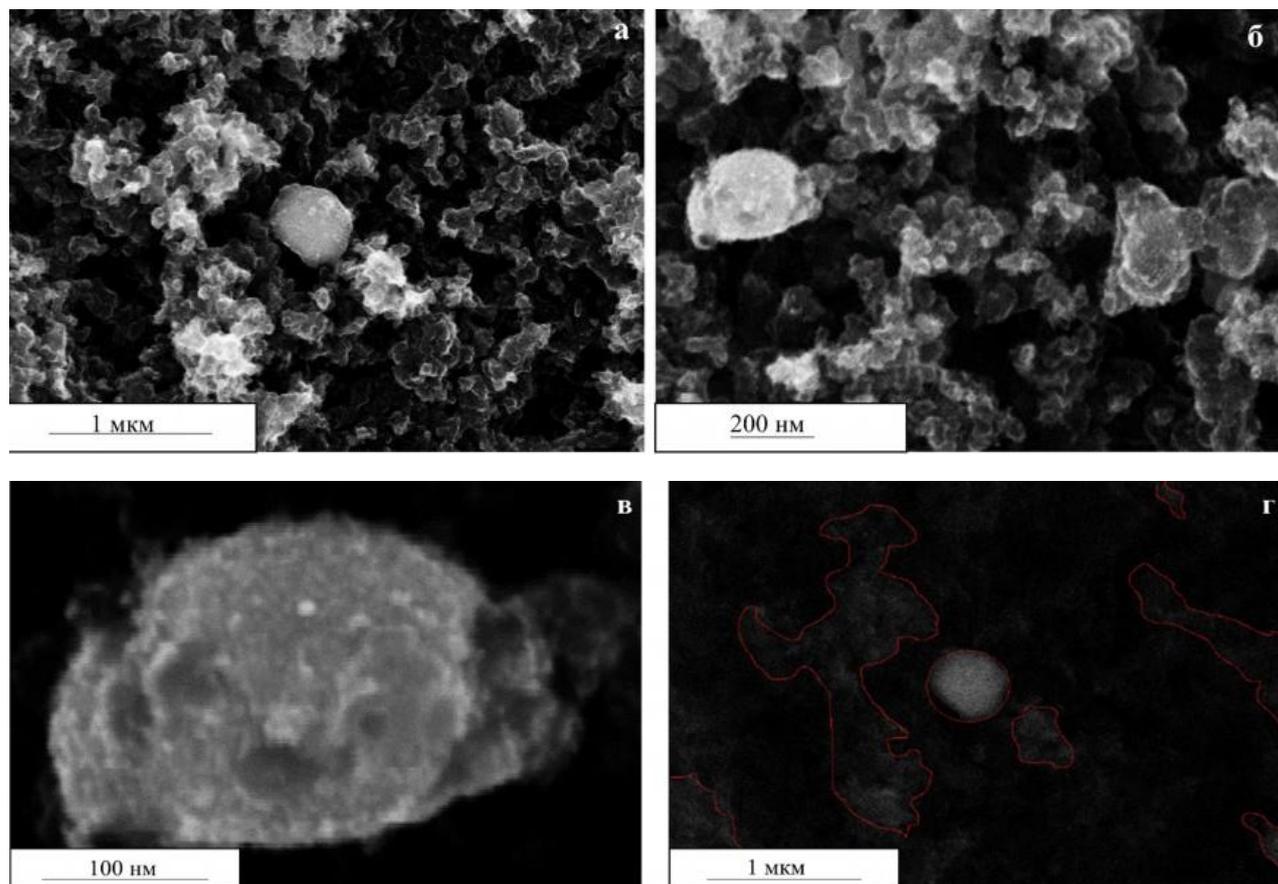


Рисунок 3.1 – Фотографии поверхности образцов KSC-2 ($\omega(\text{Sn}) = 26.5\%$), полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме съемки отраженных (а,б) и вторичных электронов (в,г)

Для образцов, полученных в присутствии капролактама, при фильтровании приходилось прибегать к методике центрифугирования, так как частицы синтезированных катализаторов проходили сквозь фильтр «синяя лента». Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с образованием вокруг частиц углерода оболочки из ПАВ, которая препятствует их слипанию. Это может влиять на размер частиц осаждающегося Sn и SnO_2 . На дифрактограммах полученных материалов присутствуют пики, которые могут быть отнесены к фазам SnO_2 и Sn (рисунок 3.2). По данным РФА было установлено, что соотношение Sn к SnO_2 по массе, составило от 10 до 14. Данные дифрактограммы являются типичными для рассматриваемого типа

материалов. Важно отметить, что наблюдается зависимость размера кристаллитов SnO_2 от присутствия капролактама на стадии электроосаждения. Добавка капролактама приводит к снижению размера кристаллитов олова от 3.0 нм до 2.2 нм. В свою очередь, отражения на рентгенограмме, соответствующие фазе металлического олова, значительно уже и оценка среднего размера кристаллитов в данном случае не может быть проведена с достаточной точностью.

На основе данных полученных для SnO_2/C систем была предпринята попытка использования одновременного осаждения олова и никеля. Для получения биметаллических носителей использовали смешанный электролит, применяемый для осаждения сплава SnNi на стационарный электрод, как это описано в работе [178]. Состав используемого электролита: SnCl_2 , NiCl_2 – по 0.25 моль/л, NH_4F – 0.14 моль/л. Для осаждения SnNi были использованы такие же токовые режимы, как и для SnO_2/C : так при токе 1.6А был получен материал с массовой долей олова 32%, при токе 6А - 8.5%, а при токе 9А - 14% (таблица 3.2).

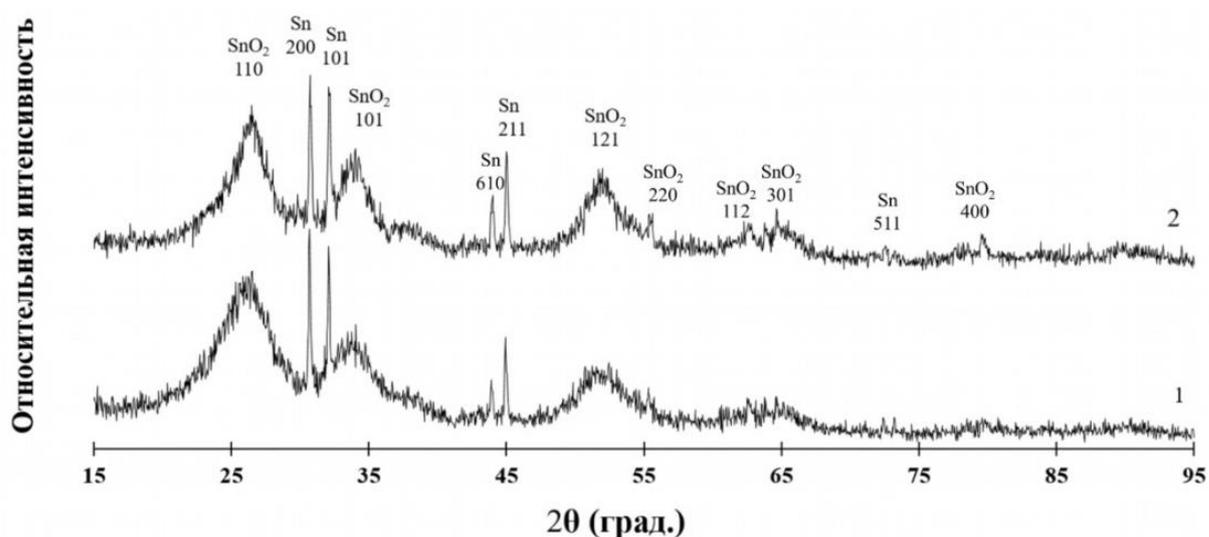


Рисунок 3.2 – Типичные рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 – КЛSC-2; 2 – SC-4

Данные, полученные методом рентгеновской дифракции, хорошо согласуются с результатами СЭМ, так как на фотографиях присутствуют

ярко выраженные светлые агрегаты, которые могут быть отнесены к крупным частицам Sn с размером больше нескольких сотен нанометров.

Таблица 3.2 Характеристики материалов, полученных электроосаждением Sn (SC) и одновременным электроосаждением Ni и Sn (NSC) на углеродный носитель Vulcan XC72

Обра- зец	Фазовый состав образцов по данным РФА	Массо- вая доля металлов, % масс.	Состав металличес- кой компоненты (РФЛА)	Средний размер кристаллитов Ni(SnOH) ₆ , нм	Средний размер кристал- литов SnO ₂ , нм
SC-3	SnO ₂ , Sn	16±1.5	Sn	-	2.7±0.2
SC-4	SnO ₂ , Sn	25.5±2.5	Sn	-	3.0±0.3
SC-5	SnO ₂ , Sn	35±3.5	Sn	-	1.8±0.2
NSC-1	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	14±1.5	Ni _{3.7} Sn	60±5	-
NSC-2	Ni(SnOH) ₆ , Ni, NiO	32±3.5	Ni _{4.7} Sn	150±5	-
KSC-2	SnO ₂ , Sn	26.5±2.5	Sn	-	1.7±0.2

На рентгеновских дифрактограммах композиционных материалов NSC, полученных из электролита, содержащего хлориды олова и никеля, присутствуют ярко выраженные пики, которые могут быть отнесены к фазам NiSn(OH)₆, NiO и Ni (рисунок 3.3, кривая 2). Дополнительные отражения на рентгенограмме, отмеченные (*) могут быть связаны с фазой NiSnO₃×xH₂O переменного состава. При этом на рентгенограмме материала NSC-2 отражений, соответствующих фазам Sn или SnO₂, не обнаружено.

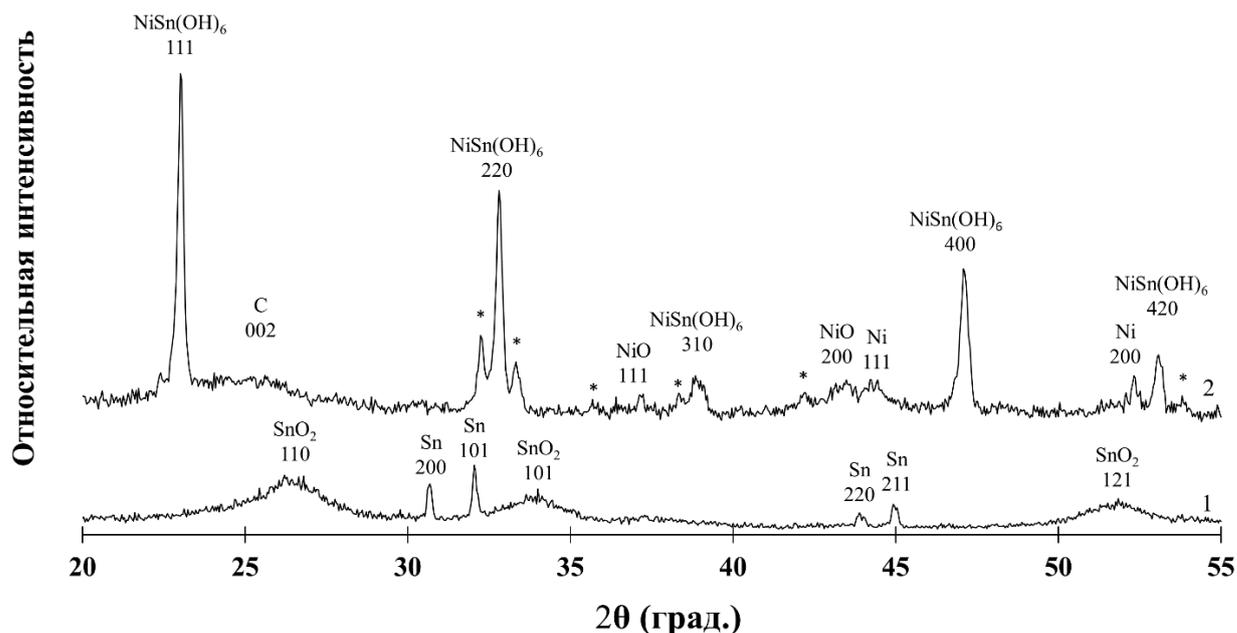


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 – SC-5 и 2 – NSC-2.

Для материала NSC-2 по ширине отражений на половине высоты (FWHM) был рассчитан средний размер кристаллитов фазы NiSn(OH)_6 , который составил примерно 150 нм (таблица 3.2). Для отражений, соответствующих фазам NiO и Ni, расчет среднего размера кристаллитов не проводили из-за их малой интенсивности. Методом РФА также были изучены продукты окисления, образовавшиеся после длительной выдержки образцов при 800 °С в атмосфере воздуха. На дифрактограммах остатка, полученного после прокаливания материала NSC-2 (рисунок 3.4), обнаружены отражения двух фаз - SnO_2 и NiO, что хорошо согласуется с данными о первоначальном составе этих материалов в состоянии «как получено».

Основываясь на данных РФЛА для материалов NSC, наблюдается увеличение содержания никелевой компоненты в составе материала при увеличении массовой доли металлической компоненты, нанесенной на углеродный носитель (таблица 3.2).

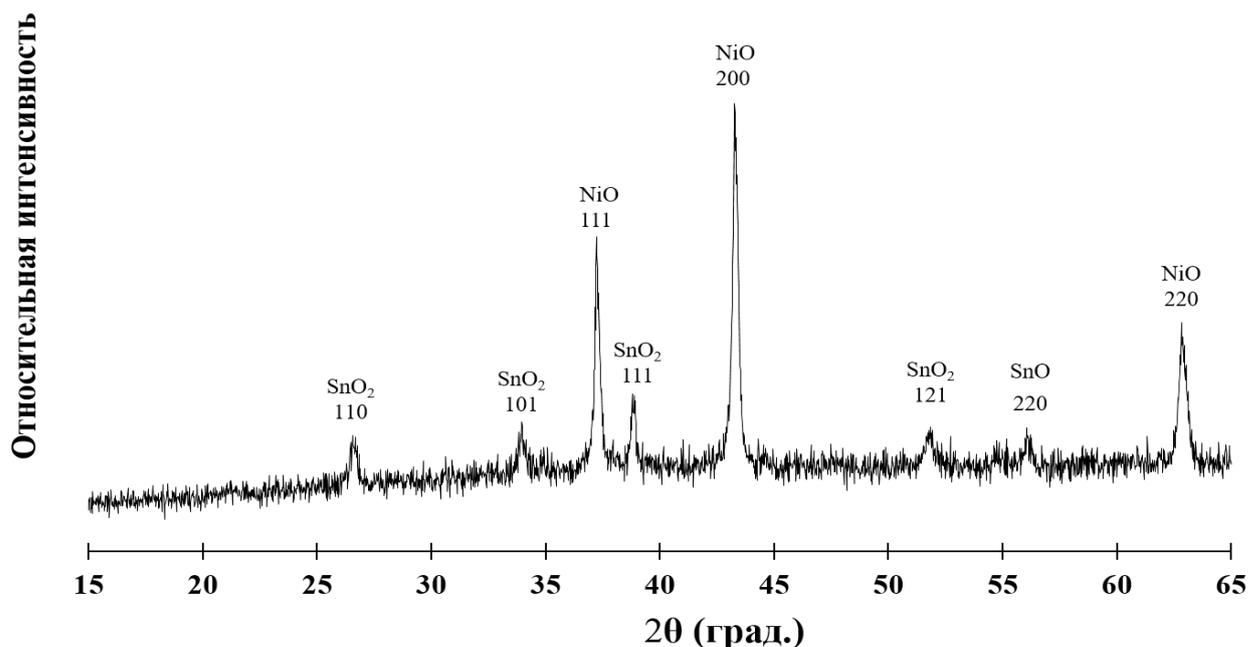


Рисунок 3.4 – Рентгеновская дифрактограмма остатка материала NSC-2 после проведения высокотемпературного окисления (таблица 3.2)

Таким образом, методика электроосаждения металлов на углерод, находящийся в суспензии, позволяет получить SnO_x/C композитные материалы как из сульфатных электролитов, так и из электролитов для нанесения сплава олово-никель. Введение добавки ϵ -капролактама в качестве ПАВ в исследованные электролитные системы приводит (по данным РФА) к уменьшению среднего размера кристаллитов диоксида олова от 1.7 до по 3.0.

3.2. Синтез и микроструктурные характеристики платиновых катализаторов, полученных на основе композитных носителей

Следующим этапом исследования стало нанесение платины на полученные композиционные носители. Для этого были выбраны материалы, полученные с добавкой капролактама и без добавок, которые при этом характеризуются близкими массовыми долями диоксида олова в материале. Как было установлено ранее, весьма удобным способом для получения $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ катализаторов является формальдегидный метод синтеза [48, 55]. Формальдегидным методом синтеза были получены $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ катализаторы на основе двух носителей SC-4 и КлSC-2, которые в дальнейшем будут

именоваться PSC-4 и РКлSC-2. Отметим, что несмотря на одинаковую расчетную массовую долю платины, ее фактическая загрузка в полученных материалах незначительно различается (таблица 3.3).

Таблица 3.3 Состав исследованных образцов Pt/(SnO₂/C) катализаторов

Образец	$\omega(\text{Sn}), \%$	$\omega(\text{Pt}), \%$		Средний размер кристаллитов Pt, нм	Средний размер кристаллитов SnO ₂ , нм
		Расчетная	Фактическая		
PSC-4	25.5	20	17	3.8±0.4	3.0±0.3
РКлSC-2	26.5	20	19	2.2±0.2	1.7±0.2

Для определения фазового состава полученных образцов и среднего размера кристаллитов разных фаз была использована рентгеновская дифрактометрия (рисунок 3.5) [178]. Обработка дифрактограмм с помощью уравнения Шеррера [179] позволила рассчитать размеры кристаллитов оксида олова (IV) и платины (таблица 3.3). Образцы содержат одинаковое количество оксида олова (IV) с кристаллитами близкого диаметра, но массовая доля платины в образце РКлSC-2 несколько больше, а размер кристаллитов платины меньше, чем в образце PSC-4 (таблица 3.3).

Сравнение рентгенограмм (рисунок 3.5) и расчеты по уравнению Шеррера для образцов, полученных в одинаковых условиях PSC-4 и РКлSC-2, показывают, что размер частиц SnO₂ в образце PSC-4 в полтора раза больше по сравнению с образцом РКлSC-2 (таблица 3.3). Данный факт подтверждает предположение о том, что добавление ϵ -капролактама при электроосаждении олова на углеродный носитель оптимизирует структуру частиц, уменьшая их размер.

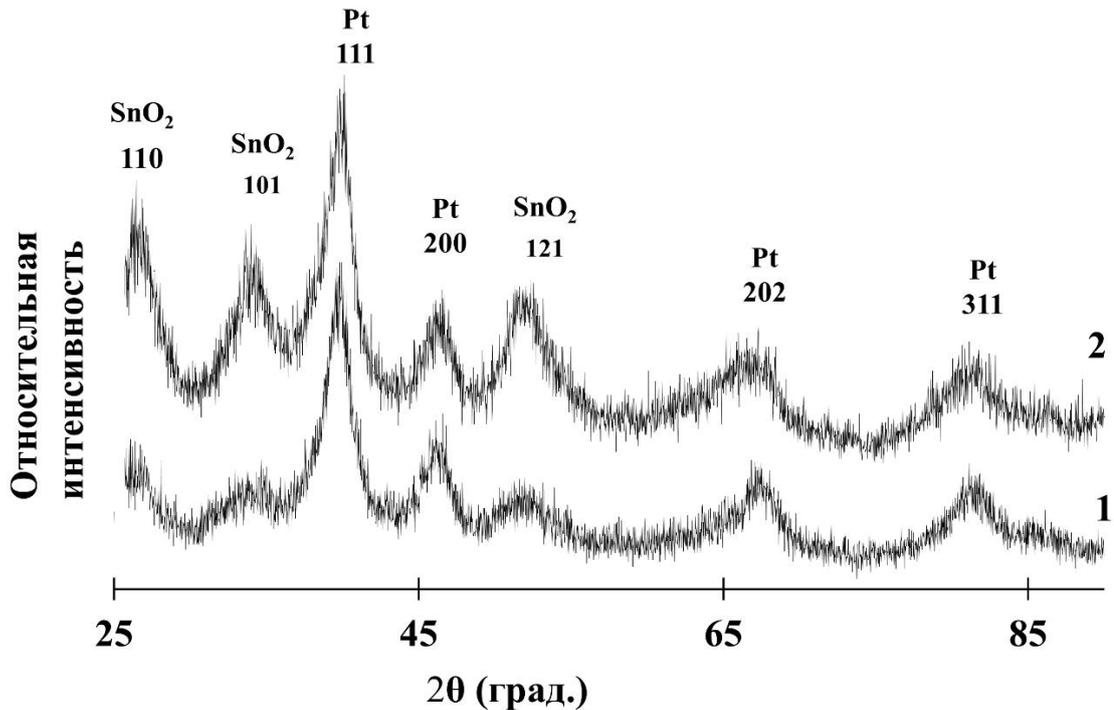


Рисунок 3.5 – Рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 – РКлSC – 2,
2 – PSC – 4

СЭМ изображения Pt/SnO₂/C-образцов (рисунок 3.6 а,б) позволяют проследить некоторое изменение морфологии их поверхности при использовании носителя, полученного из раствора с добавкой капролактама: размер НЧ диоксида олова несколько меньше по сравнению с материалом без добавки (рисунок. 3.6а,б). ПЭМ изображение Pt/(SnO₂/C) образца РКлSC-2 (рисунок. 3.6в) демонстрирует равномерность распределения наночастиц платины и диоксида олова в образце, а гистограмма размерного распределения наночастиц платины (рисунок 3.6г) подтверждает корректность определения их размеров методом рентгенографии (таблица 3.3). Проведенное в [82] сравнение структуры Pt/C и Pt/(SnO₂/C) катализаторов, при получении которых платина наносилась одним и тем же методом, показало, что агрегация наночастиц платины менее выражена на композиционном носителе. В полученном нами Pt/(SnO₂/C) катализаторе РКлSC-4 равномерность пространственного распределения наночастиц платины также весьма высока. Таким образом, анализ данных СЭМ и ПЭМ микроскопии позволяет заключить, что платина достаточно равномерно распределена и мало

агломерирована в катализаторе на основе композиционного SnO_2/C носителя, полученного при электроосаждении олова в присутствии капролактама (рисунок 3.6).

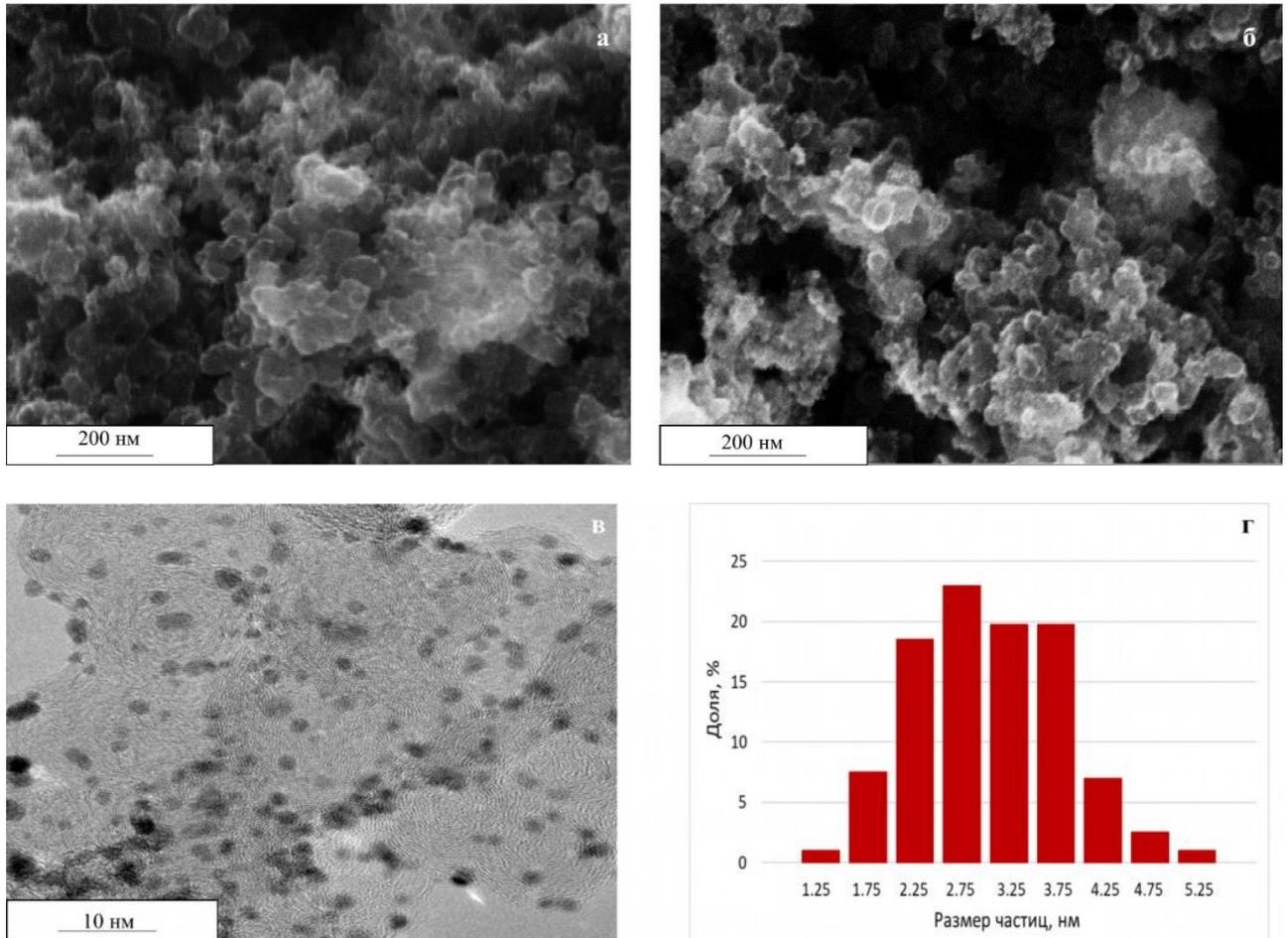


Рисунок 3.6 Фотографии поверхности $\text{Pt}/\text{SnO}_2/\text{C}$ образцов: а – PSC-4; б, в – РКЛSC-2, полученные методом сканирующей (масштаб – 200 нм) (а,б) и просвечивающей (в) электронной микроскопии, и (г) – гистограмма размерного распределения наночастиц платины в материале РКЛSC-2

Для синтеза платиносодержащих катализаторов на основе носителей, в состав которых входил никель, были выбраны материалы NSC-1 и NSC-2, а также подобраны образцы носителя SnO_2/C с близкой массовой долей металлических оксидов в материалах. Для осаждения платины на данные материалы был выбран боргидридный метод синтеза. Выбор данного метода синтеза обусловлен простотой синтеза и высокими характеристиками

биметаллических катализаторов PtMe/C (где Me: Cu, Ni, Co, и т.д.) при синтезе [29-31]. Материалы после осаждения платины таким методом далее обозначены как PSC и PNSC (таблица 3.4)

Таблица 3.4 Состав и структурные характеристики образцов PSC и PNSC катализаторов, и коммерческого Pt/C материала

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	Состав металлической компоненты по данным РФА	Состав (РФЛА) PtNi _x После ЭХ измерений	Средний размер кристаллитов SnO ₂ , нм	Средний размер кристаллитов Pt, (PtNi) нм
PSC-3	17	PtSn _{1.5}	-	2.7±0.2	3.3±0.2
PSC-5	19	PtSn _{1.7}	-	1.8±0.2	3.8±0.2
PNSC-1	21	PtNi _{1.0} Sn _{0.32}	PtNi _{0.29}	-	3.9±0.2
PNSC-2	23	PtNi _{1.2} Sn _{0.25}	PtNi _{0.45}	-	2.2±0.2
JM20	20	Pt	Pt	-	2.2±0.2

На рентгенограммах образцов, полученных после осаждения платины на материалы серии SC, наблюдаются отражения фазы платины и SnO₂, (рисунок 3.7, кривые 1,2). Средний размер кристаллитов платины в полученных материалах составил 3.3–3.8 нм (таблица 3.4). При сравнении рентгенограмм образца SC-2 (рисунок 3.7 кривая 1) и материала PSC-2 (рисунок 3.7, кривая 2), полученного после нанесения платины, заметно, что отражения фазы SnO₂ до и после нанесения платины практически не изменились, а отражений фазы металлического олова после осаждения платины не наблюдаются. Скорее всего, фаза металлического олова в

материалах серии SC растворилась при добавлении гексахлороплатиновой кислоты в процессе синтеза.

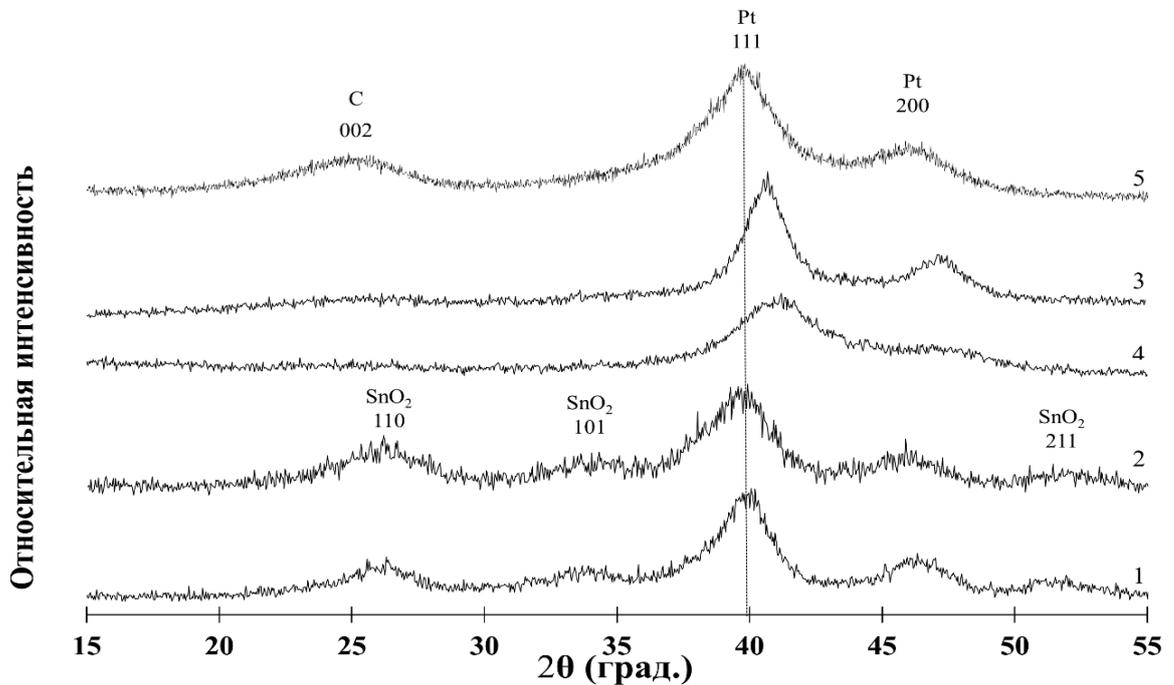


Рисунок 3.7 – Рентгеновские дифрактограммы PSC и PNSC материалов: 1 – PSC-3; 2 – PSC-5; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20)

В случае NSC материалов (рисунок 3.7, кривая 2) после осаждения платины на рентгеновских дифрактограммах наблюдается отсутствие отражений, соответствующих фазам: $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni, NiO (рисунок 3.7, кривые 3,4). Данный факт может быть связан с растворением фаз $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$, Ni, NiO в кислой среде в процессе синтеза после добавления H_2PtCl_6 и последующим переосаждением растворенных металлов вместе с платиной при добавлении NaBH_4 в процессе синтеза. Действительно, на рентгенограммах образцов PNSC наблюдается значительное смещение положений максимумов отражений платины в область больших значений углов 2θ по сравнению с фазой чистой Pt - от 39.7° до 41° , что свидетельствует об образовании твердого раствора PtNi или PtSnNi. Следствием формирования разупорядоченного твердого раствора на основе

платины с гранцентрированной кубической решеткой является уменьшение параметра решетки платины в образцах PNSC-1 (3.859 Å) и PNSC-2 (3.838 Å) по сравнению с чистой платиной (3.923 Å). По данным РФЛА, для материалов PNSC-1 и PNSC-2 содержание никеля соответственно в 3.1 и в 4.8 раз больше, чем Sn (таблица 3.4). Данные по составу материалов согласуются с величиной параметра кристаллической решетки: для материала PNSC-2 с большей относительной долей никеля в материале наблюдается меньшая величина параметра кристаллической решетки (3.838 Å) по сравнению с материалом PNSC-1.

3.3 Электрохимическое поведение платиновых катализаторов, полученных на основе SnO₂/C композита

В ходе стандартизации образцов величина тока на ЦВА от цикла к циклу увеличивается во всем диапазоне потенциалов (рисунок 3.8), на кривых появляются характерные пики в водородной и кислородной областях, что обусловлено очисткой и разработкой поверхности платины. Отметим, что несмотря на наличие значительного количества диоксида олова в катализаторах, двойнослойная область ЦВА остается достаточно узкой (рисунок 3.8). Циклические вольтамперограммы всех полученных Pt/(SnO₂/C)-материалов после стандартизации имеют характерную для платиноуглеродных систем форму, но различаются величинами удельных токов (рисунок 3.9). Все ЦВА содержат три области, характерные для платиносодержащих катализаторов. Это область адсорбции/десорбции водорода с пиками соответствующими сильно- и слабосвязанными атомами водорода (примерно 0 – 0.4 В); двойнослойная область, соответствующая заряду/разряду ДЭС (примерно 0.3 – 0.6 В); область формирования/восстановления кислорода на поверхности платины (примерно 0.6 – 1.2 В). По полученным ЦВА был проведен расчет величины ЭХАП исследованных материалов (см методика 2.6.4).

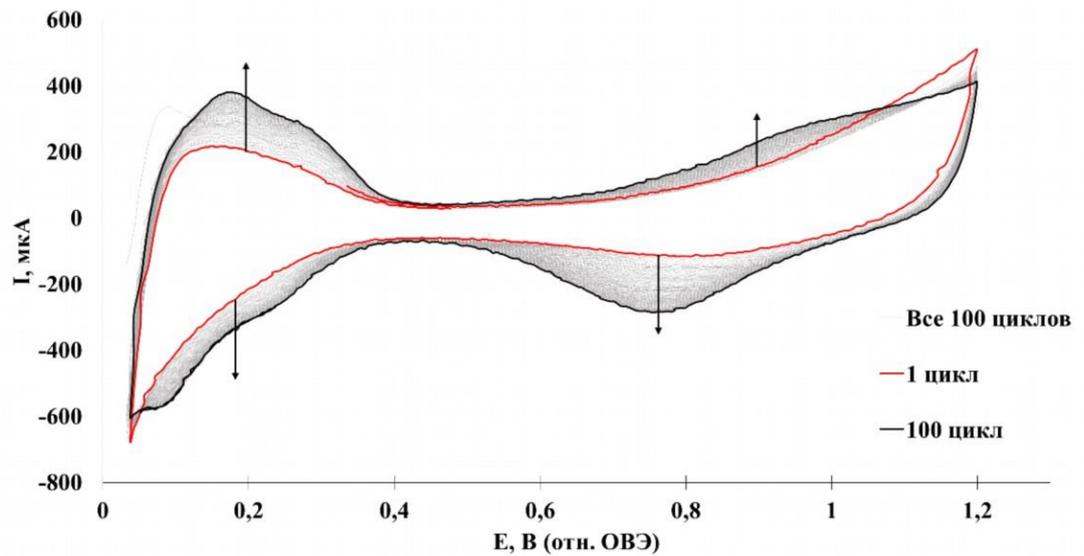


Рисунок 3.8 – Типичный вид циклических вольтамперограмм (100 циклов), полученные в ходе предобработки (Pt/SnO₂/C) катализаторов

Использование КЛ при синтезе SnO₂/C увеличивает электрохимически активную площадь поверхности платины, нанесенной на соответствующий композитный носитель (таблица 3.5) до 56 м²/г(Pt).

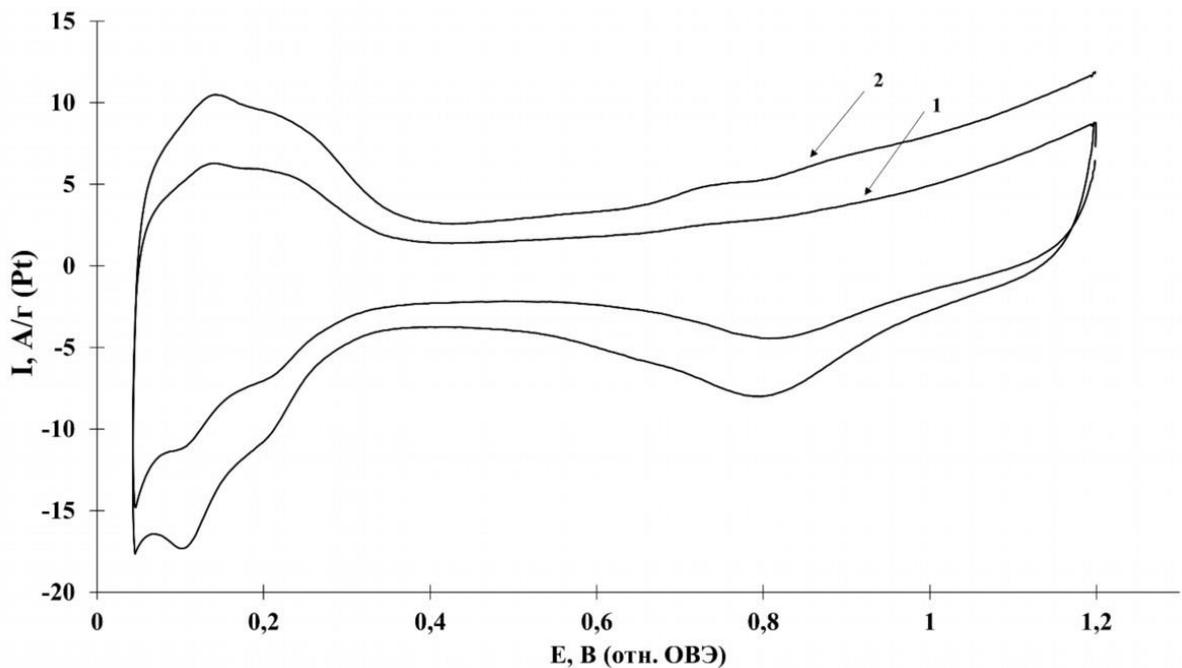


Рисунок 3.9 – Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) 1 – PSC-4, 2 – PKлSC-2

Таблица 3.5 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов серии PSC, PNSC и коммерческого материала JM20

Образец	ЭХАП, м ² /г(Pt)	Масс-активность, А/г(Pt) (E = 0.90 В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) (E = 0.90 В)	E _{1/2} , В (1600 об/мин)	Средний размер кристаллитов Pt, нм	Число электронов (при E = 0.90В (ОВЭ))
PSC-4	32±3	74	2.3	0.88	3.8	3.7
РКлSC-2	56±7	140	2.6	0.90	3.3	4.2

Большая величина ЭХАП материала РКлSC-2 может быть обусловлена особенностями синтеза композитного носителя материала РКлSC-2, а именно оптимизацией структуры электролитического осадка олова под влиянием ε-капролактама. Данный факт, возможно, положительно сказывается на последующих стадиях: формировании диоксида олова и более равномерном распределении наночастиц платины по поверхности двухкомпонентного носителя. Следует отметить еще один факт, косвенно свидетельствующий об изменении свойств углеродного носителя после осаждения на него олова (SnO₂) именно из растворов, содержащих капролактамы. Как сам композиционный носитель SnO₂/C, так и Pt/(SnO₂/C) катализатор на его основе, образовывали наиболее устойчивые суспензии в воде и изопропанолу. Устойчивость суспензий может быть обусловлена влиянием «остаточных» молекул капролактама, сорбированных углеродным носителем. Не исключено, что пористый слой, формируемый из такого катализатора на поверхности стеклографитового дискового электрода, обеспечивает наилучший доступ реагента к наночастицам платины, которые в нем содержатся.

При регистрации серии потенциодинамических кривых с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде, скорость

реакции электровосстановления кислорода, т.е. масс-активность катализатора, также была максимальной в случае катализатора РКлSC-2 (таблица 3.5, рисунок 3.9). Именно на этом образце РВК начинается при наиболее положительных потенциалах (рисунок 3.10, кривая 2), что проявляется также и в большем значении потенциала полуволны (таблица 3.5), по сравнению с PSC-4.

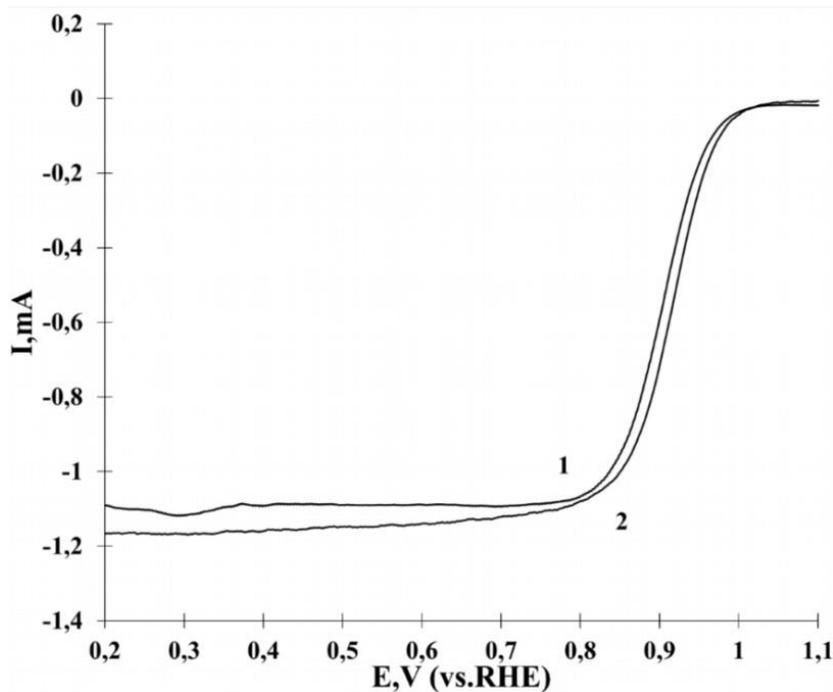


Рисунок 3.10 – Линейные вольтамперограммы электровосстановления кислорода в 0.1 М HClO₄. 1 - PSC-4, 2 - РКлSC-2. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 оборотов в минуту

На рисунке 3.11 представлены результаты обработки потенциодинамических кривых в координатах Коутецкого-Левича (такой анализ вольтамперометрических измерений известен как метод Фрумкина-Теодорадзе-Айказяна [185]). Согласно уравнению 2.6, обработка экспериментальных данных в координатах $1/i_k - \omega^{-0.5}$ позволяет разделить кинетическую и диффузионную составляющие тока:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_\partial} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{Bz\omega^{0.5}}, \text{ где } B = 0,62 \cdot F \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c, \quad (2.6)$$

где

zF – заряд, переносимый при электрохимической реакции;

D – коэффициент диффузии;

ν – кинематическая вязкость;

ω – скорость вращения электрода;

c – концентрация реагирующей частицы.

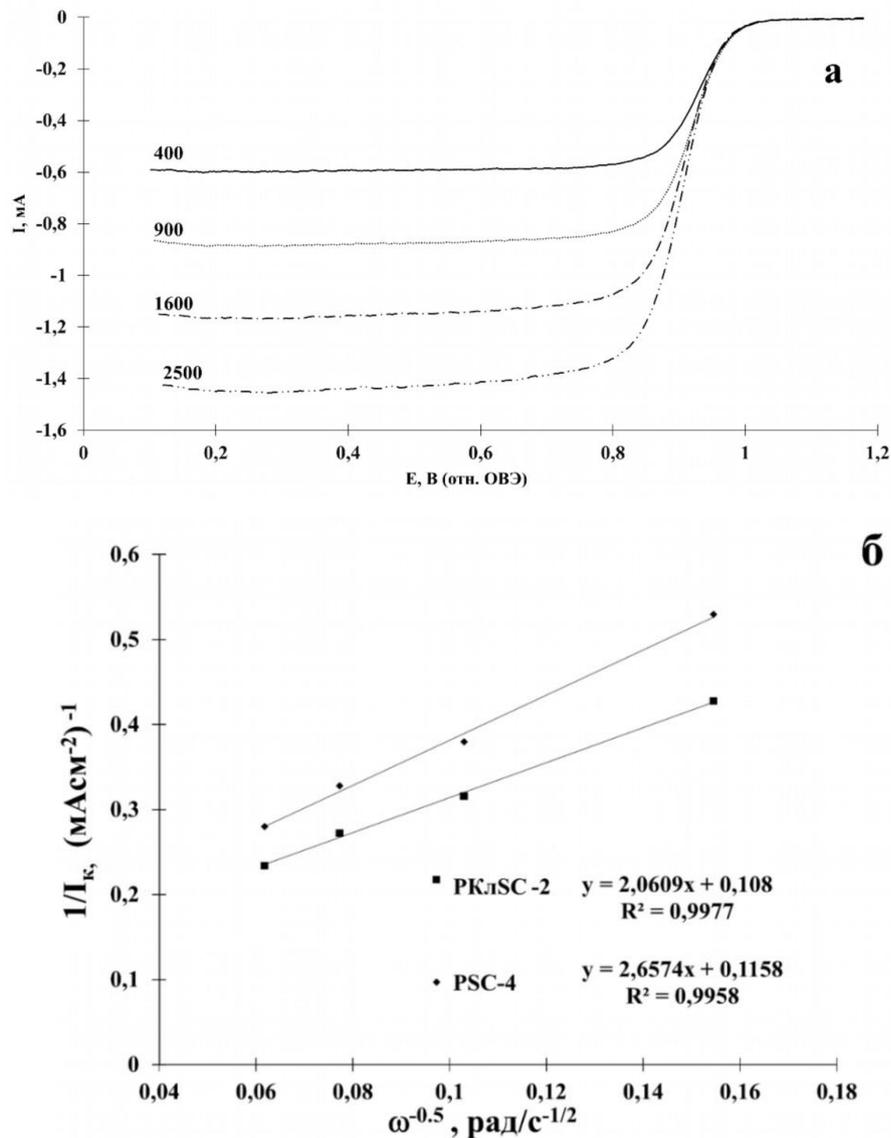


Рисунок 3.11 – Зависимость удельной скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, скорости вращения диска: 400, 900, 1600, 2500 оборотов в минуту. 0.1 М HClO_4 , атмосфера O_2 (а). Зависимость обратного кинетического тока при $E = 0.9 \text{ В}$ от $\omega^{-0.5}$ (б)

Как видно из рисунка 3.11, наибольшей активностью из изученных материалов обладает образец РКЛSC-4, синтезированный с добавлением КЛ

на стадии электроосаждения олова. Экстраполяция i_k^{-1} , $\omega^{-0.5}$ -прямой на ось ординат именно для этого катализатора дает самое высокое значение кинетического тока. Кинетический ток, нормированный на величину активной площади катализатора для образца РКлSC-2, оказался несколько выше, чем для образца PSC-4 (таблица 3.6), это связано с высокой величиной ЭХАП данного материала. Расчет количества электронов, участвующих в реакции электровосстановления кислорода, показал, что для всех исследованных катализаторов величина n близка к 4, что свидетельствует о 4-х электронном механизме процесса.

3.4 Активность платиносодержащих катализаторов, полученных на основе композитных носителей SC и NSC

Циклические вольтамперограммы стандартизированных электродов (рисунок 3.12) имеют вид, типичный для платиносодержащих электрокатализаторов, и включают область адсорбции/десорбции водорода, «двойнослойную» и «кислородную» области. Величины удельных токов PSC и PNSC материалов в области адсорбции/десорбции водорода характеризуются меньшими значениями, по сравнению с токами для коммерческого Pt/C. По результатам расчета наибольшей величиной ЭХАП обладает коммерческий Pt/C, в то время как значения ЭХАП полученных нами катализаторов меньше на 13 – 36% (таблица 3.6). Данный факт может быть связан как с большим размером кристаллитов платины в полученных материалах, так и с большей степенью агломерации наночастиц, например, в материале PNCS-2. Определение площади активной поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного CO (рисунок 3.12 б) показало близкие величины ЭХАП (45 – 48 м²/г(Pt)) для материалов PSC-3, PSC-5, PNSC-1 и более высокое значение – 63 м²/г(Pt) для PNSC-2 (таблица 3.6), содержащего кристаллиты меньшего размера (таблица 3.2). Отметим, что для PtRu катализатора определение величины ЭХАП (97 м²/г(PtRu)) проводили только методом окисления CO, поскольку применение метода

адсорбции/десорбции водорода для платинорутениевых катализаторов не вполне корректно [186].

Таблица 3.6 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение PSC, PNSC и коммерческого Pt/C катализаторов

Образец	ЭХАП		Масс-активность, А/г(Pt) (E = 0.90 В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) (E = 0.90 В)	E _{1/2} (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов в РВК при E = 0.90В
	H _{адс/дес} м ² /г(Pt)	СО м ² /г(Pt)				
PSC-3	52±5	45±5	69±3	1.3±0.13	0.89	4.0
PSC-5	56±5	48±5	64±3	1.6±0.16	0.87	3.8
PNSC-1	58±6	45±5	162±8	2.7±0.27	0.92	3.9
PNSC-2	63±6	63±6	179±9	2.8±0.28	0.92	4.1
JM20	79±8	78±8	178±9	2.2±0.22	0.91	4.1

Анализ положения пиков окисления СО на ЦВА дает дополнительную информацию о свойствах изучаемых катализаторов. Потенциалы начала окисления и максимума окисления СО для PtRu катализатора значительно менее положительные, по сравнению с соответствующими потенциалами для Pt/C катализатора (рисунок 3.11 б), что свидетельствует об облегчении окисления СО на поверхности PtRu наночастиц [187].

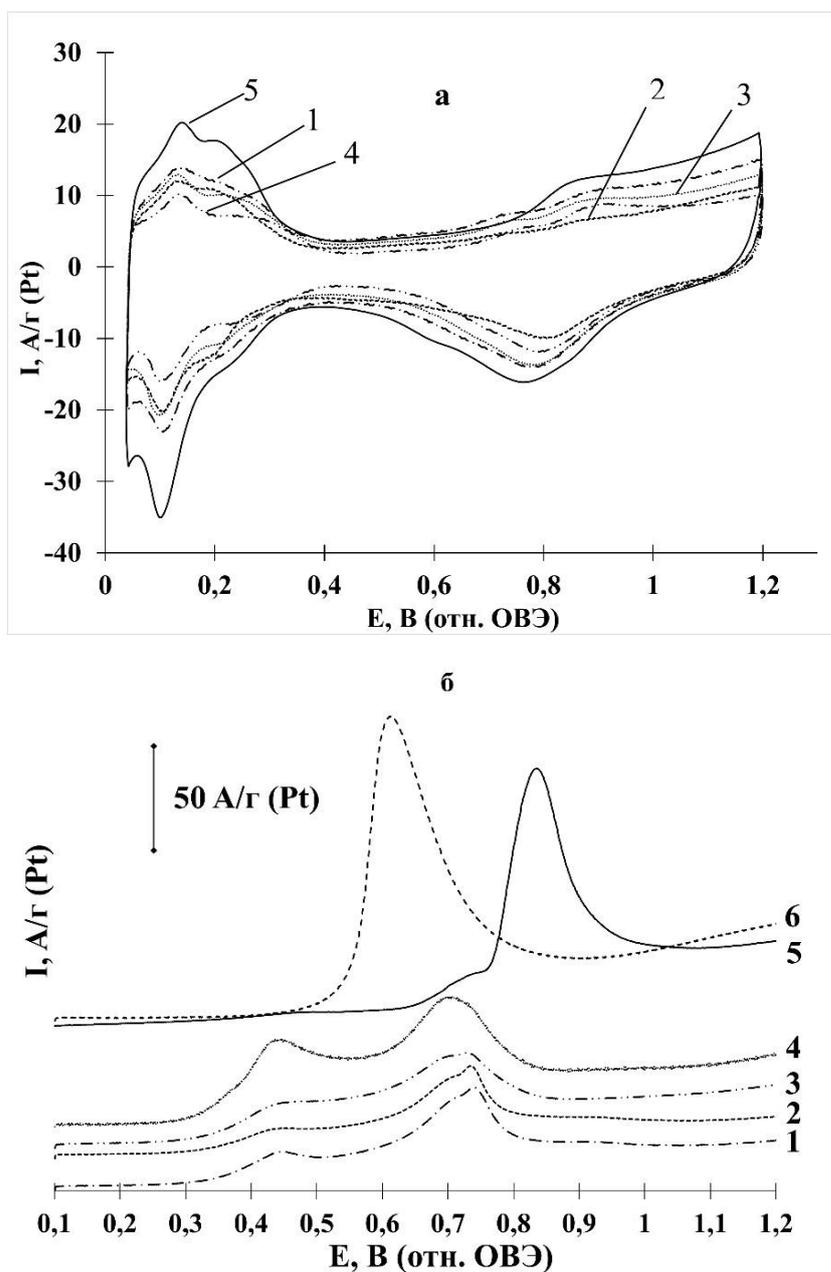


Рисунок 3.12 – Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) (а) и фрагменты циклических вольтамперограмм, включающие пики электрохимической десорбции CO с поверхности наночастиц исследуемых катализаторов (б). 1 – PSC-3; 2 – PSC-5; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C. Электролит 1 М HClO₄, атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с

На вольтамперограммах всех PSC и PNSC материалов наблюдается широкий пик окисления CO с двумя более или менее выраженными

максимумами в диапазоне потенциалов 0.44 – 0.45 В и 0.74 – 0.75 В. Широкий диапазон потенциалов окисления СО и наличие двух максимумов может быть связано с неоднородностью состава и структуры многокомпонентных катализаторов, содержащих наночастицы [188,189], существенно различающиеся по активности в реакции электроокисления СО. Можно предположить, что окисление СО при потенциалах около 0.45 В, зафиксированное на полученных нами катализаторах, может быть фактором обеспечения высокой активности в реакциях окисления спиртов [190]. Оценка состава материалов серии PNSC после вольтамперометрических измерений показывает, что для образцов характерно частичное растворение никеля (таблица 3.2) до стабилизации состава, примерно соответствующего атомному соотношению Pt:Ni равному 3:1. К сожалению, вследствие небольшого количества катализатора, нанесенного на торец дискового электрода, после завершения вольтамперометрических измерений определить содержание Sn в образцах не представляется возможным.

Материалы серии PNSC продемонстрировали наиболее высокую удельную активность в РВК в расчете на величину площади поверхности - 2.7–2.8 А/м² (Pt). Это может быть обусловлено позитивным влиянием легирования платины на активность катализатора. К сожалению, меньшая по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором величина ЭХАП серии PNSC материалов нивелирует данный эффект при сравнении масс-активности катализаторов. Так при потенциале 0.90 В, масс-активность для образцов PNSC-1, PNSC-2 и JM20 (таблица 3.6, рисунок 3.13) оказалась близка и составила 198–220 А/г(Pt). Образцы, полученные на основе SC композитного носителя, продемонстрировали более низкую масс-активность в РВК – 64 – 69 А/г(Pt). Расчет числа электронов (n), участвующих в токогенерирующей реакции, для всех исследованных катализаторов находится в диапазоне 3.8 – 4.1 (таблица 3.6), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции электровосстановления кислорода по 4-х электронному механизму.

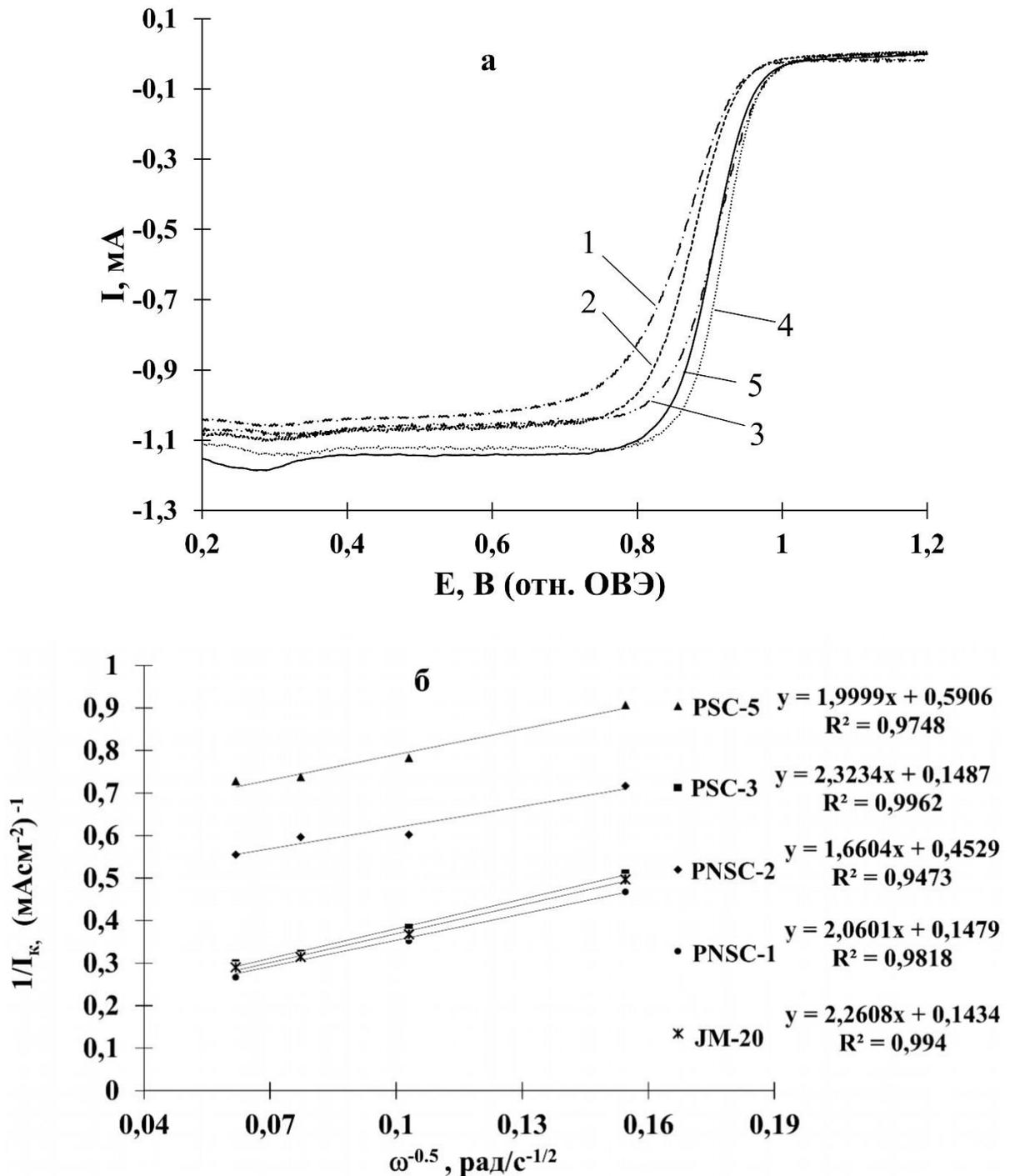


Рисунок 3.13 – Зависимость скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Катализаторы: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20). Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 об/мин. Электролит 0.1 М HClO_4 , атмосфера O_2 (а). Зависимость обратного кинетического тока при $E = 0.9$ В от $\omega^{-0.5}$ (б)

В литературе отсутствует информация о каталитической активности Pt-Ni-Sn материалов в РВК, поэтому сопоставление с литературными данными можно провести только для Pt/(SnO₂/C) материалов. В работе [184] авторам удалось получить для Pt/(SnO₂/C) катализатора более высокие значения потенциала полуволны и масс активности (0.90 В и 153 А/г), по сравнению с аналогичными параметрами катализаторов серии PSC, полученных в данной работе. При этом описанный в [184] носитель характеризуется значительно меньшим содержанием SnO₂, а нанесение на него наночастиц платины осуществлялось методом синтеза, отличающимся от описанного в данной работе. Авторами [191] рассматриваются композитные системы Pt/SnO₂, нанесенные на углеродные нанотрубки и углеродную бумагу. Несмотря на то, что в статье [191] показано позитивное влияние добавки SnO₂ на активность композитных катализаторов, полученные материалы характеризуются довольно низкими показателями активности в РВК, из-за чего авторам пришлось проводить сравнение их активности при потенциале 0.85 В. В работе [192] был получен ряд катализаторов на различных оксидных носителях, среди которых наибольшую удельную активность 1.43 А/м²(Pt) при 0.90 В продемонстрировал Pt/SnO₂-C материал. Это значение примерно соответствует активности полученных нами PSC материалов (Таблица 3.6).

Для сравнения активности платиносодержащих катализаторов в реакциях окисления спиртов по результатам ЦВА используют несколько параметров: потенциал начала окисления (E_H), максимальный удельный ток окисления (I_{max}) на прямом ходе развертки потенциала и количество электричества, затраченное на окисление спиртов (Q), которое рассчитывают по пику окисления на ЦВА на прямом ходе развертки потенциала [192]. Судя по количеству электричества (Q_{CH3OH}), затраченному на окисление метанола при прямом ходе развертки потенциала (таблица 3.7), и максимальному току (I_{max}) окисления метанола (рисунок 3.13а), исследованные катализаторы можно расположить в ряд по увеличению активности: PtRu/C < PSC-3 < PSC-5 <

$\text{PNSC-2} \leq \text{PNSC-1}$. Этот результат хорошо коррелирует с данными работы [193], где было показано, что PtCuSn/C катализатор по величине максимального тока окисления метанола показал в 1.8 раз большую активность по сравнению с PtSn/C и в 1.24 раза большую активность по сравнению с PtCu/C материалами. В то же время наименьшее значение потенциала (E_n) начала электроокисления метанола (таблица 4), а, следовательно, и наибольшую активность при относительно низких потенциалах демонстрирует PtRu/C катализатор. На наш взгляд, активность катализаторов в реакции окисления спиртов целесообразно сравнивать методом хроноамперометрии при потенциалах близких к потенциалу начала окисления метанола, в данном случае - 0.6 В. Величины токов окисления метанола в начале измерения ($I_{\text{нач}}$) для материалов серии PNSC несколько выше (таблица 3.7, рисунок 3.14б), по сравнению с PtRu/C катализатором, а для серии PSC - значительно ниже.

Таблица 3.7 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в реакциях окисления метанола

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

Для всех изученных образцов наблюдается значительное уменьшение величины тока окисления метанола в процессе измерения хроноамперограммы (30 минут), однако наибольшей величиной токов в конце измерения ($I_{\text{конеч}}$) также характеризуются материалы серии PNSC (рисунок 3.14б, таблица 3.7). Таким образом, по совокупности параметров масс-активность полученных PtSnNi/C материалов в POM несколько превосходит активность коммерческого PtRu/C катализатора.

При сравнении электрохимического поведения исследуемых материалов в РОЭ по результатам циклической вольтамперометрии наиболее значительные различия наблюдаются в величинах потенциалов начала электроокисления этанола (E_n) (рисунок 3.15а, таблица 3.8). Для триметаллических PtSnNi/C материалов серии PNSC величины E_n примерно на 0.30 В меньше по сравнению с PSC и PtRu/C катализаторами. При сравнении величин количества электричества, затраченного на окисление этанола при прямом ходе развертки потенциала ($Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$), и максимального тока окисления этанола (I_{max}) (таблица 3.8, рисунок 3.15а), катализаторы серии PNSC также демонстрируют наибольшую масс-активность в РОЭ. Таким образом, по увеличению каталитической активности в РОЭ исследованные материалы располагаются в ряд: PSC-5 ≤ PSC-3 ≤ PtRu/C < PNSC-1 ≤ PNSC-2, несколько отличающийся от ряда активности катализаторов в POM. Такое отличие может быть связано с различным механизмом реакций окисления метанола и этанола, в том числе с наличием стадии разрыва связи -C-C- в случае полного окисления этанола.

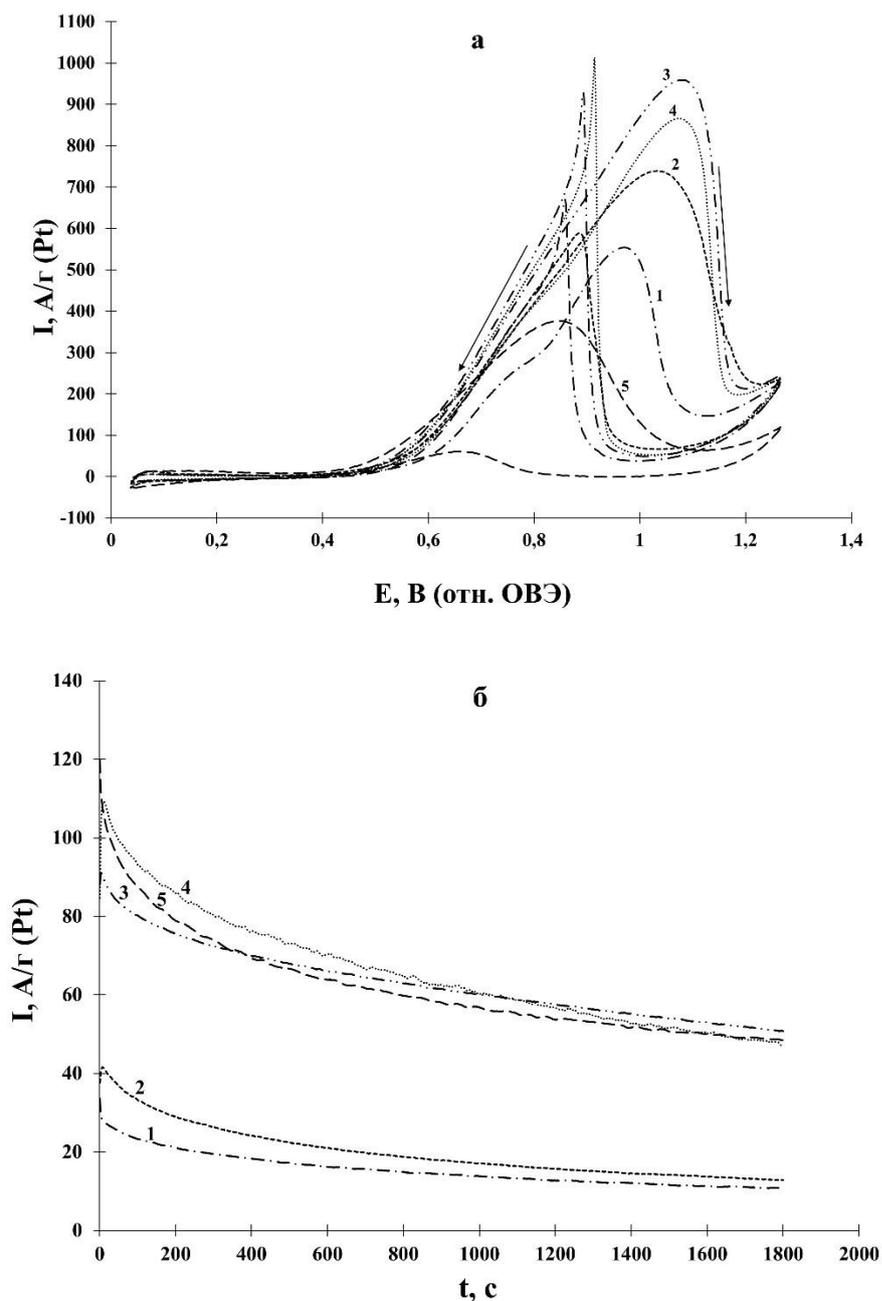


Рисунок 3.14 – Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH . Атмосфера Ar

Таблица 3.8 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в реакциях окисления этанола

Образец	E_n , В	I_{max} , А/г(Рt)	$Q_{C_2H_5OH}$ $\times 10^2$, Кл/г(Рt)	$I_{C_2H_5OH}$, А/г(Рt)	
				$I_{нач}$	$I_{конеч}$
PSC-1	0.58	575±29	139±7	168±8	47±2
PSC-2	0.58	515±26	137±7	166±8	44±2
PNSC-1	0.29	848±42	199 ±10	281±14	55±3
PNSC-2	0.31	923±46	259±13	244±12	66±3
PtRu/C	0.58	508±17	204±7	136±5	44±2

По результатам хроноамперометрии триметаллические PtSnNi/C материалы демонстрируют большую активность как по величинам начальных токов, так и после 30 минут выдержки при потенциале 0.6 В (рисунок 3.15б, таблица 3.8). Отметим, что коммерческий PtRu/C катализатор по результатам хроноамперометрии проявил наименьшую активность в РОЭ.

Таким образом, триметаллические PtSnNi/C материалы демонстрируют наибольшую каталитическую активность в РОЭ по результатам как ЦВА, так хроноамперометрии при $E = 0.6$ В. Этот вывод хорошо соответствует результатам работы [194], в которой Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀/C катализатор продемонстрировал наименьший потенциал начала окисления этанола и наибольшую каталитическую активность во всем диапазоне потенциалов, по сравнению с Pt₉₀Sn₁₀/C, Pt₉₀Ni₁₀/C и Pt/C материалами. Преимущества Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀/C были подтверждены авторами [194] также и результатами тестирования катализаторов в МЭБ: Pt₈₀Sn₁₀Ni₁₀/C катализатор позволил получить в 3.9 и в 7.8 раз большую максимальную мощность, по сравнению, соответственно, с Pt₉₀Sn₁₀/C и Pt/C катализаторами. PtSnNi/C материал, полученный в работе [195], также показал значительно большую активность в

РОЭ по сравнению с Pt/C. Повышенная активность PtSnNi/C катализаторов в РОЭ может быть обусловлена облегчением разрыва связи С-С в молекуле этанола на легированной никелем поверхности платины [195] и наличием частиц диоксида олова, которые легко адсорбируют гидроксильные группы, что облегчает окисление адсорбированных молекул СО при более низких потенциалах.

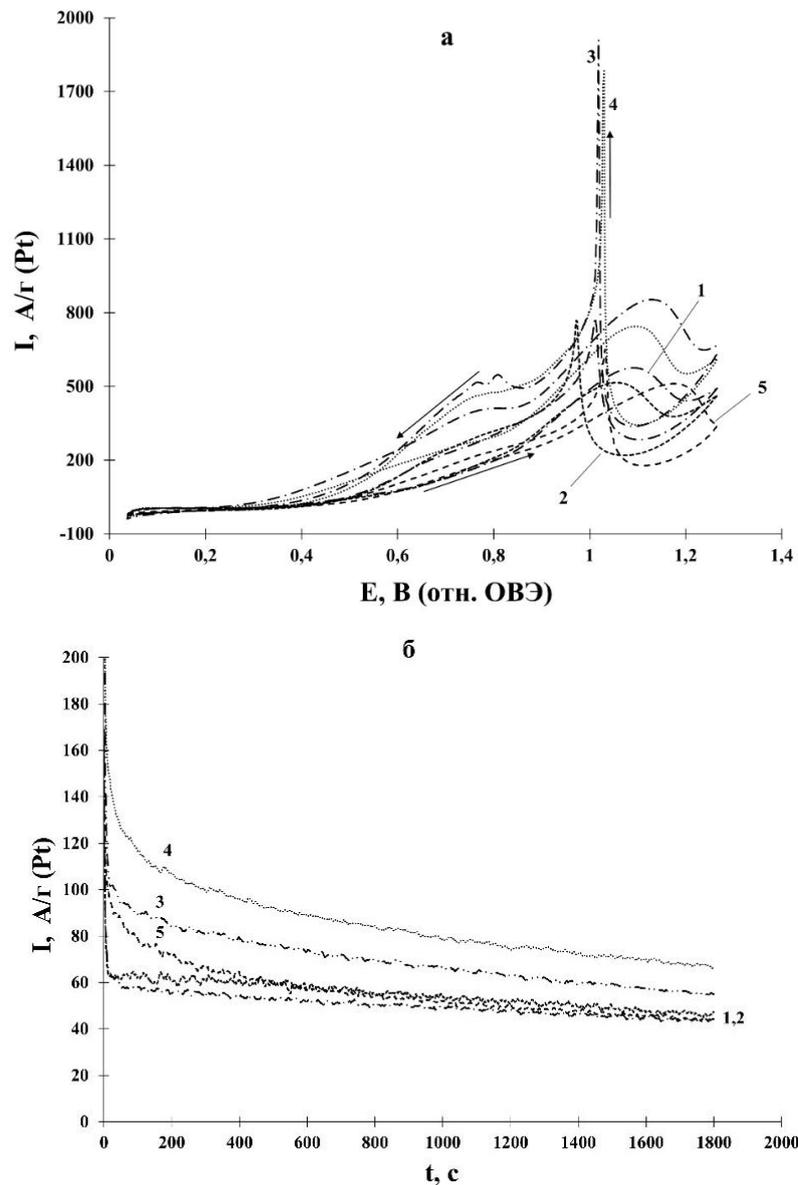


Рисунок 3.15 – Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 –PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит - 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Атмосфера Ar

4 СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ CoO/C НОСИТЕЛЕЙ И ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

4.1 Синтез CoO/C материалов методом электроосаждения и их микроструктурные характеристики

На первом этапе исследования необходимо было подобрать условия электроосаждения для получения наноразмерных MO_x/C , где в качестве М использовались Ni, Co, Cu. Для получения материалов, содержащих не менее 5% масс. металлов, варьировали состав электролита, плотность тока и продолжительность электролиза. По результатам гравиметрического анализа в материалах, полученных электроосаждением из сульфатных электролитов никелирования и меднения, не было обнаружено присутствия металлического компонента (таблица 4.1). Для сульфатных электролитов никелирования варьирование токового режима также не дало положительного эффекта.

Изменение состава электролита сульфатного раствора кобальтирования и условий электролиза позволило получить ряд двухкомпонентных систем с содержанием металлической фазы от 2.1 до 3.1 %. Учитывая пониженную термодинамическую стабильность металлических наночастиц по сравнению с объемной фазой, мы изначально исходили из предположения о том, что значительная часть образующихся в процессе электролиза металлических наночастиц будет окисляться компонентами электролита (растворенный кислород, вода). Действительно, фактическим продуктом электролиза являлся композиционный материал, представлявший собой наночастицы оксидов металлов, нанесенные на микрочастицы углеродной сажи.

Таблица 4.1. Зависимость массовой доли осажденного кобальта от состава электролита и условий электролиза (количество пропущенного электричества $Q = 33.6 \text{ А} \cdot \text{мин}$)

№	Состав электролита	Наименование образца	I, А	τ , мин	$\omega(M_xO_y)$, %	$\omega(M)$, %
1	$\text{NiSO}_4 \text{ H}_3\text{BO}_3$	Ni/C_1	0.8	42.0	0	0
2		Ni/C_2	1.0	33.6	0	0
3		Ni/C_3	1.6	21.0	0	0
4	$\text{CuSO}_4 \text{ H}_2\text{SO}_4$	Cu/C_1	0.8	42.0	0	0
5		Cu/C_2	1.0	33.6	0	0
6		Cu/C_3	1.6	21.0	0	0
7	$\text{CoSO}_4 \text{ H}_3\text{BO}_3$	Co/C_1	0.8	42.0	0	0
8		Co/C_2	1.0	33.6	2.7	2.1
9		Co/C_3	1.6	21.0	4.0	3.1
10	$\text{CoSO}_4/\text{NiSO}_4/\text{CuSO}_4 \text{ H}_3\text{BO}_3$	Co/C_4	0.5	67.2	0	0
11		Co/C_5	1.6	21.0	4.0	4.1
12		Co/C_6	1.0	33.6	6.2	4.8
13		Co/C_7 (pH<3)	1.6	21.0	7.6	5.9
14		Co/C_8	0.8	42.0	9.9	7.7
15		Co/C_9	1.2	28.0	9.2	7.1
16		Co/C_10	1.4	24.0	6.2	4.8
17		Co/C_11 (pH>3)	1.6	21.0	5.8	4.4

По данным РФА все кобальтсодержащие материалы после гравиметрического исследования (высокотемпературного окисления) содержат фазу Co_3O_4 (рисунок 4.1). Таким образом, расчет массовой доли кобальта в полученных материалах проводили исходя из окисления фазы кобальта до Co_3O_4 .

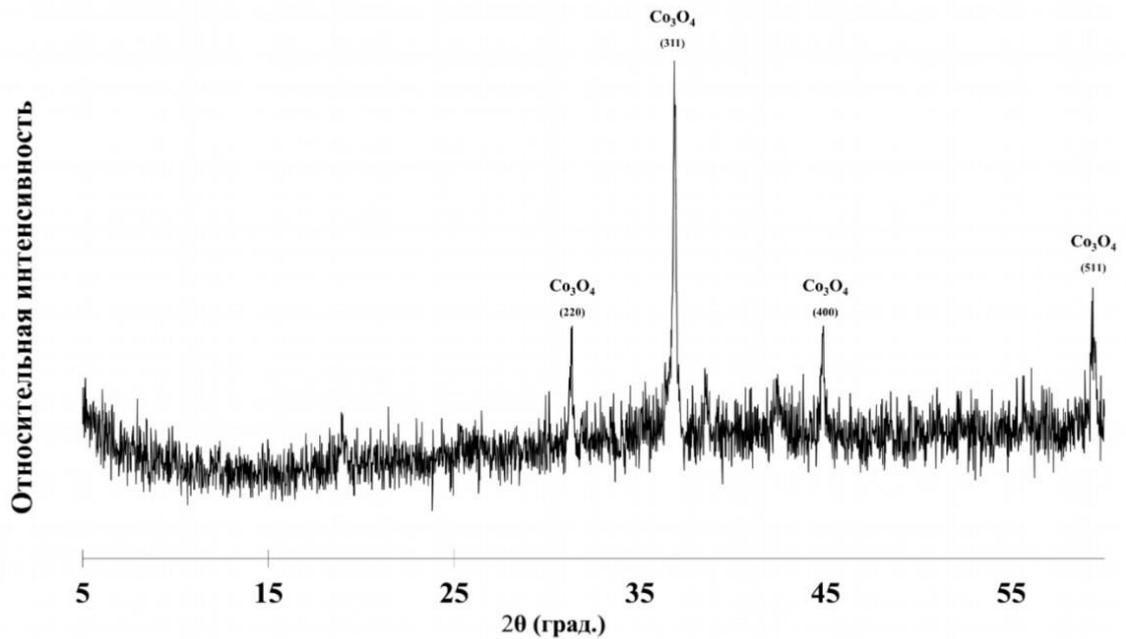


Рисунок 4.1 – Типичная рентгеновская дифрактограмма остатка материала Co/C после проведения высокотемпературного окисления

Установлено, что содержание кобальта в образцах зависит от токового режима электролиза. Независимо от состава электролита, было установлено, что при силе тока от 0.1 до 0.5 А, количество кобальта в образцах очень мало (таблица 4.1, образец Co/C_4). Низкое содержание металла ($\approx 3\%$) в образцах, полученных из стандартного электролита кобальтирования (Co/C_1- Co/C_3), а также высокий расход реактивов показали нецелесообразность применения данной системы. Наилучшие результаты с точки зрения достижения высокого содержания кобальта в полученном материале дал электролит состава (г/л): $\text{CoSO}_4 - 80$; $\text{NiSO}_4 - 40$; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 40$; $\text{CuSO}_4 - 1$ (таблица 4.1, образцы Co/C_6- Co/C_11). Снижение силы тока и увеличение времени электролиза ($Q = \text{const}$) способствовали увеличению содержания Co в материале (Co/C_6) до 4.8%. Подкисление электролита также приводило к росту содержания кобальта в материале до 5.9 % масс. (Co/C_7). При снижении силы тока до 0.8 А на углеродный носитель осаждалось максимальное в условиях опыта количество кобальта (образец Co/C_8), дальнейшее же увеличение тока вновь приводило к снижению содержания металла в углеродном носителе (образцы Co/C_8-

Co/C_11). Из данной системы были получены материалы с содержанием кобальта от 4.4 до 7.7 % масс. металла. Таким образом, можно утверждать, что при токах ниже 0.5 А осаждения кобальта не происходит. Стандартный электролит кобальтирования не дал удовлетворительных результатов. Наиболее подходящим оказался электролит, состав которого приведен выше, и токовый интервал от 0.8 до 1.2 А, в котором были получены образцы с максимальным содержанием кобальта. При $I > 1.2$ А, так же, как и при подкислении электролита, наблюдалось бурное выделение водорода, что приводило к снижению массовой доли осаждаемого металла. Побочная реакция выделения водорода была основной причиной снижения выхода по току при осаждении кобальта в ходе электролиза. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рисунок 4.2) в образцах Co/C_6-Co/C_11 преимущественно присутствует фаза CoO. Дифрактограммы образцов, полученных в различных условиях и содержащих различное количество оксида кобальта, качественно идентичны, поэтому для дальнейших исследований были выбраны 2 системы с содержанием кобальта 5.9 (Co/C_7) и 7.7 (Co/C_8) % масс. (рисунок 4.2). Необходимо отметить, что наличие по данным РФА только фазы оксида кобальта в образце, полученном после высокотемпературного окисления материалов, также является подтверждением отсутствия фаз никеля, меди или их оксидов (рисунок 4.1). Интенсивность пиков на дифрактограмме образца Co/C_8 несколько выше, т.к. он содержит большее количество CoO. Дополнительные слабо выраженные пики на рентгенограммах с большой долей вероятности можно отнести к смеси оксидов кобальта (рисунок 4.2). Исходя из полученных дифрактограмм, по ширине характерного пика при $2\theta = 36.4^\circ$ был рассчитан средний размер кристаллитов оксида кобальта: для образца Co/C_8 он оказался равен 58 нм и для Co/C_7 – 98 нм. Таким образом, рост силы тока и присутствие в электролите небольших количеств кислоты (образец Co/C_7, таблица 4.1) приводили к укрупнению кристаллитов, образовавшихся в

процессе электроосаждения. Отмеченная тенденция может быть полезна при выборе условий проведения электроосаждения металлов на дисперсный носитель.

Таким образом по результатам оптимизации условий электроосаждения удалось определить состав электролита и токовый режим для получения систем CoO/C с массовой долей металлической компоненты от 2.1 до 7.7%.

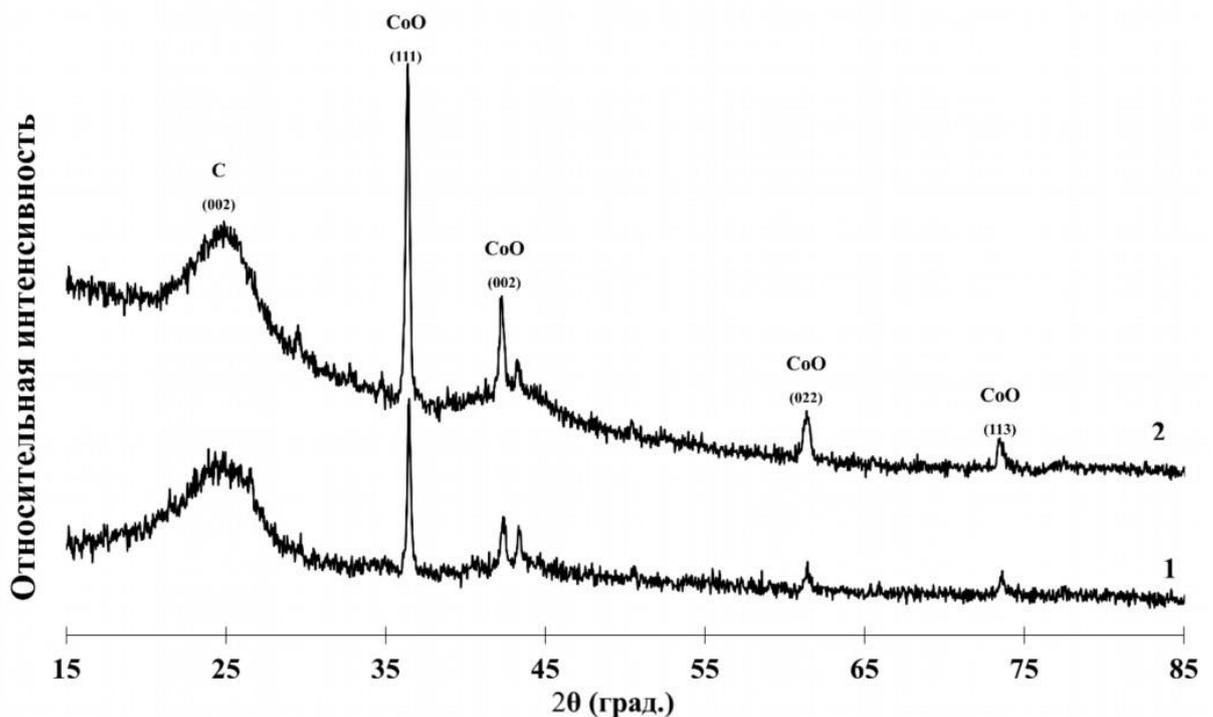


Рисунок 4.2 – Рентгеновские дифрактограммы CoO/C-материалов: 1– образец Co/C_7; 2 – образец Co/C_8

С целью уточнения состава полученных CoO/C материалов, для одного из них была измерена циклическая вольтамперограмма (100 циклов) в растворе хлорной кислоты. На ЦВА образца с содержанием кобальта 7.7 % масс. (Co/C_7) (рисунок 4.3) зафиксированы анодные пики, которые, судя по величине потенциала ($E = 0.4$ В), обусловлены окислением металлического кобальта до кобальта (III) с образованием растворимого соединения. Полученные результаты свидетельствуют о присутствии кристаллитов металлического кобальта в образце, что позволяет говорить о неполном

окислении кристаллитов кобальта, образующихся при электроосаждении, до CoO . С учетом формирования на поверхности углерода достаточно крупных кластеров CoO (от 58 до 98 нм) можно предположить, что окислению подвергаются только поверхностные атомы кобальта с образованием Co-O , тогда как внутри сохраняются неокисленные кристаллиты кобальта, т.е. образуется система по типу оболочка-ядро. Отсутствие отражений, характерных для металлического кобальта на соответствующих дифрактограммах (рисунок 4.2), можно объяснить малыми количествами металлической фазы в материале.

Растворение Co и постепенное вымывание растворимого соединения Co (III) из слоя, нанесенного на поверхность стеклографитового электрода, обуславливает постепенное уменьшение анодных пиков ЦВА в ходе циклирования (рисунок 4.3). Пики на катодных кривых связаны с восстановлением CoO до Co (обратимый потенциал превращения в кислой среде равен 0.166 В). Поскольку количество CoO в пористом поверхностном слое снижается от цикла к циклу, катодные пики в процессе измерений также уменьшаются. Согласно диаграмме Пурбе, в кислой среде в изученной области потенциалов наиболее устойчивой формой существования кобальта является Co^{+2} , только при $E > 0.9$ В возможно окисление кобальта до Co_3O_4 . После 100 ЦВА наблюдается полное растворение металлической фазы из исследуемого материала.

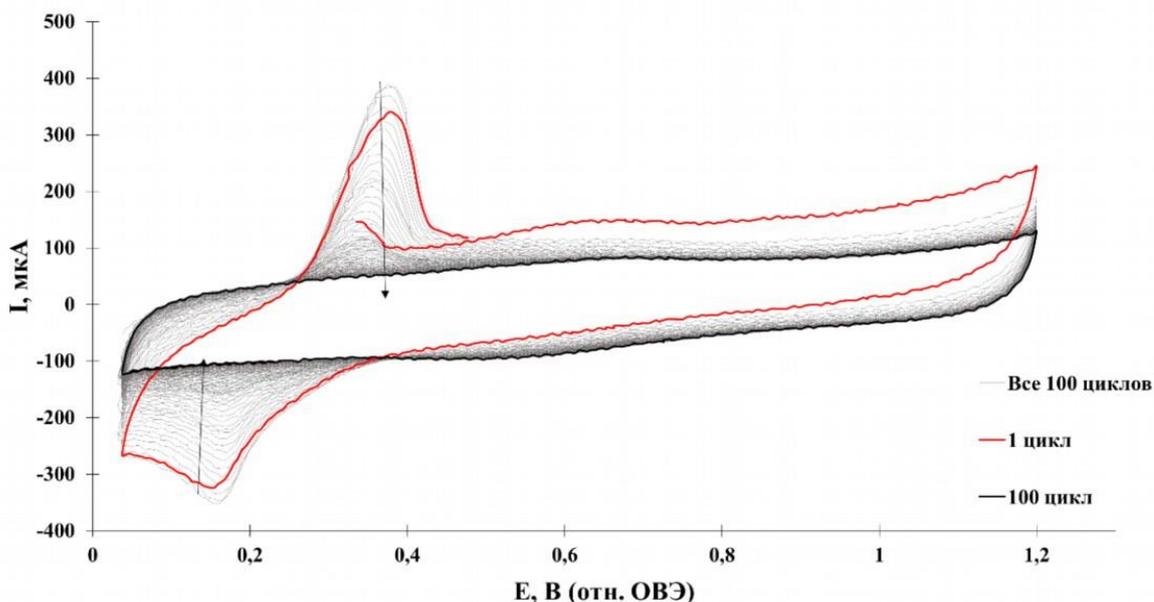


Рисунок 4.3 – Циклические вольтамперограммы (100 циклов), полученные для образца CoO/C (Co/C_8) в хлорной кислоте

4.2 Синтез и структурные характеристики катализаторов, полученных на основе Co/C носителей

Для исследования особенностей синтеза платиновых катализаторов на основе Co/C носителей, а также для оценки их стабильности в кислой среде на первом этапе была проведена обработка Co/C_5-материала в хлорплатиновой кислоте без введения восстановителя. Учитывая предположение о наличии в образцах металлического кобальта, необходимо было установить возможность осаждения платины на композитный носитель методом контактного замещения. Для полученного платиносодержащего материала и углеродного носителя Vulcan XC72 было проведено исследование методом РФА (рисунок 4.4а). Очевидно, что на кривой обработанного образца появляется низкоинтенсивный дополнительный пик, который, судя по величине 2θ , можно отнести к Pt (0) или к твердому раствору PtCo [196]. Появление кристаллитов платины в составе материала возможно в результате контактного замещения металлического кобальта платиной (восстановления платины металлическим кобальтом) и/или за счет окисления кобальта (II) до

кобальта (III). В то же время низкая интенсивность соответствующего платине отражения свидетельствует о низком её содержании в обработанном материале. Слабая выраженность пика платины на дифрактограмме свидетельствует о невозможности формирования достаточного количества наночастиц этого металла на поверхности носителя методом контактного замещения кобальта в данных условиях.

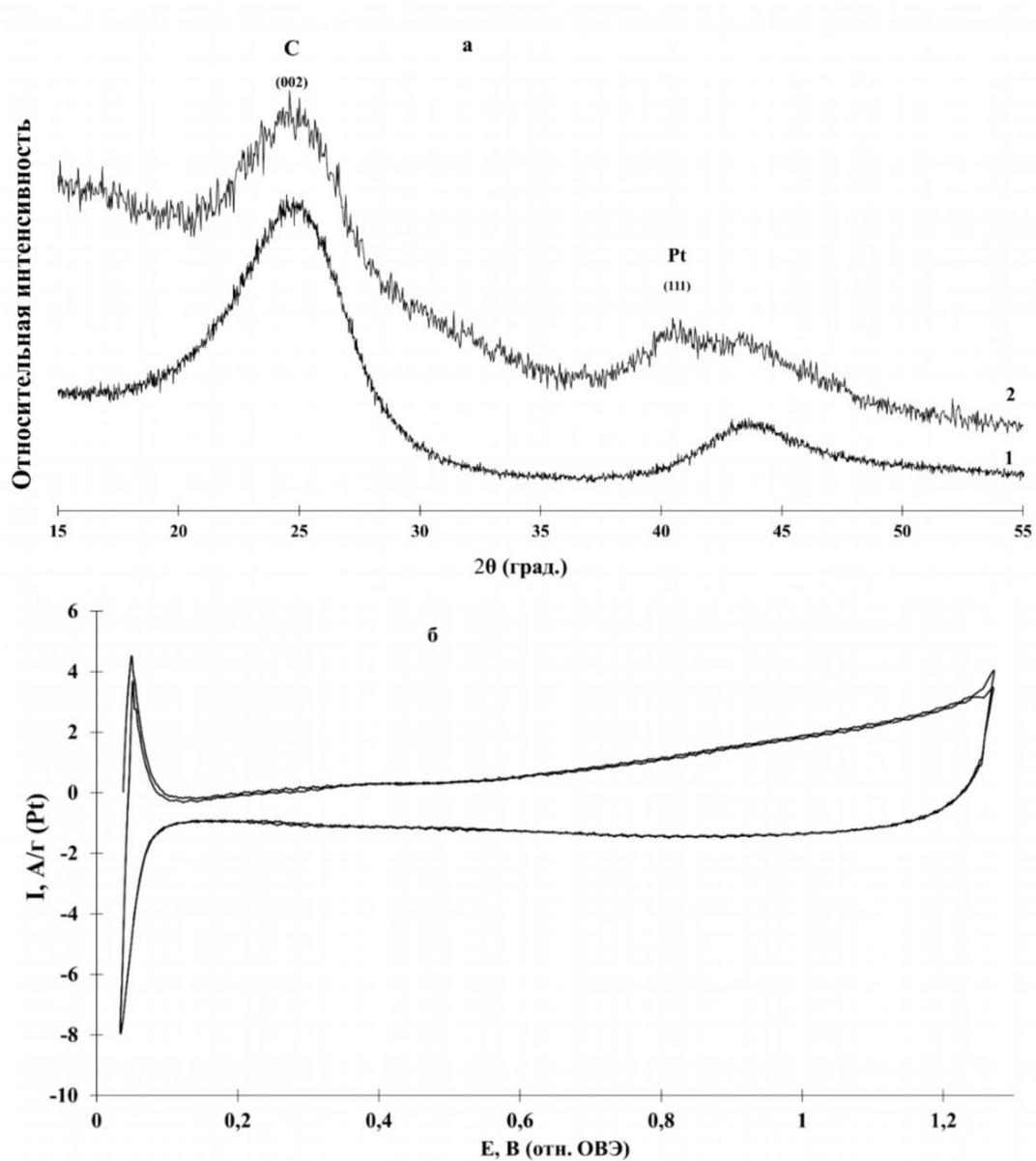


Рисунок 4.4 – Рентгеновская дифрактограмма (а) углерода Vulcan XC72 (1) и образца Co/C_8 (7.7% Co) после обработки при перемешивании в растворе H_2PtCl_6 (2), а также (б) его циклическая вольтамперограмма (2-й цикл) 0.1 М HClO_4 , атмосфера Ar

Циклическая вольтамперограмма обработанного в хлорплатиновой кислоте образца (рисунок 4.4б) также отличается от ЦВА образца Co/C_8 до обработки (рисунок 4.3). На ней отсутствуют пики окисления кобальта и/или оксида кобальта (II), но появляются пики в водородной области, характерные для платиносодержащих катализаторов, данные пики связаны с адсорбцией и десорбцией атомарного водорода на/с поверхности наночастиц платины.

Проведенные эксперименты демонстрируют сложный характер превращений, протекающих на поверхности композитных носителей, содержащих металлический кобальт и оксид кобальта (II), в процессе химического осаждения на них наночастиц платины из растворов H_2PtCl_6 .

Для нанесения частиц платины на CoO/C материалы был выбран метод синтеза с использованием в качестве восстановителя тетрагидридобората натрия. Совместный анализ данных вольтамперометрии и рентгенофазового анализа позволяют предположить, что поскольку синтез шел в кислой среде (pH=3), как это описано в методике (глава 2.3.2), происходило совместное восстановление кобальта и платины с образованием наночастиц твердого раствора, содержащего оба металла.

По результатам анализа состава и структуры полученных CoO/C образцов, в качестве исходных носителей для осаждения наночастиц платины были выбраны материалы с содержанием кобальта 5.9 (CoO/C_7) и 7.7 (CoO/C_8) % масс. Состав и структурные особенности, полученных в результате боргидридного синтеза платиносодержащих катализаторов, были изучены методами рентгеновской дифрактометрии и термогравиметрии. В качестве образца сравнения был выбран коммерчески производимый Pt/C электрокатализатор JM20. Из данных рентгеновской дифракции по уравнению Шеррера [180] для всех образцов были рассчитаны средние размеры металлических НЧ (таблица 4.2).

При рассмотрении рентгеновских дифрактограмм образцов PtCo/C_7 и PtCo/C_8 наблюдается отсутствие пиков, относящихся к фазам

металлического кобальта и оксидов кобальта. Однако максимумы отражения металлической фазы смещены в область больших значений углов 2θ (рисунок 4.5а, 4.5б), по сравнению с фазой чистой платины, что свидетельствует о формировании твердого раствора платина-кобальт [92].

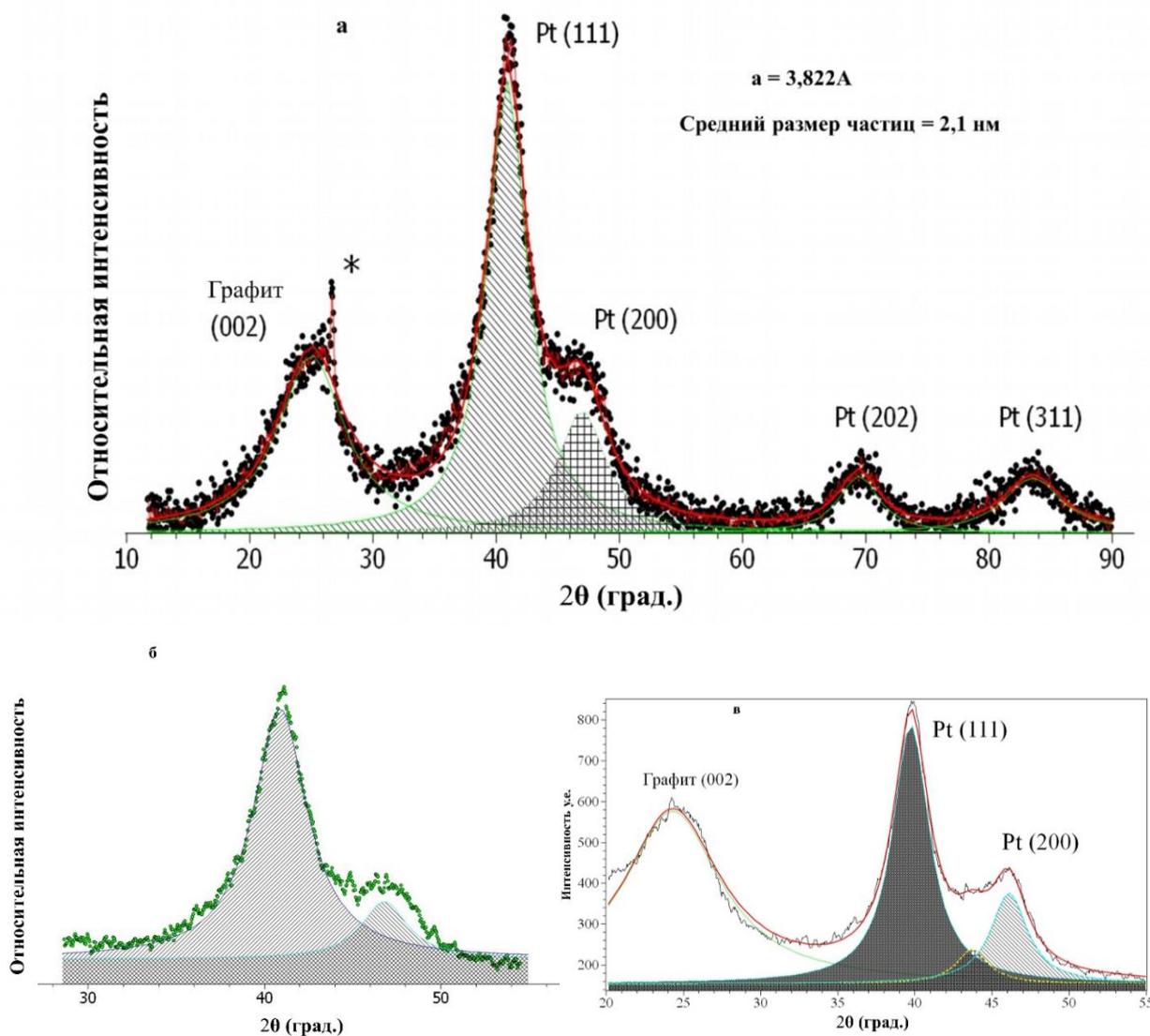


Рисунок 4.5 – Обработка рентгеновских дифрактограмм образцов PtCo/C_7 (а), PtCo/C_8 (б) и Pt/C(в)

Следствием формирования разупорядоченного твердого раствора платины и кобальта является уменьшение параметра решётки образцов PtCo/C_7 (3.822\AA) и PtCo/C_8 (3.823\AA), по сравнению с чистой платиной (3.923\AA). Экстраполяцией зависимости величины параметра решётки от содержания металлов по закону Vegarda [92] можно приближенно оценить

состав твердого раствора (таблица 4.2), который для данных материалов примерно соответствует формуле Pt_3Co . По-видимому, в процессе боргидридного синтеза при нанесении платины на CoO/C материалы, одновременно с химическим восстановлением платины (IV) боргидридом натрия происходит также восстановление кобальта (II) из его оксида или перешедших в раствор в кислой среде ионов кобальта. В результате на поверхности углеродного носителя формируются биметаллические наночастицы твердого раствора платина-кобальт со средним размером кристаллитов около 2 нм.

Таблица 4.2. Структурные характеристики $PtCo/C$ электрокатализаторов

Образец	$\omega(Pt)$, %	Состав (расчет по закону Вегаарда)	Средний размер кристаллитов Pt, (PtCo), нм
PtCo/C_7	17	$\sim Pt_3Co$	2.1 ± 0.2
PtCo/C_8	14	$\sim Pt_3Co$	2.3 ± 0.2
JM20	20	Pt	2.2 ± 0.2

4.3 Электрохимическое поведение платиновых катализаторов, полученных на основе CoO/C носителя

Следующим этапом исследования стало изучение электрохимических характеристик катализаторов в трехэлектродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода. Необходимо отметить, что при разработке и очистке поверхности катализатора путем вольтамперометрического циклирования в течении 100 циклов, $PtCo/C$ -материалы демонстрируют характерную для платиноуглеродных систем форму ЦВА (рисунок 4.6), с некоторыми отличиями от Pt/C катализаторов. При этом очевидно, что вид всех ЦВА $PtCo/C$ -катализаторов существенно отличается от ЦВА для исходного CoO/C материала (рисунок 4.3). В частности, на них отсутствуют пики растворения металлического кобальта

(при $E = 0.4$ В), что косвенно подтверждает формирование однофазной системы (твёрдого раствора) Pt-Co [196].

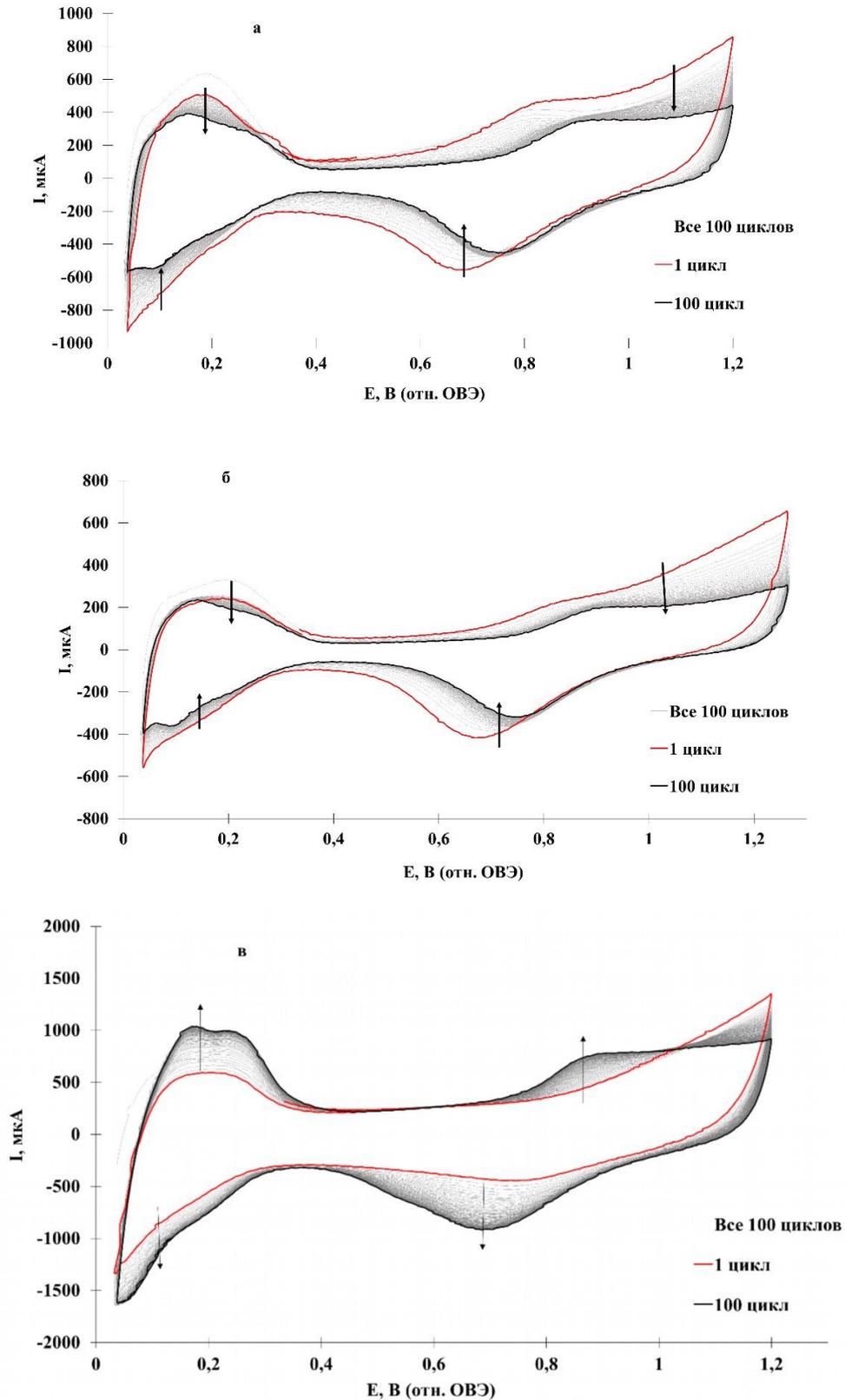


Рисунок 4.6 – Циклические вольтамперограммы (100 циклов), полученные в ходе предобработки материалов: а – PtCo/C_7; б – Pt/Co/C_8; в – JM20

На вольтамперных кривых PtCo/C (рисунок 4.6) также отсутствуют пики, связанные с превращениями оксида кобальта (II), что хорошо коррелирует с данными рентгеновской дифрактометрии (рисунок 4.5). Из общих соображений понятно, что некоторая часть кобальта, не вошедшего при синтезе в твердый раствор Pt-Co может находиться в составе исходных PtCo/C материалов в виде рентгеноаморфных оксидов, которые могут растворяться в кислой среде электролита. Кроме того, на ЦВА для PtCo/C-материалов появляются характерные для платиносодержащих катализаторов пики в водородной и кислородной областях (рисунок 4.6). Несмотря на некоторое отличие массовой доли металлов в PtCo/C образцах, они демонстрируют очень похожее поведение в ходе стандартизации. Так, для кобальтсодержащих образцов (рисунок 4.6а,б) величины анодных и катодных токов, так же, как и количество электричества, пошедшего на адсорбцию/десорбцию водорода, несколько снижаются в процессе стандартизации, происходит сдвиг характерных пиков в кислородной области в область более положительных потенциалов, что косвенно свидетельствует об изменениях в составе/структуре катализатора.

В ходе вольтамперометрической стандартизации коммерческого образца JM20 (рисунок 4.6в), в отличие от PtCo/C, отмечено расширение области адсорбции/десорбции монослоя водорода; на кривых появляются более четкие максимумы в водородной и кислородной областях, наблюдается увеличение анодного и катодного тока. Все это свидетельствует об очистке и разработке поверхности платины. Циклические вольтамперограммы стандартизированных электродов, по которым был произведен расчет ЭХАП (смотрите раздел «Экспериментальная часть»), представлены на рисунке 4.7, а величины ЭХАП, рассчитанные по водородной области ЦВА, приведены в таблице 4.3.

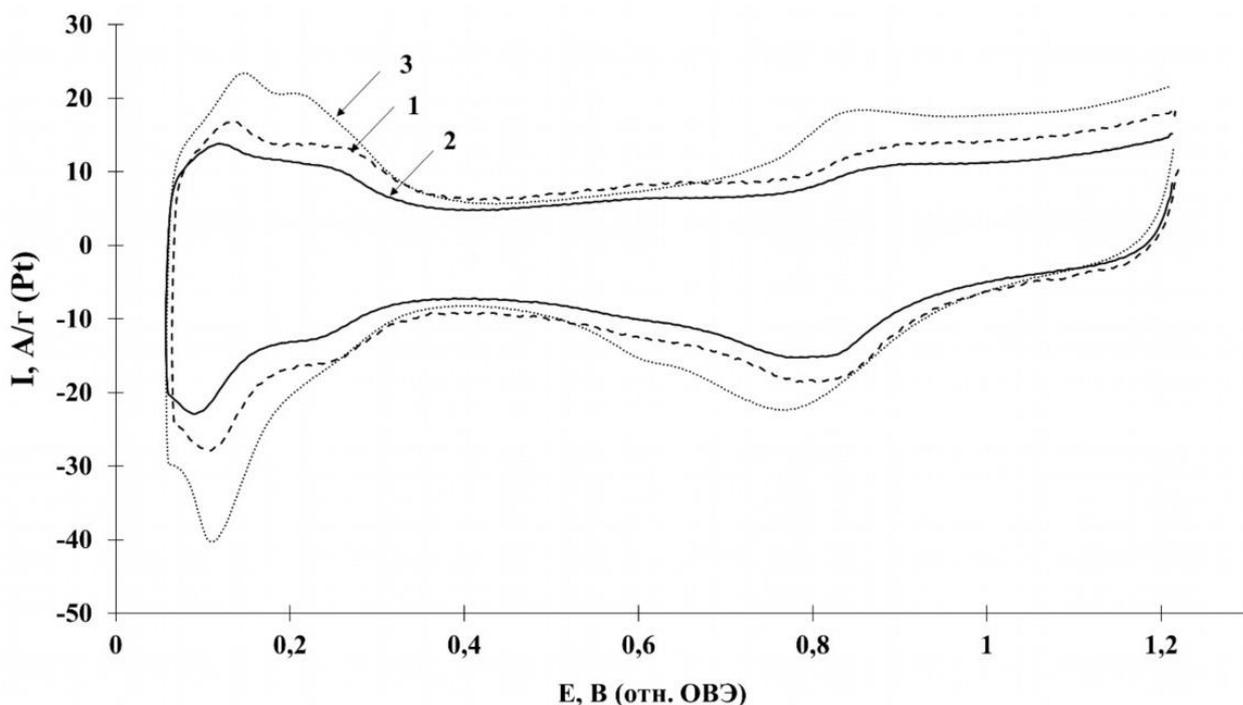


Рисунок 4.7 – Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) активированных PtCo/C-материалов: 1 – PtCo/C_7; 2 – PtCo/C_8; 3 – JM20

Таблица 4.3 Электрохимические характеристики PtCo/C электрокатализаторов

Образец	ЭХАП м ² /г(Pt)	Масс- активность, А/г(Pt) (E = 0.90 В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) (E = 0.90 В)	E _{1/2} (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов (при E = 0.90В)
PtCo/C_7	40±5	372±18	9.3±0.93	0.93	4.3
PtCo/C_8	50±4	284±14	5.7±0.57	0.90	3.8
JM20	74±7	220±11	3.3±0.33	0.91	4.2

Несмотря на разные условия электроосаждения кобальта и некоторое отличие его содержания в образцах, вид кривых двух PtCo/C материалов идентичен (рисунок 4.7, кривые 1,2). Для коммерческого образца по сравнению с PtCo/C катализаторами характерны более высокие значения удельных токов во всем диапазоне потенциалов (рисунок 4.7, кривая 3). С учетом этих особенностей расчетная величина ЭХАП у JM20 оказалась

достаточно высокой ($74 \text{ м}^2/\text{г}$). Величина ЭХАП, рассчитанная для образцов PtCo/C_8, PtCo/C_7, была несколько меньше ($40 - 50 \text{ м}^2/\text{г}$), что, в числе прочего, может быть обусловлено более агломерацией наночастиц PtCo в этих материалах (таблица 4.3).

Таким образом, PtCo/C-катализаторы в процессе предобработки (рисунок 4.6а,б) демонстрируют аналогичное поведение Вольтамперограммы, зарегистрированные на стандартизированной поверхности изученных катализаторов также имеют сходный вид (рисунок 4.7). Сравнение потенциодинамических кривых, полученных на вращающемся дисковом электроде для кобальтсодержащих электрокатализаторов (рисунок 4.8а-в, кривые 1, 3, 5), показало, что большей активностью в РВК обладает образец PtCo/C_7. Этот образец характеризуется наибольшим значением потенциала полуволны и наиболее высокой масс-активностью (таблица 4.3).

Несмотря на более низкие значения ЭХАП образца PtCo/C_7 по сравнению с коммерческим материалом, кобальтсодержащий катализатор обладает масс-активностью в РВК, более чем в 1.5 раза превышающей активность образца JM20: 372 против 224 А/г (таблица 4.3). Причина повышенной активности PtCo/C материалов в РВК может быть связана с промотирующим действием кобальта, образующего с платиной твердый раствор. Также необходимо отметить, что твердый раствор состава Pt₃Co широко описан в литературе и, по мнению многих исследователей, является оптимальным.

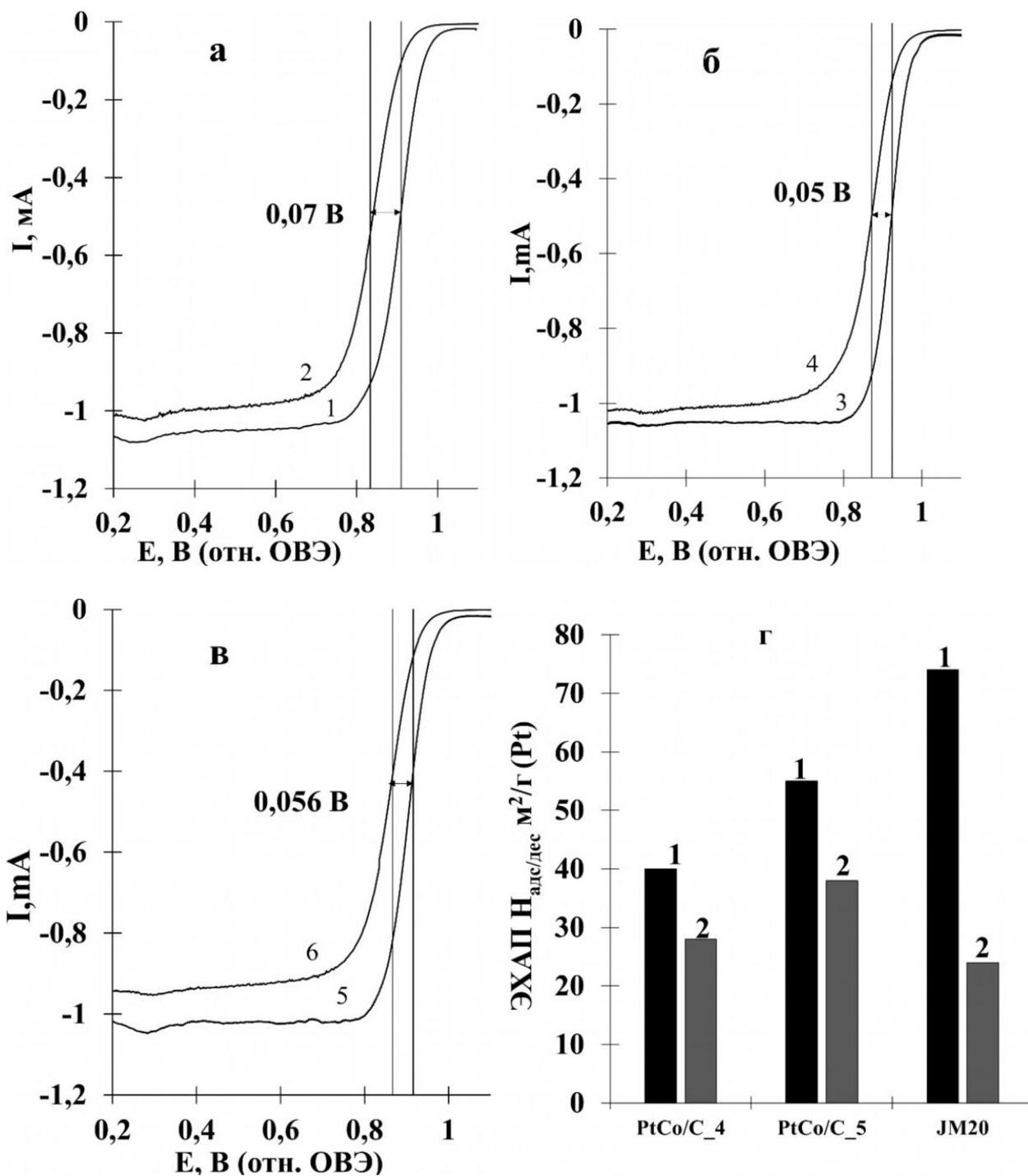


Рисунок 4.8 – Зависимость удельной скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода на образцах: 1 – Pt/Co/C₇; 2 – Pt/Co/C₈; 3 – JM20. Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 оборотов в минуту. 0.1 М HClO₄, атмосфера O₂. (г) – значения ЭХАП катализаторов до (1, 3, 5) и – после (2, 4, 6) стресс-теста

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют объяснить большую активность материала PtCo/C_7, по сравнению с PtCo/C_8. Можно предположить, что повышенная активность связана с оптимальным составом поверхности наночастиц этого катализатора. Масс-активность образца PtCo/C_8 в РВК оказалась незначительно выше активности коммерческого материала JM20 (таблица 4.3, рисунок 4.8, кривые 3,5). Несмотря на большее значение ЭХАП, этот образец значительно уступает образцу PtCo/C_7. Расчет количества электронов (n), участвующих в токогенерирующей реакции, показал, что для всех исследованных катализаторов величина n находится в интервале 3.8 – 4.3, что свидетельствует о преимущественном 4-х электронном механизме разряда молекул кислорода.

Эксперименты по оценке стабильности образцов PtCo/C катализаторов, проведенные в “жестком” режиме стресс-тестирования (см. раздел 2.6.6), показали снижение ЭХАП после 2000 циклов: с 40 до 28 м²/г для образца PtCo/C_7 (~ 30% от начальной величины) и с 50 до 37 для PtCo/C_8 (~ 33% от начальной величины) (таблица 4.3, рисунок 4.8). Коммерческий Pt/C-электрокатализатор при этом деградирует значительно сильнее: за 2000 циклов его ЭХАП изменялась от 73 до 28 м²/г (Pt). Кроме снижения величины ЭХАП в ходе стресс-тестов наблюдался закономерный сдвиг потенциала полувольты РВК в область менее положительных потенциалов, поэтому масс-активность катализаторов после завершения стресс-теста была сопоставлена при более низком потенциале – 0.85 В. По результатам измерений активности в РВК после стресс-теста (рисунок 4.8, таблица 4.4), кобальтсодержащие катализаторы также продемонстрировали повышенную стабильность по сравнению с Pt/C катализатором JM20. Отметим, что для катализатора JM20 характерен большой сдвиг потенциала полувольты ($E_{1/2}$) по сравнению с катализаторами PtCo/C_7 и PtCo/C_8 (рисунок 4.8). В целом, последовательность, которая была установлена до стресс-тестирования по совокупности характеризующих активность параметров для всех трех

материалов, сохраняется. Катализаторы PtCo/C_7 и PtCo/C_8 демонстрируют масс-активность после стресс-тестирования в 2.6 и 2.1 раза выше, чем JM20 при потенциале – 0.85В. При этом Pt/C материал деградирует быстрее, по сравнению с PtCo/C катализаторами: активность Pt/C катализатора после стресс-теста значительно ниже, по сравнению с PtCo/C материалами, в отличие от начальной активности. Эксперименты, проведенные в режиме «жесткого» вольтамперометрического стресс-тестирования (диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В), показали, что лучший из полученных каталитических материалов - PtCo/C_7 почти в 4 раз стабильнее, исходя из изменения величины ЭХАП, и в 2.6 раза - по изменению масс-активности в РВК, по сравнению с коммерческим образцом JM20.

Таблица 4.4 Характеристики катализаторов после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В (2000 циклов)

Образец	ЭХАП, м ² /г	Масс-активность в РВК, А/г при E = 0.85В	E _{1/2} , В (ω=1600 об/мин)	Относительная стабильность, рассчитанная по ЭХАП, %
PtCo/C_7	28±3	380±19	0.88	70
PtCo/C_8	37±4	310±15	0.86	67
JM20	24±2	145±7	0.87	17

Мы полагаем, что предварительное формирование оксида кобальта на поверхности углеродного носителя способствует неоднородному распределению компонентов в наночастицах Pt-Co их при последующем образовании, то есть приводит к сегрегации платины в их поверхностных слоях. Отметим, что при получении биметаллических материалов восстановитель добавляли практически сразу после добавления хлорплатиновой кислоты, поскольку, как было отмечено ранее, после добавления раствора кислоты происходит растворение кобальта. В данном случае мы предполагаем, что оксид кобальта после добавления кислоты не

успевают полностью раствориться до добавления восстановителя и восстановление металлов происходит преимущественно на поверхности частиц кобальта. Закрепление биметаллических наночастиц на поверхности углеродного носителя может быть более прочным, чем в случае наночастиц чистой платины [164, 165]. Все это, по-видимому, и обуславливает более высокую стабильность PtCo/C катализаторов по сравнению с Pt/C, как отмечалось и в работах [164, 165].

5 СИНТЕЗ CoO/C МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОБАЛЬТА НА УГЛЕРОДНУЮ ПАСТУ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ

5.1 Разработка метода синтеза CoO/C материалов электроосаждением металлов на углеродную пасту

Ранее разработанная (см. раздел 4.1) методика электроосаждения кобальта на углерод, находящийся в суспензии, к сожалению, не позволяет получить CoC/C материалы с высокой долей металлической компоненты. При этом наиболее удачные образцы CoO/C материалов были получены из многокомпонентного электролита сложного состава. Тем не менее, достаточно высокие характеристики катализаторов, полученных на основе CoC/C носителей, явились стимулом к разработке новой методики электроосаждения, которая позволяла наносить частицы кобальта на углеродный носитель из стандартных сульфатных электролитов кобальтирования с высокой загрузкой металлической компоненты. С учетом литературных данных [42] для решения этой задачи была сконструирована ячейка, в которой катодом являлась донная никелевая пластина (рисунок 5.1). Синтез структур Co_xO_y/C производили путем электрохимического осаждения кобальта на углеродную пасту, нанесенную ровным слоем на никелевый катод. Пасту получали путем диспергирования 1 г углерода марки Vulcan XC72 в органическом растворителе в течение 1 мин. Для оптимизации микроструктуры прикатодного углеродного слоя (суспензии) (рисунок 5.1) исследовали органические растворители разного состава. Ячейку заполняли электролитом следующего состава: $CoSO_4 \times 7H_2O$ - 500 г/л, NaCl - 15, H_3BO_3 - 45, после чего в электролит аккуратно (для предотвращения преждевременного размытия суспензии) погружали графитовый анод и производили электроосаждение. Как видно из схемы процесса (рисунок 5.1), при пропускании тока через ячейку происходит осаждение частиц металла на поверхность углеродной суспензии, в которой, вследствие диффузии и размывания за счет закипания и выделения газообразного водорода на поверхности углерода, происходит

постоянное обновление поверхности. После электроосаждения суспензии отфильтровывали продукт на воронке Бюхнера через фильтр «синяя лента», многократно промывали дистиллированной водой и изопропиловым спиртом. Затем помещали фильтр с материалом в чашку Петри и оставляли в сушильном шкафу. В процессе пребывания Co/C в электролите, его фильтрации и высушивания, происходило окисление наночастиц металлического кобальта, вследствие чего материал, полученный после завершения электролиза, представлял собой CoO/C.

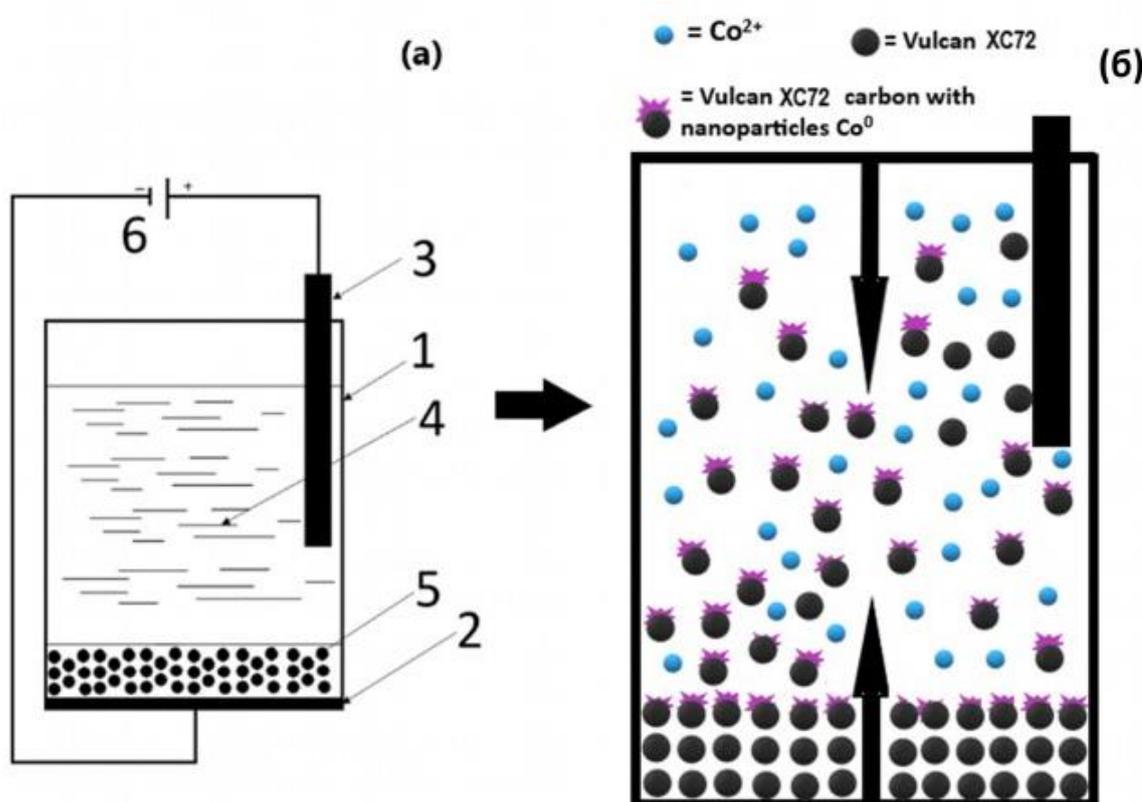


Рисунок 5.1 – Схема установки для синтеза CoO/C материалов путем электроосаждения (а). Установка содержит: тefлоновый корпус 1, никелевый катод 2, графитовый анод 3, электролит 4, углеродная суспензия 5, источник постоянного тока 6, схема процесса (б)

При разработке данной методики были изучены несколько составов углеродной пасты, которой покрывалась поверхность катода. На начальном этапе разработки пасту диспергировали в 8 мл электролита, однако,

полученная таким методом суспензия слишком быстро переходила в объём электролита при проведении электроосаждения, вследствие чего массовая доля осажденного кобальта оказывалась низкой. В связи с этим была предпринята попытка замены электролита на органический растворитель. В качестве такого растворителя был выбран N-метилпирролидон, который в работе [83] был использован для создания каталитических чернил. Таким образом углеродную пасту диспергировали в 5 мл N-метилпирролидона. Для такой пасты наблюдалось снижение проводимости, однако, при этом наблюдался медленный переход углерода в объём электролита. Массовая доля оксида кобальта в материалах, полученных таким образом, оказалась выше, чем для материалов, полученных из пасты, полученной совместным диспергированием электролита с углеродом марки Vulcan XC72 (Таблица 5.1). Для улучшения микроструктур слоя в N-метилпирролидон было решено внести добавку 0.01г ПВДФ. Для Co_xO_y/C материалов, полученных на основе пасты такого состава, отмечалось значительное увеличение массовой доли оксида кобальта увеличение по сравнению с пастой полученной на основе только N-метилпирролидона (таблица 5.1). Так как на основе пасты, в состав которой входил ПВДФ, были получены материалы с оптимальной массовой долей оксида кобальта, для них были подробно изучены зависимости массовой доли оксида от концентрации и токового режима таблица 5.2. При этом было установлено, что с ростом концентрации электролита происходит рост массовой доли оксида кобальта. В то же время, при токах ниже 0.4 А оксида кобальта в образцах обнаружено не было (таблица 5.2).

Таблица 5.1 Зависимость массовой доли осажденного кобальта от состава суспензии и условий электролиза (количество пропущенного электричества $Q = 33.6$ Кл, электролит $\text{CoSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ 500 г/дм³ + HBO_3 40 г/дм³)

№	Состав суспензии	m(C), г	I, А	τ , мин	$\omega(\text{M}_x\text{O}_y)$, %
1	Электролит + Vulcan XC72	1	1.6	21	0.5
2	Электролит + Vulcan XC72	1	1.2	28	3.5
3	N-метилпирролидон + Vulcan XC72	1	1.6	21	5.4
4	N-метилпирролидон + Vulcan XC72	1	1.2	28	6.2
5	N-метилпирролидон + Vulcan XC72 + ПВДФ	1	1.6	21	9.0
6	Глицерин + Vulcan XC72	1	1.2	28	38.2

Таблица 5.2 Зависимость массовой доли осажденного оксида кобальта от концентрации электролита и условий электролиза (количество пропущенного электричества $Q = 33.6$ Кл; $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 500 г/дм³ + HBO_3 – 40 г/дм³)

№	Плотность пропускаемого тока А/см ²	Длительность пропускания тока, мин	Концентрация электролита г/дм ³	Массовая доля оксида кобальта %
1	1.6	21.0	500	20.2
2	1.6	21.0	250	15.0
3	1.6	21.0	100	9.0
4	3.0	12.0	500	9.5
5	1.2	28.0	500	14.3
6	0.8	42.0	500	25.0
7	0.5	67.2	500	5.0

Одной из основных проблем для исследованного типа суспензии является быстрое старение N-метилпирролидона. С учетом этого, в качестве органического компонента был также изучен глицерин (таблица 5.1). В этом случае материалы были синтезированы на основе пасты, полученной диспергированием углерода в 5 мл глицерина. Использование углеродной пасты такого состава позволило получить материалы с наиболее высокой массовой долей оксида кобальта. С учетом полученных результатов данный тип пасты также был протестирован в различных токовых режимах электроосаждения (таблица 5.3).

Отметим, что фактическое время электроосаждения было меньше, чем необходимое для пропускания расчетного количества электричества. Это связано с тем, что после перехода углеродной пасты в суспензию происходило резкое уменьшение сопротивления и происходит рост силы тока на источнике тока. В этот момент электроосаждение металлов прекращали. Экспериментально было установлено, что время, когда происходит полное смывание суспензии с поверхности катода, зависит от токового режима. Так при токе в 0.7А этот процесс происходит за ~ 15 мин, а при токе в 1.4 А ~ 4 мин, что может быть связано с более интенсивным выделением газообразного водорода и закипанием электролита. Отметим, что для вышеописанного метода не было установлено четкой зависимости массовой доли оксида, нанесенного на углеродный носитель, от токового режима (таблица 5.3). Тем не менее, в зависимости от необходимого количества металлической компоненты на углеродном носителе, на основе полученных данных были выбраны оптимальные токовый режимы.

Таблица 5.3 Зависимость массовой доли осажденного оксида кобальта в CoO/C от условий электролиза (количество пропущенного электричества $Q = 33.6$ Кл; $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} - 500$ г/дм³ + $\text{HBO}_3 - 40$ г/дм³)

№	Плотность пропускаемого тока А/см ²	Расчётная Длительность пропускания тока, мин	Фактическая длительность пропускания тока, мин	Массовая доля оксида кобальта %
1	3.0	12.0	0.5	0.0
2	1.6	21.0	3.0	8.0
3	1.4	24.0	4.0	25.0
4	1.2	28.0	9.0	38.2
5	1.0	33.6	12.0	18.3
6	0.9	37.3	12.0	20.3
7	0.7	48.0	15.0	8.0
8	0.5	67.2	23.0	4.5

5.2 Микроструктурные характеристики CoO/C материалов, полученных методом электроосаждения

Для полного исследования структуры были выбраны образцы 2 и 6 таблица 5.3 материалы с массовой долей оксида 8 и 25%. Для подтверждения присутствия CoO, образцы были изучены методом рентгенофазового анализа. На дифрактограммах полученных образцов (рисунок 5.2а) присутствует отражение углеродного носителя и только один слабо выраженный пик, который может быть отнесён к фазе CoO. На дифрактограммах отожжённого остатка, полученного после проведения гравиметрического анализа CoO/C образцов, присутствуют ярко выраженные пики фазы Co_3O_4 (рисунок 5.2б). Таким образом, результаты РФА CoO/C образцов после отжига позволяют сделать выводы о наличии рентгеноаморфной оксидной фазы в CoO/C материалах, полученных методом электроосаждения.

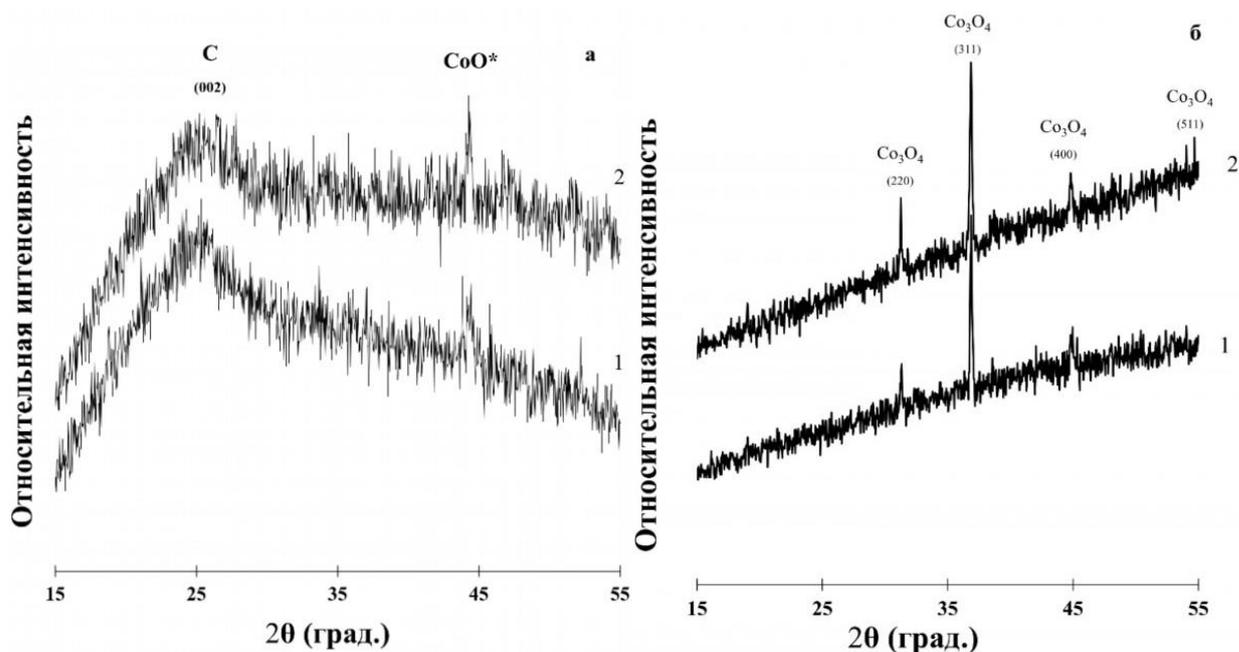


Рисунок 5.2 – Рентгеновские дифрактограммы материалов: (а) 1 – CoO/C - 8% и 2 – CoO/C - 25% (б) Рентгеновские дифрактограммы материалов 1 – CoO/C- 8% и 2 – CoO/C - 25% после проведения высокотемпературного окисления

На носитель с массовой долей CoO/C – 8% методом жидкофазного боргидридного синтеза была нанесена платина. В дальнейшем полученные таким образом катализаторы будут обозначены как PCC. Для определения влияния pH на характеристики полученных материалов синтез проводили в щелочной (pH=13), нейтральной (pH=7) и кислой (pH=2) среде. Количество прекурсора платины (H_2PtCl_6) рассчитывали таким образом, чтобы при полном восстановлении прекурсора атомное соотношение Pt : Co в полученном материале составляло 1 : 1. Фактически массовая доля Pt в материалах, полученных в различных средах, (таблица 5.4) находится в интервале от 13 до 16%. Атомное соотношение Pt - Co в полученных образцах, рассчитанное по данным РФЛА, показывает меньшее содержание кобальта в образцах, по сравнению с ожидаемым по загрузке прекурсоров (таблица 5.4). Данный факт может быть связан с потерями кобальта в процессе синтеза. При синтезе в нейтральной среде они минимальны. По результатам рентгеновской

дифрактометрии PtCo/C материалов, полученных в различных средах, можно идентифицировать фазу углерода по отражению C(002) в области около 25° и фазу платины по отражениям Pt(111) и Pt(200) в области 2Θ 41° и 47° , соответственно (рисунок 5.3). В то же время положение отражений Pt(111) и Pt(200) для всех исследованных PtCo/C катализаторов смещено в область больших значений углов 2Θ , по сравнению с фазой платины (рисунок 5.3, кривые 1,2,3). Такое смещение свидетельствует о формировании твердого раствора платина-кобальт [92]. При этом для коммерческих Pt/C катализаторов JM20 и JM40 характерно расположение отражений платины в области углов 2Θ 39.9° и 45.6° (рисунок 5.3, кривые 5,6), что соответствует параметру кристаллической решетки платины. Необходимо отметить, что независимо от среды синтеза для всех полученных PtCo/C материалов наблюдаются близкие значения параметров кристаллической решетки (Å) металлической компоненты, в интервале 3.872 \AA до 3.877 \AA . Образование твердого раствора PtCo подтверждают меньшие значения (a), по сравнению с параметром кристаллической решетки платины (3.923 \AA). В то же время рассчитанный по закону Vegard состав твердого раствора Pt-Co, не соответствует составу по данным элементного анализа (таблица 5.4). По данным расчета по Vegardu в состав твердого раствора входит намного меньше кобальта, чем содержится в материале. Такой результат может быть связан с неполным вхождением кобальта в состав твердого раствора Pt-Co в процессе синтеза и наличием отдельной рентгеноаморфной фазы оксида кобальта. Отметим, что все отражения на рентгенограммах характеризуются значительным уширением, что связано с нанодисперсностью материала. Расчет среднего размера кристаллитов платины, проведенный по уширению отражений на РФА, показал, что PtCo/C образцы PCC1 и PCC2 характеризуются средним размером кристаллитов 2.8 и 2.6 нм, что близко к размеру кристаллитов платины у коммерческого катализатора HiSPEC3000 (таблица 5.4)

Таблица 5.4. Характеристики материалов РСС, полученных на основе СоО/С носителей

Образец	Среда синтеза	Массовая доля Pt. % масс.	Состав металлической компоненты по данным РФА	Соотношение платины и кобальта в материале (РФЛА)	Средний размер кристаллитов Pt, (PtCo) нм	Параметр решетки, Å
РСС1	Щелочная	16±1.6	Pt _{6,4} Co	Pt _{1,9} Co	2.8±0.2	3.872
РСС2	Нейтральная	14±1.4	Pt _{6,9} Co	Pt _{1,6} Co	2.6±0.2	3.875
РСС3	Кислая	13±1.3	Pt _{7,3} Co	Pt _{1,7} Co	3.8±0.3	3.877
РСС4	Нейтральная	30±3.0	Pt _{7,1} Co	Pt _{1,1} Co	3.3±0.3	3.876
JM20	-	20	-	-	2.3±0.2	3.923
JM40	-	40	-	-	3.0±0.3	3.923

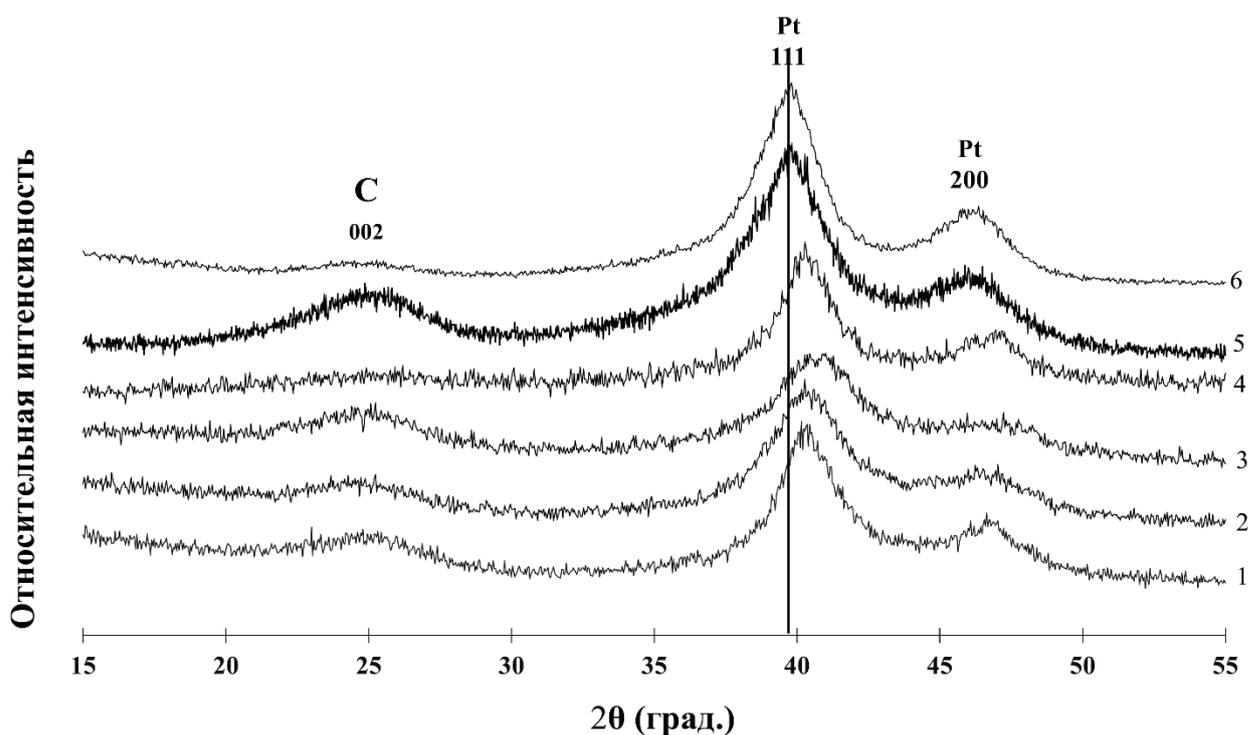


Рисунок 5.3 – Рентгеновские дифрактограммы PtCo/C материалов: 1 – PCC-3; 2 – PCC-1; 3 – PCC-2; 4 – PCC-4; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец Pt/C (JM40).

Однако катализатор PCC3, полученный в кислой среде, характеризуется *большим* средним размером кристаллитов 3.8 ± 0.3 нм. Таким образом, использование кислой среды в процессе синтеза PtCo/C катализаторов привело к неудовлетворительным результатам с точки зрения низкой массовой доли металлов и большего размера частиц, по сравнению с материалами, синтезированными в нейтральной и щелочной средах. Наиболее благоприятной для получения PtCo/C является нейтральная среда, поскольку состав соответствующего материала наиболее близок к ожидаемому. Именно поэтому в нейтральной среде был получен ряд материалов с различной массовой долей металлов на углеродном носителе для изучения влияния соотношения Pt : Co в НЧ на структуру и свойства PtCo/C катализаторов. Установлено, что увеличение массовой доли платины от 14 до 30% приводит к незначительному увеличению среднего размера кристаллитов (по данным РФА) от 2.6 до 3.3 нм, практически не влияет на величину параметра

кристаллической решетки и приводит к снижению потерь кобальта в процессе синтеза, поскольку состав материала РСС4 ($Pt_{1.2}Co$) практически соответствует ожидаемому по загрузке прекурсоров (таблица 5.4). Отметим, что средний размер кристаллитов полученного материала РСС4 незначительно больше, чем у коммерческого аналога JM40.

Микроструктура и состав материалов РСС2 и РСС4 были также изучены методом ПЭМ (рисунок 5.4). На микрофотографиях образца РСС2 (рисунок 5.4а,в) присутствует большое количество наночастиц диаметром от 1.5 до 3.5 нм, а также отдельные крупные агломераты наночастиц. Средний размер PtCo наночастиц для РСС2 (3.0 нм) несколько выше среднего размера кристаллитов, определенного по данным РФА. Для образца РСС4 характерно достаточно узкое размерное распределение частиц в интервале от 3 до 5 нм (рисунок 5.4д), однако наблюдается большое количество крупных агломератов. Средний размер наночастиц (4.1 нм) также оказался несколько выше, чем средний размер кристаллитов (3.0 нм). Отметим, что ситуация, при которой средний размер металлических наночастиц, рассчитанный по данным ПЭМ, несколько выше, чем размер, рассчитанный по РФА, типична для Pt/C и PtM/C материалов, и может быть обусловлена разными причинами [30].

Сравнивая морфологию синтезированных PtCo/C материалов и аналогов, описанных в работах других авторов, отметим, что коммерческий PtCo/C катализатор с равномерным распределением PtCo наночастиц по поверхности углеродного носителя описан в работе Moriau с сотр. [90]. Так, в работе [90] продемонстрированы ПЭМ коммерческих PtCo/C, PtNi/C, PtCu/C катализаторов, при этом рассмотренный ими материал содержит частицы большего размера и значительное количество агломератов сферической формы. Аналогичные морфологические особенности PtCo/C катализаторов характерны для большого количества работ [30, 32, 90].

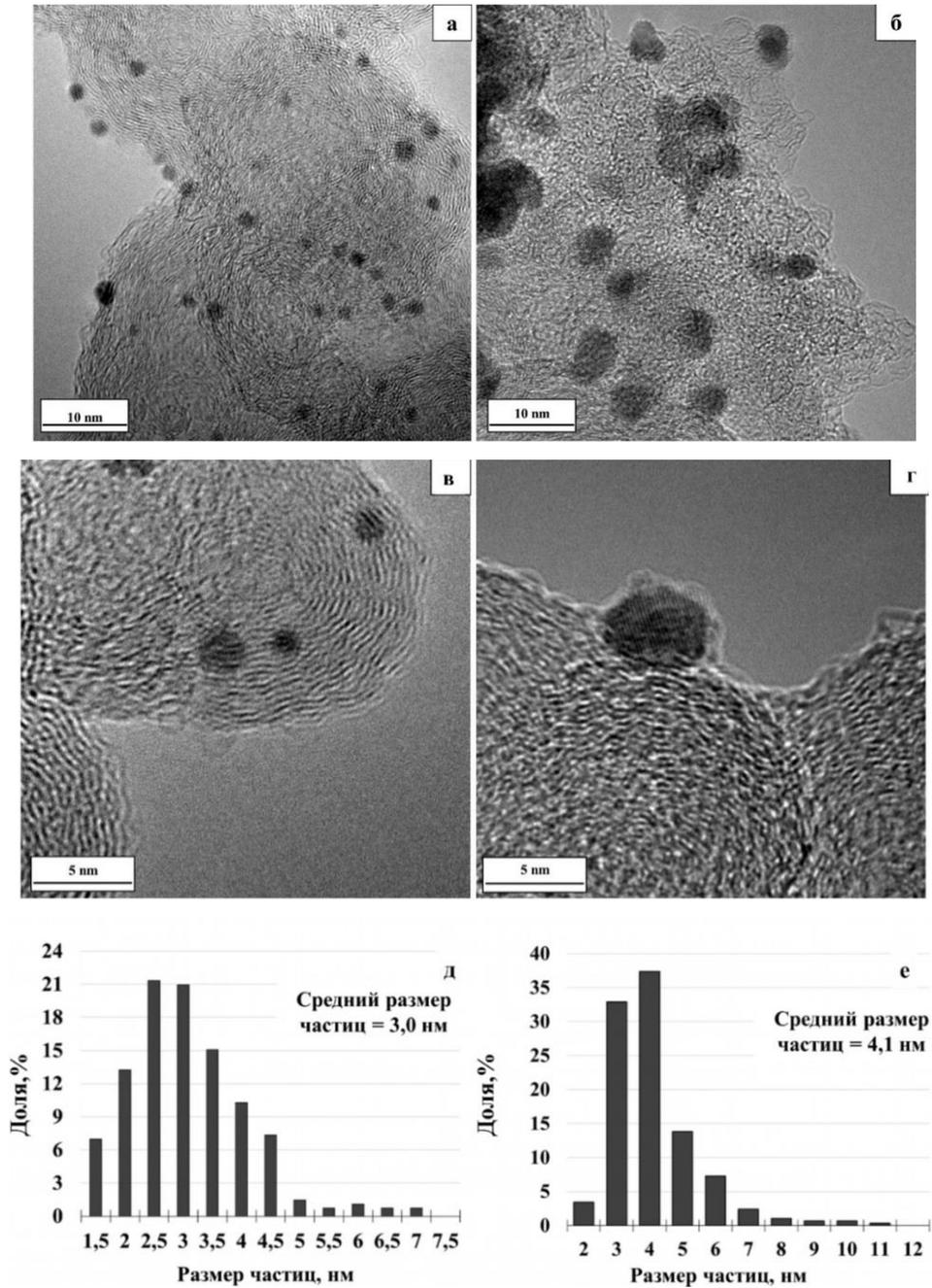


Рисунок 5.4 – ПЭМ фотографии фрагментов поверхности материала и гистограммы распределения PtCo наночастиц по размеру PSS2 (а,в,д) и PSS4 (б,г,е)

Результаты элементного картирования фрагментов поверхности материалов PSS2 и PSS4 указывают на преимущественную локализацию атомов платины и кобальта в одних и тех же местах (наночастицах) (рисунок 5.5), что также подтверждает преимущественное формирование биметаллических наночастиц в результате синтеза. Определение состава

исследуемых образцов методом локального микроанализа дало атомное соотношение $\text{PtCo}_{1.0}$ и $\text{PtCo}_{1.3}$ для PCC2 и PCC4, соответственно. Эти составы несколько отличаются от таковых, определенных другими методами анализа (таблица 5.4), но в целом подтверждают высокое содержание кобальта в полученных материалах. Данные отличия могут быть связаны с локальностью метода ПЭМ.

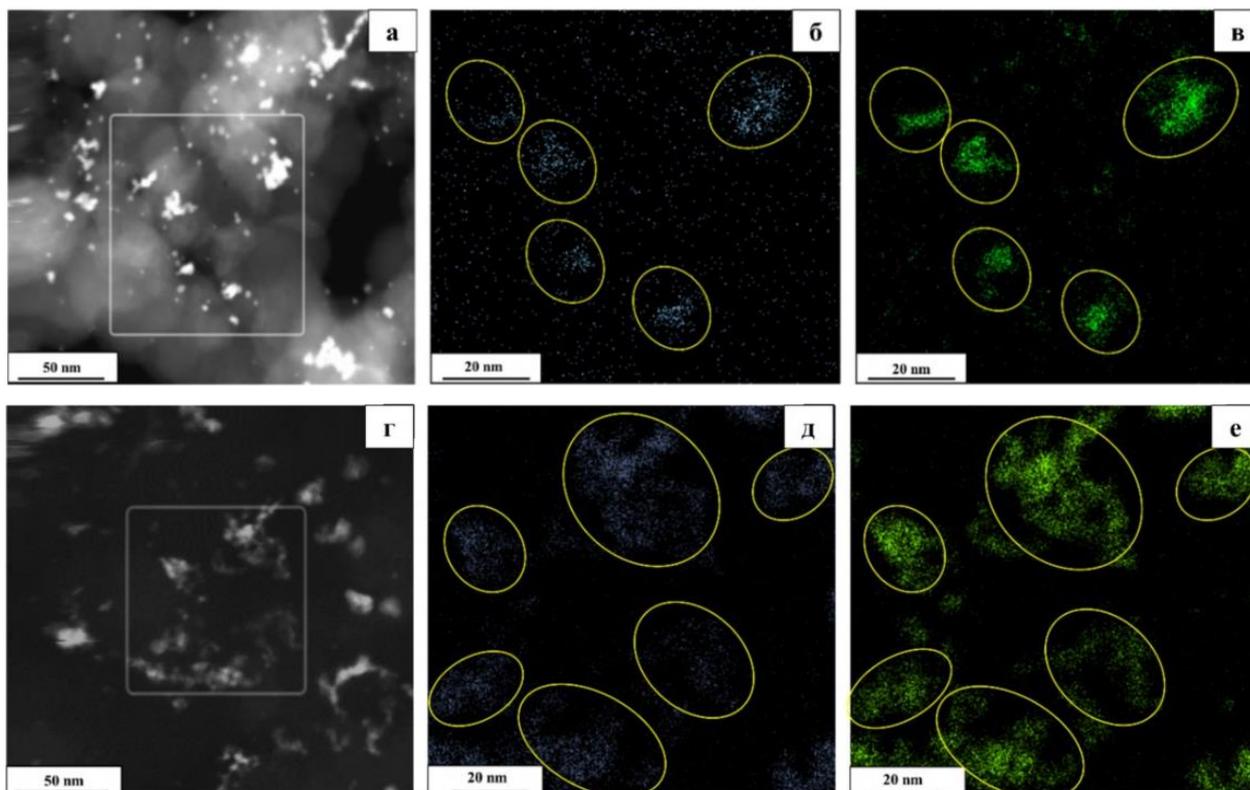


Рисунок 5.5 – Элементное картирование фрагментов поверхности PtCo/C образца PCC2 (а,б,в) и PCC4 (г,д,е)

Химическое состояние платины и кобальта, а также составы катализаторов PtCo/C и Pt/C определяли методом РФС. Типичные рентгеновские фотоэлектронные спектры углерода (C1s), кислорода (O1s), платины ($\text{Pt}4f_{7/2}$) и кобальта ($\text{Co}2p_{3/2}$) для PtCo/C материала PCC2 представлены на рисунке 5.6.

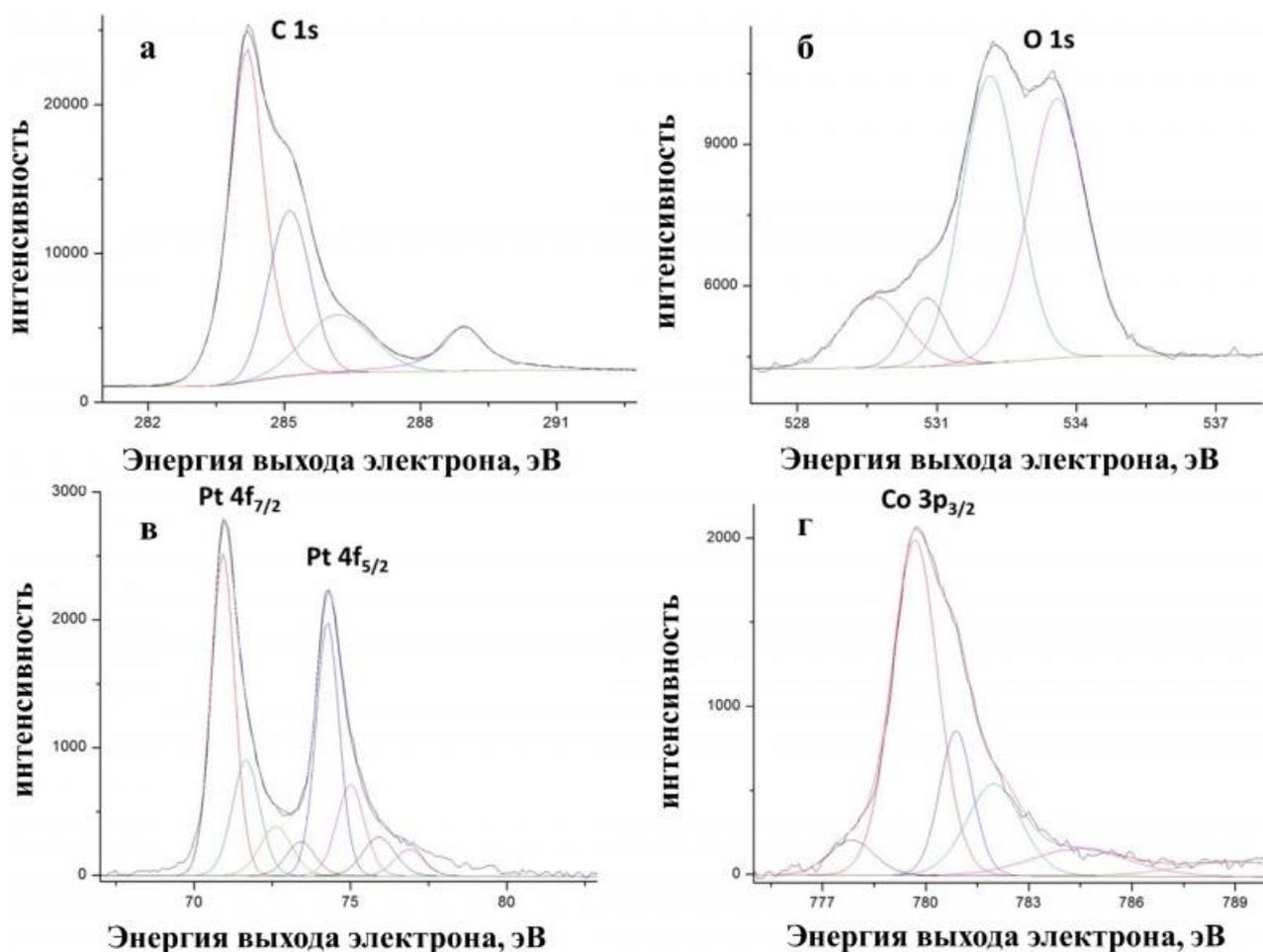


Рисунок 5.6 – XPS спектры (а) C 1s, (б) O 1s, (в) Pt 4f, (г) Co 3p PtCo/C катализатора PCC2

В Таблице 5.4 приведены энергии связи компонентов Pt4f_{7/2} и Co2p_{3/2} спектров для обоих PtCo/C образцов и коммерческого Pt/C катализатора. Энергии связи компонентов А Pt4f_{7/2} спектров соответствуют металлическому состоянию атомов платины. Количество оксида PtO (компонент В) не превышает 5-ти относительных % для PtCo/C материалов. Состояние атомов Со в PtCo/C катализаторах, прямо противоположно: кобальт почти полностью окислен до состояния СоО (компонент В Со2p_{3/2} спектров), а количество кобальта в металлическом состоянии составляет около 6 относительных % (компонент А Со2p_{3/2} спектров). Данный результат хорошо коррелирует с данными по составу твердого раствора Pt-Со (расчет по закону Вегарда), поскольку большое количество кобальта не вошло в состав твердого раствора с платиной и находится в окисленном состоянии. Отметим, что этот результат

коррелирует и с данными авторов [197], которые показали, что для Pt₃Co материалов содержание кобальта в металлическом состоянии по данным XPS составляет 9.4 атомных %. Определение элементного состава исследуемых образцов методом XPS продемонстрировало атомное соотношение PtCo_{1.0} и PtCo_{2.0} для PCC2 и PCC4, соответственно. Данные составы отличаются от таковых, рассчитанных по результатам других методов анализа (таблица 5.4), что может быть связано с особенностью метода, а именно определением состава поверхности. Отметим, что энергии связей, соответствующие металлической платине для PtCo/C материалов PCC2 (70.96 эВ) и PCC4 (70.89 эВ) смещены в область больших энергий выхода электрона, по сравнению с коммерческим Pt/C материалом (70.84 эВ) [198]. Таким образом результаты РФС подтверждают наличие биметаллических НЧ PtCo на углеродном носителе.

Таблица 5.5. Энергии связи и относительное содержание компонентов Pt4f_{7/2} и Co2p_{3/2} в спектрах исследованных образцов

Образец	Pt4f _{7/2} А		Pt4f _{7/2} В		Co2p _{3/2} А		Co2p _{3/2} В	
	E _b , эВ	%	E _b , эВ	%	E _b , эВ	%	E _b , эВ	%
JM40	70.84	94.2	73.44	5.8	-	0.0	-	0.0
PCC4	70.89	94.9	73.42	5.1	777.8	5.7	779.6	94.4
PCC2	70.96	95.1	73.47	4.9	778.0	6.5	779.7	93.5

Таким образом, результаты изучения состава/микроструктуры полученных PtCo/C материалов в целом и состава/структуры отдельных наночастиц показывают, что в процессе химического восстановления Pt(IV) в растворе, в композиционных CoO/C материалах происходит также частичное восстановление оксидов кобальта. В результате на поверхности/в порах

углеродного носителя формируются биметаллические наночастицы PtCo, а часть оксида кобальта остается в неизменном виде.

5.3 Электрохимические характеристики платиновых катализаторов, полученных на основе CoO/C носителя

По результатам циклической вольтамперометрии (рисунок 5.7а) установлено, что для PtCo/C-образцов, полученных в различных средах, величины удельных токов в области адсорбции/десорбции водорода значительно ниже по сравнению коммерческим материалом JM20. Действительно, расчет величины ЭХАП по электрохимической адсорбции/десорбции атомарного водорода показал, что для коммерческого Pt/C материала величина ЭХАП в 1.3 – 1.85 раз больше, по сравнению с PtCo/C образцами (таблица 5.6). Отметим, что наименьшей величиной ЭХАП характеризуется материал PCC3, полученный в кислой среде. С увеличением массовой доли Pt для PtCo/C-образцов не происходит уменьшения ЭХАП, что является позитивным отличием от коммерческих Pt/C материалов, для которых происходит сильное уменьшение величины ЭХАП с 74 до 48 м²/г с ростом массовой доли Pt от 20 до 40 %. Величины удельных токов для материала PCC4 в области адсорбции/десорбции водорода характеризуются близкими значениями и, как следствие, близким количеством электричества, пошедшим на адсорбцию/десорбцию водорода и, следовательно, близкой величиной ЭХАП по сравнению с коммерческим материалом JM40 (рисунок 5.7).

Сравнивая значения ЭХАП полученных PtCo/C катализаторов с описанными в литературе аналогами, отметим, что образец, полученный боргидридным методом синтеза в работе [30], характеризуется величиной ЭХАП 16 м²/г при массовой доле Pt 18%, что значительно уступает ЭХАП полученных нами катализаторов.

Таблица 5.6 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов серии РСС и коммерческих Pt/C катализаторов

Образец	ЭХАП		Масс-активность, А/г(Pt) (E = 0.90 В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) (E = 0.90 В)	E _{1/2} (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов (при E = 0.90В)
	N _{адс/дес} м ² /г(Pt)	СО м ² /г (Pt)				
РСС1	57±5	63±6	350±17	6.2±0.62	0.92	4.1
РСС2	51±5	58±5	407±22	8.0±0.80	0.92	4.1
РСС3	40±4	33±3	225±11	5.6±0.56	0.90	3.1
РСС4	52±5	45±4	426±27	8.9±0.89	0.94	4.0
JM20	74±7	76±7	220±11	3.0±0.30	0.92	3.9
JM40	48±5	51±5	196±10	4.1±0.41	0.92	3.8

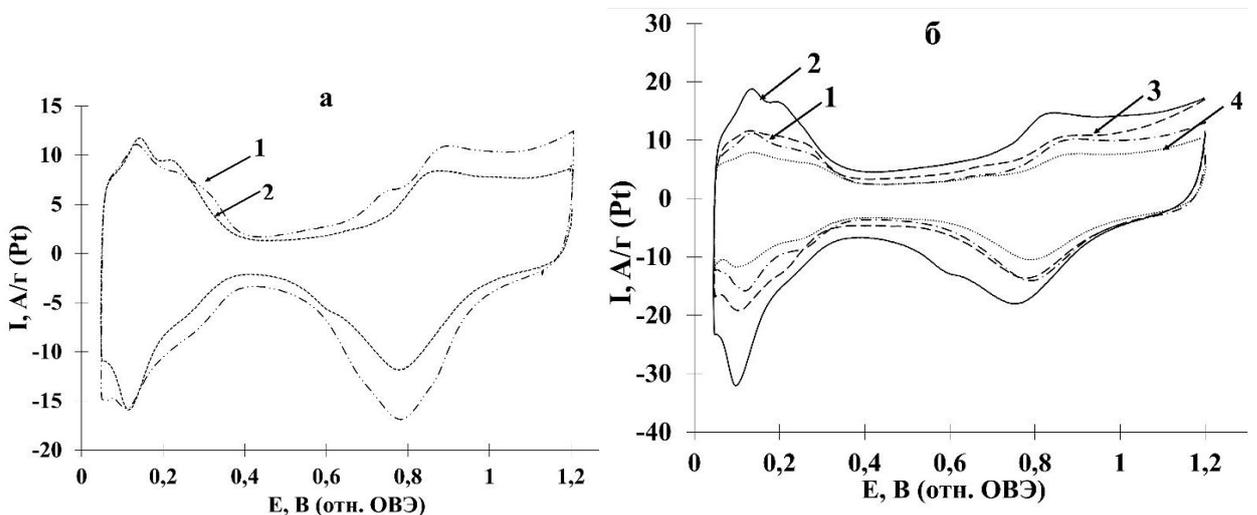


Рисунок 5.7 – Циклические вольтамперограммы (2-й цикл). Электролит 0.1 М HClO₄, атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.: (а) 1 – коммерческий образец Pt/C (JM40); 2 – РСС-4 и (б) 1 – РСС-2; 2 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 3 – РСС-1; 4 – РСС-3

Определение ЭХАП катализаторов методом окисления монослоя хемосорбированного СО (рисунок 5.8 таблица 5.6), проведенное для всех катализаторов, показало хорошую корреляцию с данными, полученными по электрохимической адсорбции/десорбции атомарного водорода. Метод определения площади материалов по окислению монослоя хемосорбированного СО также позволил получить дополнительную информацию о микроструктуре катализаторов. Отметим, что для биметаллических PtCo/C катализаторов характерно наличие нескольких максимумов окисления СО в отличие от Pt/C катализаторов (рисунок 5.8). Наличие нескольких максимумов на вольтамперограммах окисления СО достаточно часто встречается в различных работах [199, 120]. Как правило, это объясняют различием активности разных граней наночастиц платины [201], либо наличием особо активных дефектов на гранях нанокристаллов платины (твердого раствора). Все эти особенности могут быть характерны и для полученных нами PtCo/C материалов. Отметим, что окисление СО для всех биметаллических катализаторов начинается при менее положительных потенциалах, чем для коммерческих Pt/C. Наиболее интенсивные пики окисления СО на вольтамперограммах PtCo/C катализаторов также смещены в сторону меньших потенциалов: 0.69 – 0.73 В по сравнению с 0.83 – 0.86 В для Pt/C. Это косвенно свидетельствует о меньшей восприимчивости полученных биметаллических систем к отравлению СО и делает их весьма перспективными катализаторами для реакций окисления органических веществ, в которых СО является одним из промежуточных продуктов [202, 203].

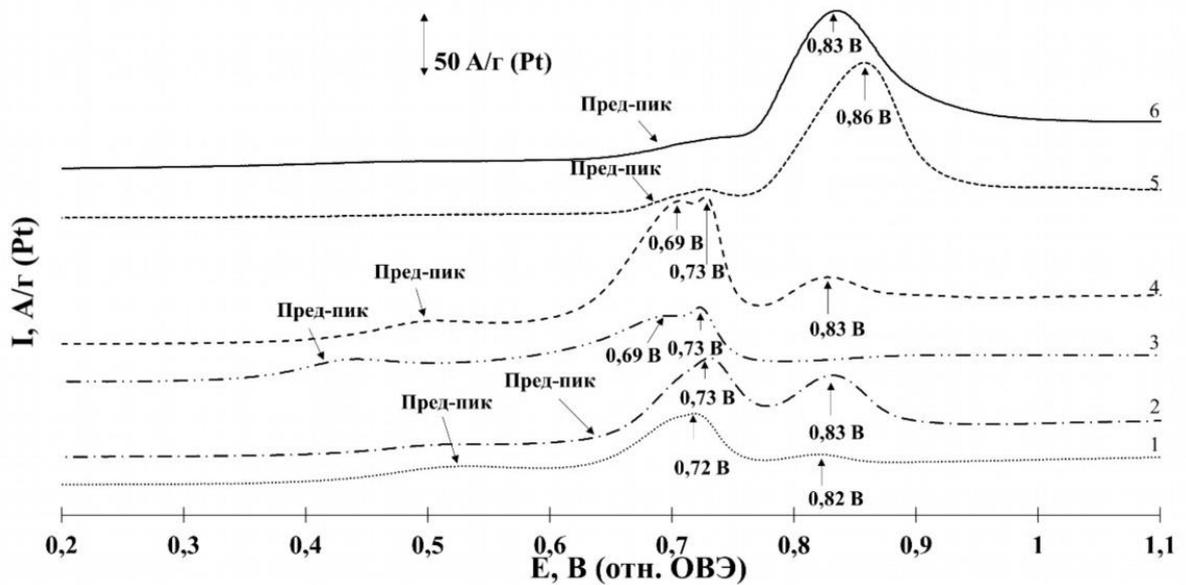


Рисунок 5.8 – Циклические вольтамперограммы (2-й цикл). Электролит - 0.1 М HClO_4 , атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.: 1 – RCC-3; 2 – RCC-1; 3 – RCC-4; 4 – RCC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM40); 6 – коммерческий образец Pt/C (JM20)

Для оценки активности полученных катализаторов в РВК проводили потенциостатические измерения на ВДЭ при различных скоростях вращения электрода в электролите, насыщенном кислородом (см глава 3.3). На рисунке 5.9 представлены типичные вольтамперограммы электровосстановления кислорода для образца RCC4 при скоростях вращения диска 400, 900, 1600, 2500 об/мин и результаты обработки потенциодинамических кривых в координатах Коутецкого-Левича. Как видно из рисунка 5.9, наибольшей масс-активностью обладают образцы RCC4, RCC2, полученные в нейтральной среде и коммерческий катализатор JM40, поскольку экстраполяция прямой в координатах $ik^{-1} - \omega^{-0.5}$ при потенциале 0.9 В на ось ординат для этих катализаторов дает самое высокое значение удельного кинетического тока (таблица 5.6). Расчет количества электронов (n), участвующих в реакции электровосстановления кислорода, показал, что данная величина для всех образцов находится в интервале около 3.8 ~ 4.1, что свидетельствует о 4-х электронном механизме электровосстановления кислорода. Наибольшей

величиной потенциала полуволны характеризуются материалы с большей массовой долей платины PCC4 и JM40. Отметим, что образец, полученный в кислой среде, как и в случае с величиной ЭХАП, характеризуется наименьшей каталитической активностью и пониженной величиной n , по сравнению с остальными исследованными PtCo/C материалами (таблица 5.6).

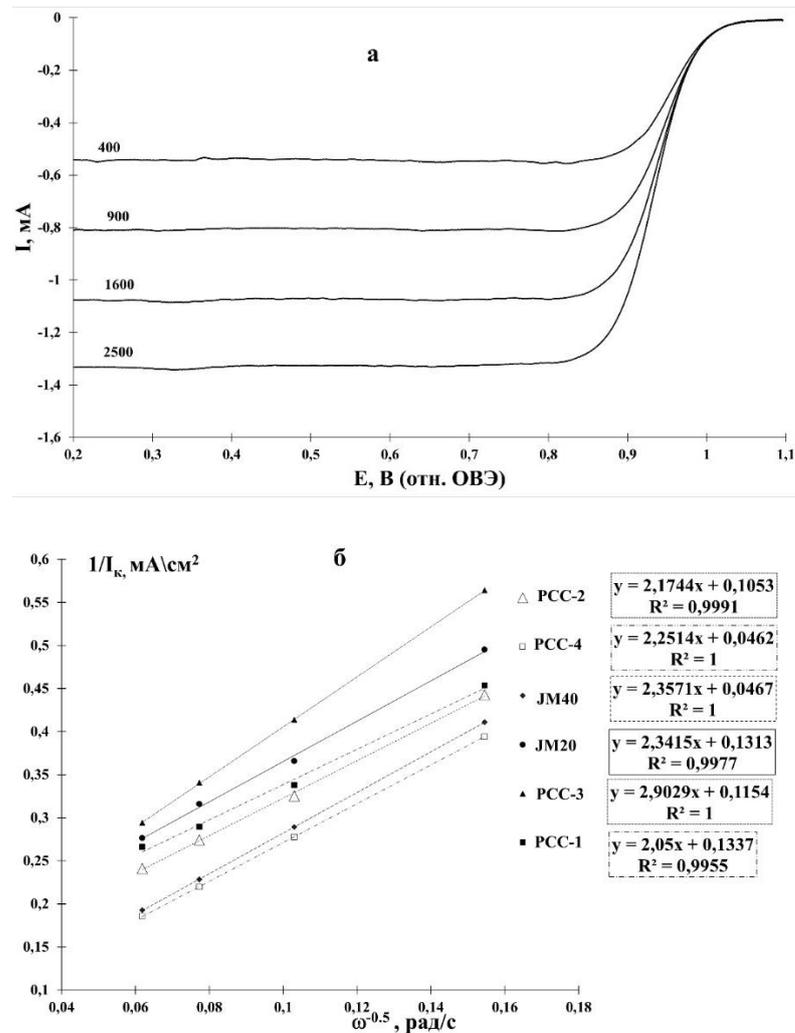


Рисунок 5.9 – (а) Зависимость удельной скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, скорости вращения диска: 400, 900, 1600, 2500 оборотов в минуту для образца PCC4. 0.1 М HClO_4 , атмосфера O_2 . (б) Зависимость обратного кинетического тока при $E = 0.9 \text{ В}$ от $\omega^{-0.5}$

Сравнение потенциодинамических кривых для реакции электровосстановления кислорода демонстрируют, что для биметаллических

PtCo/C образцов с низкой массовой долей Pt величины масс-активности на 3 – 53% выше по сравнению с коммерческим катализатором Pt/C с массовой долей Pt 20%. Однако из представленных катализаторов серии PCC необходимо выделить образец, полученный в нейтральной среде, так как его масс-активность выше, чем у катализаторов, полученных в кислой и щелочной среде на 15.1% и 9.1% (таблица 5.4). Наивысшей активностью из представленных катализаторов обладает образец PCC-4, полученный в нейтральной среде. Данный PtCo/C материал при близких значениях ЭХАП и среднего размера кристаллитов (таблица 5.4) демонстрирует на 54% большую удельную активность, по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором JM40 (таблица 5.6).

Таким образом, активность некоторых полученных PtCo/C катализаторов как в расчете на массу платины, так и в расчете на величину удельной поверхности значительно превышает коммерческие Pt/C аналоги. Установлено, что среди PtCo/C материалов, полученных в различных средах, наибольшей удельной активностью характеризуется материал, синтезированный в нейтральной среде. Увеличение загрузки металлической компоненты для PtCo/C катализатора, полученного в нейтральной среде, не приводит к снижению каталитической активности. Отметим, что коммерческий Pt/C катализатор JM40, несмотря на меньшую величину ЭХАП, характеризуется большей масс-активностью в РВК, по сравнению с катализатором JM20.

Оценка активности катализаторов в РВК после стресс-теста, проведенного в тех же условиях, что и в главе 4, показывает снижение характеристик для всех исследованных материалов: уменьшение величины ЭХАП, сдвиг потенциала полувольты в область менее положительных потенциалов (рисунок 5.10а-е; таблица 5.7) и значительное снижение масс-активности. Увеличение содержания платины катализаторах значительно повышает их стабильность. Поэтому при сравнительной оценке стабильности

изученных PtCo/C и Pt/C их целесообразно разделить на две группы по массовой доле Pt: первая группа до 20% и вторая группа более 20% Pt в образцах.

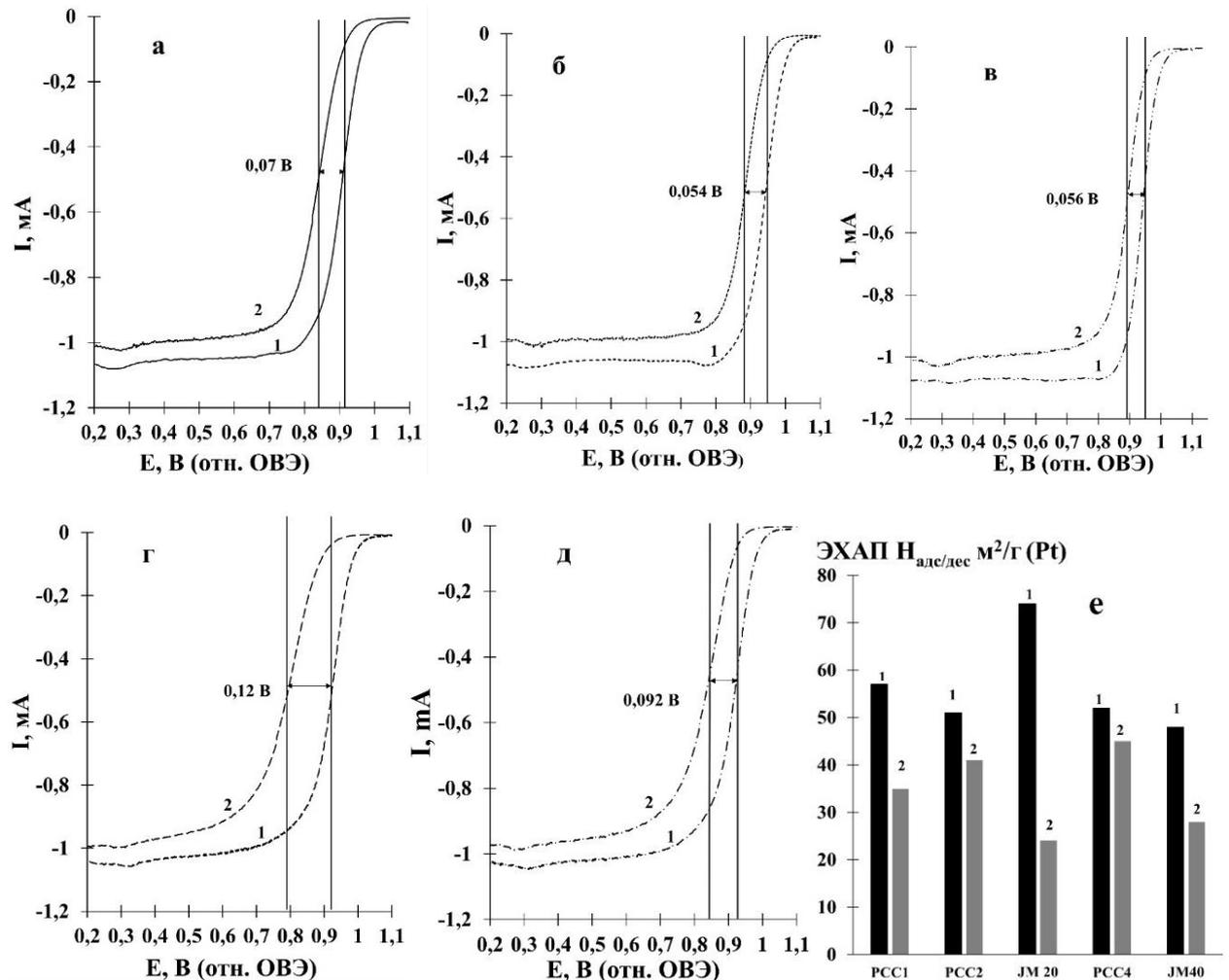


Рисунок 5.10 – Потенциодинамические кривые электровосстановления кислорода на электродах до испытаний (1) и после испытаний (2) на стабильность (2000 циклов): а - коммерческий Pt/C образец (JM20); б - коммерческий Pt/C образец (JM40); в – образец PCC-4; г – образец PCC-1; д – образец PCC-2. Скорости развертки потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 оборотов в минуту, электролит – 0.1 М HClO₄, атмосфера O₂.
е – величины ЭХАП катализаторов до (1) и после (2) испытаний

По результатам сравнительной оценки катализаторов первой группы, наибольшую стабильность продемонстрировали биметаллические PtCo/C материалы. Так, величина ЭХАП после стресс-теста для образцов PCC-1 и

РСС-2 составила ~ 61% и ~ 80% от начальной величины, в то время как для коммерческого Pt/C катализатора JM20% – только 32%. Масс-активность катализаторов после завершения стресс-теста была измерена при потенциале – 0.85 В. Для катализатора РСС-2 масс-активность в образце после стресс-тестирования оказалась на 64 % выше, чем у катализатора JM20. При этом для РСС-1 активность после стресс-тестирования оказалась близка к таковой у катализатора JM20: 142 А/г(Pt) и 145 А/г(Pt), соответственно.

При повышении массовой доли платины в катализаторах наблюдается значительное повышение стабильности. Так, для образца РСС-4 значение ЭХАП после 2000 циклов составляет ~ 86% от начальной величины, что в свою очередь значительно превышает результаты для коммерческого катализатора Pt/C с массовой долей Pt – 40%, для которого остаточная ЭХАП составило ~ 58% от начальной величины. Определённая при потенциале 0.85 В масс-активность для материала РСС-4 после стресс-теста осталась на достаточно высоком уровне 466 А/г (Pt) по сравнению с Pt/C катализатором, активность которого составила 246 А/г(Pt).

Таблица 5.7 Характеристики катализаторов после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В

Образец	ЭХАП, м ² /г(Pt)	Масс-активность, А/г(Pt) (E = 0.85 В)	Удельная активность, А/м ² (Pt) (E = 0.85 В)	E _{1/2} (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов (при E = 0.85В)
РСС-1	35±3.5	142±7	3.9±0.39	0.82	4.2
РСС-2	41±4.0	225±18	5.5±0.55	0.85	4.0
JM20	24±2.0	145±18	6.0±0.60	0.83	3.6
РСС-4	45±4.0	466±23	10.3±1.30	0.88	3.4
JM40	28±3.0	246±12	8.8±0.88	0.87	3.5

Таким образом, метод электрохимического осаждения кобальта на частицы углеродного носителя при постоянном токе продемонстрировал возможность успешного получения CoO_x/C композиционных носителей с содержанием от 4.5 до 38.2 % масс. оксида кобальта.

Жидкофазным синтезом на основе таких носителей были получены PtCo/C материалы, демонстрирующие удельную каталитическую активность в РВК в два раза больше, чем коммерческими Pt/C аналоги. По результатам ускоренного стресс теста PtCo/C материалы проявили большую стабильность по сравнению с Pt/C аналогами.

Заключение

Проведенное исследование показало, что использование метода электроосаждения Sn, SnNi и Co на частицы дисперсного углеродного носителя позволяет получать композиционные MO_x/C носители, перспективные для дальнейшего использования в синтезе платиносодержащих электрокатализаторов. Показано, что MO_x/C материалы, полученные методом электроосаждения на частицы дисперсного углеродного носителя, характеризуются размерами частиц оксида от 2 до 200 нм. Методика электроосаждения металла на углерод, находящийся в суспензии, применима для получения Co_xO_y/C материалов с массовой долей оксида до 10%. Разработана новая методика осаждения кобальта на частицы углерода в углеродной пасте, позволяющая получать Co_xO_y/C материалы с массовой долей оксида кобальта от 4.5 до 38.2 %. Представленные в работе методы электроосаждения имеют значительный потенциал для дальнейшего усовершенствования, что в свою очередь позволит расширить границы их применения и может способствовать внедрению в промышленное производство.

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

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

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

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

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

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pettersson, J. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells / J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 157. – № 1. – P. 28–34.
2. Guaitolini, S.V.M. Fuel Cells: History (Short Remind), Principles of Operation, Main Features, and Applications / S.V.M. Guaitolini, J.F. Fardin // *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*. – 2018. – P. 123–150.
3. Ehsani, M. Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles / M. Ehsani, Y. Gao, S. Longo, K. Ebrahimi. – CRC press., 2018. – 395 p.
4. Sorensen, B. Hydrogen and Fuel Cells Emerging Technologies and Applications: A volume in Sustainable World Book / B. Sorensen. – Academic Press., 2012. – 495 p.
5. Hoogers, G. Fuel cell technology handbook / Hoogers, G. Boca Raton, FL. – CRC Press., 2003. – 360 p.
6. Lee, W.K. The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell / W.K. Lee, C.H. Ho, J.W. Van Zee, M. Murthy. *Journal of Power Sources*. – 1999. – V. 84. – № 1. – P. 45–51.
7. Breeze, P. The Proton Exchange Membrane Fuel Cell / P. Breeze, *Fuel Cells*, 2017. – 33–43 p.
8. Parnian, M.J. Investigation of physicochemical and electrochemical properties of recast Nafion nanocomposite membranes using different loading of zirconia nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell applications / M.J. Parnian, S. Rowshanzamir, J. Alipour Moghaddam // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2018. – V. 1. – № 2. – P. 146–154.
9. Gao, F. Proton Exchange Membrane Fuel Cell Modeling / F. Gao, B. Blunier, A. Miraoui. – ISTE London: Hoboken, 2012. – 239 p.
10. Nørskov, J.K. 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. – V. 108. – № 46. – P. 17886–17892.

11. Tang, J.M. High performance hydrogen fuel cells with ultralow Pt loading carbon nanotube thinfilm catalysts / J.M. Tang, K. Jensen, M. Waje // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V.111. – № 48. – P. 17901–17904.
12. Haynes, WM. Abundance of elements in the earth's crust and in the sea/ WM. Haynes. – Taylor & Francis, 2015. – 2666 p.
13. Greenwood, N.N. Chemistry of the Elements Second Edition / N.N. Greenwood, A. Earnshaw. – Butterworth-Heinemann, 1997. – 1359 p.
14. Bigall, NC. Monodisperse platinum nanospheres with adjustable diameters from 10 to 100 nm: synthesis and distinct optical properties / NC. Bigall, T. Härtling, M. Klose // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8. – P. 4588–4590.
15. Mayers, B. Hollow nanostructures of platinum with controllable dimensions can be synthesized by templating against selenium nanowires and colloids / B. Mayers, X. Jiang, D. Sunderland // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – V. 125. – P. 13364–13365.
16. Shirai, M. Formation of platinum nanosheets between graphite layers / M. Shirai, K. Igeta, M. Arai // *Chem. Commun.* – 2000. – V. 7. – P. 623–624.
17. Cuenya, B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: size, shape, support, composition, and oxidation state effects / B.R. Cuenya // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518. – № 12. – P. 3127–3150.
18. Guo, S. Noble metal nanomaterials: controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors / S. Guo, E. Wang // *Nano Today*. – 2011. – V. 6. – № 3. – P. 240–264.
19. Gu, J. Shape control of bimetallic nanocatalysts through well-designed colloidal chemistry approaches / J. Gu, Y.W. Zhang, F. Tao // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – V. 41. – № 24. – P. 8050–8065.
20. Adžić, R.R. Recent advances in the kinetics of oxygen reduction. / R. Adžić. – *Electrocatalysis*. New York: Wiley-VCH, 1998. – 242 p.

21. Bockris, J.O.M. Phenomenological electrode kinetics. In: Surface electrochemistry: a molecular level approach. / J.O.M. Bockris, S.U.M. Khan. – New York: Plenum Press, 1993. – 211 – 406 p.
22. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов. – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012. – 259 с.
23. Zhang, X.F. Solvothermal synthesis of N-doped graphene supported PtCo nanodendrites with highly catalytic activity for 4-nitrophenol reduction / X.F. Zhang, X.Y. Zhu, J.J. Feng, A.J. Wang // Applied Surface Science. – 2018. – V. 428. – P. 798–808.
24. Meng, H. One-pot solvothermal synthesis of reduced graphene oxide-supported uniform PtCo nanocrystals for efficient and robust electrocatalysis / H.B. Meng, X.F. Zhang, Y.L. Pu, X.L. Chen, J.J. Feng, D.M. Han, A.J. Wang // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – V. 543. – P. 17–24.
25. Hu, S. Ultrathin PtCo nanorod assemblies with self-optimized surface for oxygen reduction reaction / S. Hu, Z. Wang, H. Chen, S. Wang, X. Li, X. Zhang, P.K. Shen // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 870. – P. 114194.
26. Grolleau, C. Optimization of a surfactant free polyol method for the synthesis of platinum–cobalt electrocatalysts using Taguchi design of experiments / C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J. M. Leger // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195 – P. 1569–1576.
27. Miyatake, K. Pt/Co Alloy Nanoparticles Prepared by Nanocapsule Method Exhibit a High Oxygen Reduction Reaction Activity in the Alkaline Media / K. Miyatake, Y. Shimizu // ACS Omega. – 2017. – V. 2. – P. 2085–2089.
28. Cai, Y.Z. Carbon supported chemically ordered nanoparicles with stable Pt shell and their superior catalysis toward the oxygen reduction reaction / Y.Z. Cai, P. Gao, F.H. Wang, H. Zhu // Electrochimica Acta. – 2017. – V. 245. – P. 924–933.
29. Zhang, S. Surfactant-Free Synthesis of Carbon-Supported Palladium Nanoparticles and Size-Dependent Hydrogen Production from Formic Acid–

Formate Solution / S. Zhang, B. Jiang, K. W. Jiang, B. Cai // *Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – P. 24678–24687.

30. Huang, J. An alternate aqueous phase synthesis of the Pt₃Co/C catalyst towards efficient oxygen reduction reaction / J. Huang, C. Ding, Y. Yang, G. Liu, W.B. Cai // *Chinese journal of catalysis*. – 2019. – V. 40. – P. 1895-1903.

31. Antolini, E. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in PEM fuel cells / E. Antolini, J. Salgado, M. Giz, E. Gonzalez // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. – P. 1213–1220.

32. Jiang, R. Surface coverage of Pt atoms on PtCo nanoparticles and catalytic kinetics for oxygen reduction / R. Jiang, C. Rong, D. Chu // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56. – P. 2532–2540.

33. Hernández-Fernández, P. An opening route to the design of cathode materials for fuel cells based on PtCo nanoparticles / P. Hernández-Fernández, S. Rojas, P. Ocón, J. L. G. de la Fuente, P. Terreros, M. A. Peña, J. L. García-Fierro // *Applied Catalysis B Environmental*. – 2007. – V. 77. – P. 19–28.

34. Koh, S. Activity–stability relationships of ordered and disordered alloy phases of Pt₃Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) / S. Koh, M.F. Toney, P. Strasser // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – № 8. – P. 2765–2774.

35. Singh, A.K. Highly-dispersed surfactant-free bimetallic Ni–Pt nanoparticles as high-performance catalyst for hydrogen generation from hydrous hydrazine / A.K. Singh, Q. Xu // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 9128–9134.

36. Domynguez-Domynguez, S. Electrochemical deposition of platinum nanoparticles on different carbon supports and conducting polymers / S. Domynguez-Domynguez, J. Arias-Pardilla, Berenguer-Murcia, E. Morallyn, D. Cazorla-Amorys // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2008. – V. 38. – P. 259–268.

37. Feng, J. J. Electrodeposition of monodispersed platinum nanoparticles on a glassy carbon electrode for sensing methanol / J.J. Feng, A.Q. Li, A.J. Wang, Z. Lei, J.R. Chen // *Microchimica Acta*. – 2011. – V. 173. – P. 383–389.
38. Tang, H. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well-aligned carbon nanotube arrays / H. Tang, J.H. Chen, Z.P. Huang, D.Z. Wang, Z. F. Ren, L.H. Nie, Y.F. Kuang, S.Z. Yao // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 191–197.
39. Zhang, L. Electrodeposited platinum nanoparticles on the multi-walled carbon nanotubes and its electrocatalytic for nitric oxide / L. Zhang, Z. Fang, G.C. Zhao, X.W. Wei // *International Journal Electrochemistry Science*. – 2008. – V. 3. – P. 746–754.
40. Wei, Z.D. Electrodepositing Pt on a Nafion-bonded carbon electrode as a catalyzed electrode for oxygen reduction reaction / Z.D. Wei, S.H. Chan, L.L. Li, H.F. Cai, Z.T. Xia, CX. Sun // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – P. 2279–2287.
41. Santiago, D. Platinum electrodeposition at high surface area carbon Vulcan XC-72 material using a rotating disk -slurry electrode technique / D. Santiago, GG. Rodryguez-Calero, H. Rivera, DA. Tryk, MA. Scibioh, CR. Cabrera // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – P. F189–F195.
42. Burk J.J. Electrodeposition of Pt Nanoparticle Catalysts from $H_2Pt(OH)_6$ and Their Application in PEM Fuel Cells / J.J. Burk, S.K. Buratto // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – P. 18957–18966.
43. Odoom-Wubah, T. Ascorbic acid assisted biosynthesis of Pd-Pt nanoflowers with enhanced electrochemical properties / T. Odoom-Wubah, Z. Li, Z. Lin, T. Tang, D. Sun, J. Huang, Q. Li // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 228. – P. 474–482.
44. Wang, D. Facile synthesis of sub-monolayer Sn, Ru, and RuSn decorated Pt/C nanoparticles for formaldehyde electrooxidation / D. Wang, J. Wang, S. Lu, S. P. Jiang // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2014. – V. 712. – P. 55–61.

45. Lázaro, M.J. Study and application of Vulcan XC-72 in low temperature fuel cells / M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio, J. Pardo, S. Perathoner, R. Moliner. – Nova Science Publishers Inc., 2011. – 28 p.
46. Liu, H. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium / H. Liu, J. Li, X. Xu, F. Wang, J. Liu, Z. Li, J. Ji // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 93. – P. 25–31.
47. Wang, Y. Highly active and stable platinum catalyst supported on porous carbon nanofibers for improved performance of PEMFC / Y. Wang, J. Jin, S. Yang, G. Li, J. Qiao // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 177. – P. 181–189.
48. Zeng, J. A more active Pt/carbon DMFC catalyst by simple reversal of the mixing sequence in preparation / J. Zeng, J.Y. Lee, W. Zhou // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 159. – P. 509–513.
49. Zhang, J. Preparation and characterization of Pt/C catalysts for pemfc cathode: effect of different reduction methods / J. Zhang, X. Wang, C. Wu, H. Wang, B. Yi, H. Zhang // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2004. – V. 83. – P. 229–236.
50. Zeng, J. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions / J. Zeng, J. Lee // *Journal of Power Sources*. – 2005. – V. 140. – P. 268–273.
51. Lizcano-Valbuena, W. H. Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells / W. H. Lizcano-Valbuena, D. C. Azevedo, E. R. Gonzalez // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – P. 1289–1295.
52. Ma, H-C. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst / H-C. Ma, X-Z. Xue, J-H. Liao // *Applied Surface Science*. – 2006. – V. 252. – P. 8593–8597.
53. Salgado, J.R. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support / J.R. Salgado, J.J. Quintana, L. Calvillo // *Journal Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V. 10. – P. 6796–6806.

54. Дымникова, О.В. Синтез наноструктурированных материалов Pt/C и Pt_xNi/C боргидридным методом из водно-глицериновых сред и влияние состава раствора на их характеристики / О. В. Дымникова, В. Е. Гутерман, С. А. Хлебунов // Вестник Донского государственного технического университета. – 2009. – Т. 9. – С. 38–47.
55. Zhou, Z. Preparation of highly active Pt/C cathode electrocatalysts for DMFCs by an improved aqueous impregnation method / Z. Zhou, S. Wang, W. Zhou, L. Jiang, G. Wang, G. Sun, B. Zhou, Qin Xin // Journal Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – V. 5. – P. 5485–5488.
56. Киракосян, С.А. Влияние атмосферы СО на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt-Ag/C электрокатализаторов / С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т.11. – № 5–6. – С. 23–29.
57. 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. – V. 27. – P. 439–445.
58. 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. – V. 37. – P. 12629–12638.
59. 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. – V. 101. – P. 27–34.
60. Bugaev, A.L. Chemical Synthesis and Characterization of Pd/SiO₂: The Effect of Chemical Reagent / A.L. Bugaev, V.A. Polyakov, A.A. Tereshchenko, A. N. Isaeva, A.A. Skorynina, E.G. Kamyshova, A.P. Budnyk, T.A. Lastovina, A.V Soldatov // Metals. – 2018. – V. 8. – P. 135–147.

61. Choi, J. Gram-scale synthesis of highly active and durable octahedral PtNi nanoparticle catalysts for proton exchange membrane fuel cell / J. Choi, J. H. Jang, C. W. Roh, S. Yang, J. Kim, J. Lim, H. Lee // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – V. 225. – P. 530–537.
62. Lim, I. Sonochemical gram-scale synthesis of core–shell PdCo@Pt nanoparticle and investigation of post heat-treatment effect for various gas atmospheres / I. Lim, E. Lee, H.U. Park, J. Jang, N. Jung, T. H. Yang, G.G. Park // *Journal of Alloys & Compounds*. – 2021. – V. 879. – P. 160441–160471.
63. Poly, S.S. Flow reactor approach for the facile and continuous synthesis of efficient Pd@Pt core-shell nanoparticles for acceptorless dehydrogenative synthesis of pyrimidines from alcohols and amidines / S.S. Poly, Y. Hashiguchi, A. Sultana, I. Nakamura, K. Shimizu, S. Yasumura, T. Fujitani // *Applied Catalysis A: General*. – 2021. – V. 619. – P. 118158
64. Lin, R. Rapid microwave-assisted solvothermal synthesis of shape-controlled Pt-Ni alloy nanoparticles for PEMFC / R. Lin, X. Cai, Z. Hao, H. Pu, H. Yan // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 283. – P. 764–771.
65. Mohanty, U. S. Electrodeposition: a versatile and inexpensive tool for the synthesis of nanoparticles, nanorods, nanowires, and nanoclusters of metals / U.S. Mohanty // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2010. – V. 41. – P. 257–270.
66. Djokić, S.S. Electrodeposition and electroless deposition of metallic powders: a comparison / S. Djokić, N. Nikolić, P. Živković, K. Popov, N. Djokić // *ECS Transactions*. – 2011. – V. 33. – P. 7–31.
67. Choi, K.H. Electrode fabrication for protonexchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition / K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee // *Journal of Power Sources*. – 1998. – V. 75. – P. 230–235.
68. Kim, H. Preparation of PEM fuelcell electrodes using pulse electrodeposition / H. Kim, N.P. Subramanian, B.N. Popov // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 138. – P. 14–24.

69. Sharma, A. Pulse electroplating of ultrafine grained tin coating / A. Sharma, S. Das, K. Das // *Electroplating of Nanostructures*. – 2015. – V. 2. – P. 105–129.
70. Horkans, J. Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe / J. Horkans // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1981. – V. 128. – P. 45–49.
71. Liu, Y. Effect of pulse plating on composition of Sn-Pb coatings deposited in fluoroborate solutions / Y. Liu, M. Pritzker // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2003. – V. 114. – P. 1143–1153.
72. Chaisubanan, N. Pulse reverse electrodeposition of Pt-Co alloys onto carbon cloth electrodes / N. Chaisubanan, N. Tantavichet // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 559. – P. 69–75.
73. Choi, K.H. Electrode fabrication for protonexchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition / K.H. Choi, H.S. Kim, T.H. Lee // *Journal of Power Sources*. – 1998. – V. 75. – P. 230–235.
74. Azizi, J. Kamyabi M. A. Pulse-electrodeposition of PtNi nanoparticles on a novel substrate of multi-walled carbon nanotubes/poly(eriochrome blue-black B) as an active and durable catalyst for the electrocatalytic oxidation of methanol / J. Azizi, M.A. Kamyabi // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2022. – V. 920. – P. 116642.
75. Sieben, J. M. Flexible ruthenium oxide-activated carbon cloth composites prepared by simple electrodeposition methods / J.M. Sieben, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós // *Energy*. – 2013. – V. 58. – P. 519–526.
76. Maniam, K.K. Approaches towards improving the dispersion of electrodeposited palladium on carbon supports / K.K. Maniam, V. Muthukumar, R. Chetty // *Energy Procedia*. – 2014. – V. 54. – P. 281–291.
77. Puangsombut, P. Effect of the plating bath composition on the chemical composition and oxygen reduction reaction activity of electrodeposited Pt-Co catalysts / P. Puangsombut, N. Tantavichet // *Rare Metals*. – 2019. – V. 38. – P. 95–106.

78. Artal, R. Electrodeposition of Mesoporous Ni-Rich Ni-Pt Films for Highly Efficient Methanol Oxidation / R. Artal, A. Serrà, J. Michler, L. Philippe, E. Gómez // *Nanomaterials*. – 2022. – V.10. – № 8. – 1435.
79. Martin, A.J. Pt-Co Electrodeposited Electrodes: Surface Distribution and Depth Profile / A.J. Martin, A.M. Chaparro, C. Guillén, M.A. Folgado, L. Daza // *ECS Transactions*. – 2009. – V. 5. – №.1. – P. 2039-2047.
80. Leontyev, I. 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. – V. 431–432. – P. 120–125.
81. Kuriganova, A.B. New Electrochemical Approach for the Synthesis of Pd-PdO/C Electrocatalyst and Application to Formic Acid Electrooxidation / A.B. Kuriganova, N.A. Faddeev, I.N. Leontyev, M. Allix, A. Rakhmatullin, N.V. Smirnova // *ChemistrySelect*. – 2019. – V. 4. – № 29. – P. 8390–8393.
82. Kuriganov, A.B. Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO_x -C supports and Pt/ MO_x -C electrocatalysts for low-temperature fuel cells / A.B. Kuriganova, D.V. Leontyeva, S. Ivanov, A. Bund, N.V. Smirnova // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2016. – V. 46. – № 12. – P. 1245–1260.
83. Беленов, С.В. Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности электролитических осадков платины / С.В. Беленов, В.Й. Гебретсадик, В.Е. Гутерман, Л.М. Скибина, Н.В. Лянгузов // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2015. – Т. 17. – №1. – С. 37–49.
84. Yohannes, W. Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, V.A. Volotchaev, N.V. Lyanguzov // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2015. – V. 45. – № 6. – P. 623–633.
85. Новомлинский, И.Н. Новый электрохимический метод получения наноструктурных Pt/C материалов / И.Н. Новомлинский, В.А. Волочаев, Г.Г.

Цветкова, В.Е. Гутерман // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19. – №.1. – С.112–119.

86. Novomlinskiy, I.N. of the Sn-Oxide-Carbon Carrier Composition on the Functional Characteristics of Deposited Platinum Electrocatalysts / I.N. Novomlinskiy, M.V. Danilenko, O.I. Safronenko, N.Y. Tabachkova, V.E. Guterman // *Electrocatalysis*. – 2021. – V. 12. – P. 489–498.

87. Пат. 2656914 Российская Федерация МПК С 25 D 3/30. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе / В.Е. Гутерман, И.Н. Новомлинский, Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" . – № 2017132778; заявл. 2017.09.19; опубл. 2018.06.07, Бюл. No 16.

88. Пат. 2723558 Российская Федерация МПК С 01 G 51/04. Способ получения наноструктурного оксида кобальта на углеродном носителе / Д.К. Мауэр, И.Н. Новомлинский, Л.М. Скибина ; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" . – № 2019142847 ; заявл. 2019.12.20; опубл. 2020.06.16, Бюл. No 17.

89. Lankiang, S.D. Electrocatalytic behaviour towards oxygen reduction reaction of carbon-supported $Pt_xM_yA_{1-z}$ (M = Ni, Cu, Co) binary and ternary catalysts / S.D. Lankiang, S. Baranton, C. Coutanceau // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 242. – P. 287–299.

90. Moriau, L.J. Resolving the nanoparticles' structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts / L.J. Moriau, A. Hrnjić, A. Pavlišić, A.R. Kamšek, U. Petek, F. Ruiz-Zepeda, M. Šala, L. Pavko, V.S. Šelih, M. Bele, P. Jovanović, M. Gatalo, N. Hodnik // *iScience*. – 2021. – V. 24. – P. 102102–102124.

91. Antolini, E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review / E. Antolini // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – V. 78. – P. 563–573.
92. Гутерман, А.В. Синтез Pt_xNi/C и Pt_xCo/C наноструктурированных катализаторов и их активность в реакции электровосстановления кислорода / А.В. Гутерман, В.П. Григорьев, В.Е. Гутерман, Е.Б. Пахомова, Ю.В. Кабиров // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45. – № 7. – С. 829–834.
93. Wang, D. Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts / D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruña // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – P. 81–87.
94. Zheng, Z. Degradation of core-shell Pt_3Co catalysts in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) studied by mathematical modeling / Z. Zheng, L. Luo, F. Zhu, X. Cheng, F. Yang, S. Shen, G. Wei, J. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2019. – V. 323. – P. 134751–134760.
95. Chen, S. Origin of oxygen reduction reaction activity on “ Pt_3Co ” nanoparticles: atomically resolved chemical compositions and structures / S. Chen, W. Sheng, N. Yabuuchi, P. J. Ferreira, L. F. Allard, Y. Shao-Horn // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – P. 1109–1125.
96. Konno, N. Development of compact and high- performance fuel cell stack / N. Konno, S. Mizuno, H. Nakaji, Y. Ishikawa // *SAE International Journal of Alternative Powertrains*. – 2015. – V. 4. – P. 123–129.
97. Mondal, A. Selective methodology for developing PtCo NPs and performance screening for energy efficient electro-catalysis in direct ethanol fuel cell / A. Mondal, A. De, J. Datta // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – №21. – P. 10996–11011.
98. Stamenkovic, V.R. Improved oxygen reduction activity on $Pt_3Ni(111)$ via increased surface site availability / V.R. Stamenkovic, B. Fowler, B.S. Mun, G.

- Wang, P.N. Ross, C.A. Lucas, N.M. Markovic // *Science*. – 2007. – V. 317. – P. 493–497.
99. Liu, Y. Oxygen reduction reaction on electrodeposited Pt_{100-x}Ni_x: influence of alloy composition and dealloying / Y. Liu, C.M. Hangarter, U. Bertocci, T.P. Moffat // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 7848–7862.
100. Todoroki, N. Alloy-composition-dependent oxygen reduction reaction activity and electrochemical stability of Pt-based bimetallic systems: a model electrocatalyst study of Pt/Pt_xNi_{100-x}(111) / N. Todoroki, R. Kawamura, M. Asano, R. Sasakawa, S. Takahashi, T. Wadayama // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – V. 20. – P. 11994–12004.
101. Kumeda, T. Interfacial structure of PtNi surface alloy on Pt(111) electrode for oxygen reduction reaction / T. Kumeda, N. Otsuka, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura // *ACS Omega*. – 2017. – V. 2. – P. 1858–1863.
102. Stamenković, V. Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined Pt₃Ni and Pt₃Co alloy surfaces / V. Stamenković, T. J. Schmidt, P.N. Ross, N. M. Marković // *Journal of Physical Chemistry*. – 2002. – V. 106. – P. 11970–11979.
103. Huang, X. High-performance transition metal doped Pt₃Ni octahedra for oxygen reduction reaction / X. Huang, L. Cao, L. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller // *Science*. – 2015. – V. 348. – P. 1230–1234.
104. Matanović, I. Theoretical study of electrochemical processes on Pt-Ni alloys / I. Matanović, F.H. Garzon, N. J. Henson // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – V. 115. – P. 10640–10650.
105. Travitsky, N. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells / N. Travitsky, T. Rippenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, E. Peled // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 161. – № 2. – P. 782–789.

106. 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. – V. 25. – P.6313–6333.
107. Oezaslan, M. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline and acidic media / M. Oezaslan, F. Hasche, P. Strasser // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – P. B444–B454.
108. Zhu, H. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell / H. Zhu, X. W. Li, F. H. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 9151–9154.
109. Pryadchenko, V.V. Effect of Thermal Treatment on the Atomic Structure and Electrochemical Characteristics of Bimetallic PtCu Core–Shell Nanoparticles in PtCu/C Electrocatalysts / V.V. Pryadchenko, S.V. Belenov, D.B. Shemet, V.V. Srabionyan, L.A. Avakyan, V.A. Volochaev, A.S. Mikheykin, K.E. Bdoyan, I. Zizak, V. E.Guterman, L.A. Bugaev // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – V. 122. – P. 17199 –17210.
110. Dutta, I. Effect of ordering of PtCu₃ nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction / I. Dutta, M. K. Carpenter, M. P. Balogh, J.M. Ziegelbauer, T.E. Moylan, M.H. Atwan, N.P. Irish // *Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – V. 114. – P. 16309 –16320.
111. Wang, A.J. Bimetallic alloyed PtCu nanocubic frames with three-dimensional molecular accessible surfaces for boosting oxygen reduction and glycerol oxidation reactions / A.J. Wang, X.F. Zhang, L.Y. Jiang, L. Zhang, J.J. Feng // *ChemCatChem*. – 2018. – V. 10. – P. 3319–3326.
112. Zhang, X.F. Solvothermal synthesis of monodisperse PtCu dodecahedral nanoframes with enhanced catalytic activity and durability for hydrogen evolution reaction / X.F. Zhang, A.J. Wang, L. Zhang, J.H. Yuan, Z. Q. Li, J.J. Feng // *ACS Applied Energy Materials*. – 2018. – V. 1. – P. 5054–5061.

113. Alia, S.M., Platinum-Coated Palladium Nanotubes as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts / S.M. Alia, K.O. Jensen, B.S. Pivovar, Y. Yan // *ACS Catalysis*. – 2012. – V. 2. – P. 858–863.
114. Mukerjee, S. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction / S. Mukerjee // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. – P. 1409–1422.
115. Markovic, N.M. Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review / N.M. Markovic, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, P.N. Ross // *Fuel Cells*. – 2001. – V. 1. – P. 105–116.
116. Nie, Y. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction / Y. Nie, L. Li, Z. Wei // *Chemical Society Reviews*. – 2015. – V. 44. – P. 2168–2202.
117. Bing, Y. Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction / Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Zhang // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – V. 39. – P. 2184–2202.
118. Cho, Y.H. Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell / Y.H. Cho, B. Choi, Y.H. Cho, H.S. Y.E. Park, Sung // *Electrochem. Commun.* – 2007. – V. 9. – № 3. – P. 378–381.
119. Joo, J.B. Methanol-tolerant PdPt/C alloy catalyst for oxygen electro-reduction reaction / J.B. Joo, Y.J. Kim, W. Kim, N.D. Kim, P. Kim, Y. Kim, J. Yi // *Korean J. Chem. Eng.* – 2008. – V.25. – №4. – P. 770–774.
120. Zhang, L. The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd–Co alloy electrocatalysts / L. Zhang, K. Lee, J. Zhang // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52. – P. 3088–3094.
121. Antolini, E. Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells / E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G. Santos, G. Garcia, E. A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – V. 36. – P. 355–362.

122. Tarasevich, M.R. Kinetics and mechanism of oxygen reduction reaction at CoPd system synthesized on XC72 / M.R. Tarasevich, A. E. Chalykh, V.A. Bogdanovskaya, L.N. Kuznetsova, N.A. Kapustina, B.N. Efremov, M.R. Ehrenburg, L.A. Reznikova // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 4455–4462.
123. Abraham, B.G. Electrodeposited Bimetallic (PtPd, PtRu, PtSn) Catalysts on Titanium Support for Methanol Oxidation in Direct Methanol Fuel Cells. / B.G. Abraham, R. Bhaskaran, R. Chetty // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2020. – V. 167. – № 2. – P. 024512.
124. Kwak, D.H., Ultrasmall PtSn alloy catalyst for ethanol electro-oxidation reaction / D.H. Kwak, Y.W. Lee, S.B. Han, E.T. Hwang, H.C. Park, M.C. Kim, K.W. Park // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 275. – P. 557–562.
125. Zignani, S.C. Durability of a PtSn ethanol oxidation electrocatalyst / S.C. Zignani, V. Baglio, E.R. Gonzalez, A.S. Arico // *ChemElectroChem*. – 2014. – V. 1. – P. 1403–1406.
126. Liu, Z. Microwave heated polyol synthesis of carbon supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation / Z. Liu, B. Guo, L. Hong, T.H. Lim // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – V. 8. – № 1. – P. 83–90.
127. Lamy, C. Recent progress in the direct ethanol fuel cell: development of new platinum–tin electrocatalysts / C. Lamy, S. Rousseau, E.M. Belgsir, C. Coutanceau, J.-M. Léger // *Electrochimica Acta*. – 2004. – V. 49. – № 22–23. – P. 3901–3908.
128. Jiang, L. Ethanol electrooxidation on novel carbon supported Pt/SnO_x/C catalysts with varied Pt: Sn ratio / L. Jiang, L. Colmenares, Z. Jusys, G.Q. Sunb, R.J. Behm // *Electrochimica. Acta* – 2007. – V. 53. – P. 377–389.
129. Alcalá, R. Experimental and DFT Studies of the Conversion of Ethanol and Acetic Acid on PtSn-Based Catalysts / R. Alcalá, J.W. Shabaker, G.W. Huber, M.A. Sanchez-Castillo, J.A. Dumesic // *Journal of Physical Chemistry*. – 2005. – V. 109. – P. 2074–2085.

130. Tang, X. The role of Sn in Pt–Sn/CeO₂ catalysts for the complete oxidation of ethanol / X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, W. Shen // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – V. – 235. – № 1–2. – P. 122–129.
131. Colmati, F. Pt–Sn/C electrocatalysts for methanol oxidation synthesized by reduction with formic acid / F. Colmati, E. Antolini, E.R. Gonzalez // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 50. – № 28. – P. 5496–5503.
132. Colmati, F. Ethanol oxidation on a carbon supported Pt₇₅Sn₂₅ electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: Effect of thermal treatment / F. Colmati, E. Antolini, E. R. Gonzalez // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2007. – V. 73. – № 1–2. – P. 106–115.
133. Parreira, L.S. PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study / L.S. Parreira, J.C.M. da Silva, M.D’Villa -Silva, F.C. Simões, S. Garcia, I. Gaubeur, M.A.L. Cordeiro, E.R.Leite, M.C. dos Santos // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V.96. – P. 243–252.
134. Bonesi, A. Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation International / A. Bonesi, G. Garaventa, W. Triaca, A. Castroluna, // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – № 13. – P. 3499–3501.
135. Parreira, L.S. MWCNT-COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability / L.S. Parreira, R.M. Antoniassi, I.C. Freitas, D.C. de Oliveira, E.V. Spinacé, P.H.C. Camargo, M.C. dos Santos // *Renewable Energy*. – 2019. – V. 143. – P. 1397–1405.
136. Antolini, E. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts / E. Antolini // *Applied Catalysis B Environmental*. – 2009. – V. 88. – № 1–2. – C. 1 – 24.
137. Sharma, S. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review / S. Sharma, B.G. Pollet // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 96–119.
138. Yoon, S. Specific Metal–Support Interactions between Nanoparticle Layers for Catalysts with Enhanced Methanol Oxidation Activity / S. Yoon, K. Oh, F. Liu, J.H.

Seo, G.A. Somorjai, J.H. Lee, K. An // ACS Catalysis. – 2018. – V. 8. – P. 5391–5398.

139. Jeon, Y. Oxide–Carbon Nanofibrous Composite Support for a Highly Active and Stable Polymer Electrolyte Membrane Fuel-Cell Catalyst / Y. Jeon, Y. Ji, Y.I. Cho, C. Lee, D.H. Park, Y.G. Shul // ACS Nano. – 2018. – V. 12. – P. 6819–6829.

140. Li, W. The role of Sn in Pt–Sn/CeO₂ nanofibers as supports for electrocatalytic and synergistic photoelectrocatalytic oxidation of methanol / W. Li, Y. Bai, F. Li, C. Liu, K.-Y. Chan, X. Feng, X. Lu // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – P. 4025–4031.

141. Wang, R. Nitrogen-doped carbon coated ZrO₂ as a support for Pt nanoparticles in the oxygen reduction reaction / R. Wang, K. Wang, H. Wang, Q. Wang, J. Key, V. Linkov, S. Ji // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 5783–5788.

142. Zhang, K. An advanced electrocatalyst of Pt decorated SnO₂/C nanofibers for oxygen reduction reaction / K. Zhang, C. Feng, B. He, H. Dong, W. Dai, H. Lu, X. Zhang // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2016. – V. 781. – P. 198–203.

143. Sasaki, K. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction / K. Sasaki, L. Zhang, R.R. Adzic // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2008. – V. 39. – P. 159–167.

144. Parrondo, J. Platinum/tin oxide/carbon cathode catalyst for high temperature PEM fuel cell, / J. Parrondo, F. Mijangos, B. Rambabu // Journal of Power Sources. – 2010. – V. 195. – P. 3977–3983.

145. Darling, R.M. Kinetic model of platinum dissolution in PEMFCs / R.M. Darling, J.P. Meyers // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 195. – P. 1523–1527.

146. Darling, R.M. Mathematical model of platinum movement in PEM fuel cells / R.M. Darling, J.P. Meyers // Journal of the Electrochemical Society. – 2005. – V. 152. – P. 242–247.

147. Luo, F. Tin and silicon binary oxide on the carbon support of a Pt electrocatalyst with enhanced activity and durability / F. Luo, S. Liao, D. Dang, Y. Zheng, D. Xu, H. Nan, T. Shu, Z. Fu // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – P. 2242–2249.
148. Lee, J.H. Nanoscaled oxide thin films for energy conversion / J. H. Lee, S. J. J. Park // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 777–780.
149. Williams, G. Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by a laser evaporation technique / G. Williams, G.S.V. Coles // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – V. 8. – P. 1657–1664.
150. Willett, M.J. Gas sensing and structural properties of variously pretreated nanopowder tin (IV) oxide samples / M.J. Willett, V.N. Burganos, C.D. Tsakiroglou, A.C. Payatakes // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1998. – P. 53–76.
151. Zhang, J. Synthesis of SnO₂ Nanoparticles by the Sol-gel Method From Granulated Tin / J. Zhang, L. Gao // *Chemistry Letters*. – 2003. – V. 32. – P. 458–468.
152. De Monredon, S. Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles / S. De Monredon, A. Cellot, F. Ribot, C. Sanchez, L. Armelao, L. Gueneau, L. Delattre // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 2396–2400.
153. Song, K.C. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method / K.C. Song, Y. Kang // *Materials Letters*. – 2002. – V. 42. – P. 283–289.
154. Dou, M. SnO₂ nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells / M. Dou, M. Hou, D. Liang, W. Lu, Z. Shao, B. Yi // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 92. – P. 468–473.
155. Kangasniemi, KH. Characterization of vulcan electrochemically oxidized under simulated PEM fuel cell conditions / KH. Kangasniemi, DA. Condit, TD. Jarvi // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – № 4. – P. 125–132.
156. Wang, L. Investigation of activity and stability of carbon supported oxynitrides with ultra-low Pt concentration as ORR catalyst for PEM fuel cells / L. Wang, P.

Wurster, P. Gazdzicki, M. Roussel, D.G. Sanchez, L. Guétaz, P.A. Jacques, A.S. Gago, K. Andreas Friedrich // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – V. 819. – P. 312–321.

157. Xie, J. Microstructural changes of membrane electrode assemblies during PEFC durability testing at high humidity conditions / J. Xie, D.L. Wood, K.L. More, P. Atanassov, R.L. Borup // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – V. 152. – № 5. – P. 1011–1020.

158. Borup, R.L. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements / R.L. Borup, J.R. Davey, F.H. Garzon // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 163. – № 1. – P. 76–81.

159. Zhang, S. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells / S. Zhang, XZ. Yuan, JNC. Hin // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 588–600.

160. Wang, X. Effect of voltage on platinum dissolution / X. Wang, R. Kumar, DJ. Myers // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – V. 9. – № 5. – P. 588–600.

161. Postole, G. The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: the bonding strength / G. Postole, A. Auroux // *Int J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – P. 6817–6825.

162. Virkar Anil, V. Mechanism of catalyst degradation in proton exchange membrane fuel cells / V. Virkar Anil, Y. Zhou // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – V.154. – № 6. – P. 540–547.

163. Bi, W. PEM fuel cell Pt/C dissolution and deposition in nafion electrolyte / W. Bi, G.E. Gray, T.F. Fullera // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2007. – V. 10. – № 5. – P. 101–104.

164. Nikkuni, F.R. Accelerated degradation of Pt₃Co/C and Pt/C electrocatalysts studied by identical-location transmission electron microscopy in polymer electrolyte environment / F.R. Nikkuni, L. Dubau, E.A. Ticianelli, M. Chatenet // *Applied Catalysis B Environmental*. – 2015. – V.176–177. – P. 486–499.

165. Ishiguro, N. Kinetics and Mechanism of Redox Processes of Pt/C and Pt₃Co/C Cathode Electrocatalysts in a Polymer Electrolyte Fuel Cell during an Accelerated Durability Test / N. Ishiguro, S. Kityakarn, O. Sekizawa, T. Uruga, H. Matsui, M. Taguchi, M. Tada // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – № 35. – 19642–19651.
166. Tauster, S.J. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide / S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – V. 100. – P. 170–175.
167. Tauster, S.J. Strong metal-support interactions / S.J. Tauster // *Accounts of Chemical Research*. – 1987. – V. 20. – P. 389–394.
168. Tauster, S.J. Strong interactions in supported-metal catalysts / S.J. Tauster, S.C. Fung, R.T.K. Baker, J.A. Horsley // *Science*. – 1981. – V. 211. – P. 1121–1125.
169. Fabbri, E. Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO₂ porous structures: developments and issues / E. Fabbri, A. Rabis, R. Kötz, T.J. Schmidt // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – V. 16. – P. 13672–13681.
170. Senoo, Y. Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO₂- δ -supported Pt catalysts for PEMFC cathodes / Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – V. 51. – P. 37–40.
171. Cavaliere, S. Highly stable PEMFC electrodes based on electrospun antimony-doped SnO₂ / S. Cavaliere, I. Jiménez-Morales, G. Ercolano, I. Savych, D. Jones // *ChemElectroChem*. – 2015. – V. 2. – P. 1966–1973.
172. Takabatake, Y. Cycle durability of metal oxide supports for PEMFC electrocatalysts / Y. Takabatake, Z. Noda, S.M. Lyth, A. Hayashi, K. Sasaki // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – P. 5074–5082.
173. Xing, L. Investigation of Pt/SnO₂/C Catalyst for Dimethyl Ether Oxidation in DDFC / L. Xing // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2020. – V. 15. – P. 2375 – 2384.

174. Zhang, N. Pt/Tin Oxide/Carbon Nanocomposites as Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst with Improved Stability and Activity / N. Zhang, S. Zhang, C. Du, Z. Wang, Y. Shao, F. Kong, Y. Lin, G. Yin // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 117. – P. 413–419.
175. Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V. 130. – P. 61–76.
176. Mehta, V. Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing / V. Mehta, J.S. Cooper // *Journal of Power Sources*. – 2003. – V. 114. – P. 32–52.
177. Mousavi Ehteshami, S.M. A review of electrocatalysts with enhanced CO tolerance and stability for polymer electrolyte membrane fuel cells / S.M. Mousavi Ehteshami, S.H. Chan // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 93. – P. 334–345.
178. Зенин, В.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель / В.В. Зенин, Б.А. Спиридонов, Н.Н. Березина, А.В. Кочергин // *Технологии в электронной промышленности*. – 2007. – Т. 7. – С. 32–34.
179. Klug, H. P. X-ray Diffraction Procedures from 376 Polycrystalline and Amorphous Materials / H. P. Klug, L. E. Alexander // N-Y.: John Wiley – 1974. – P. 966.
180. Gražulis, S. Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration / S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, A. Le Bail // *Nucleic Acids Research*. – 2012. – V. 40. – № D1. – P. D420–D427.
181. Кузнецов, В.В. Влияние природы аниона и соотношения металл-добавка на эффективность ε-капролактама при электроосаждении кадмия / В. В. Кузнецов, Л. М. Скибина, И. Н. Лоскутникова, А. И. Соколенко // *Защита Металлов*. – 2003. – Т. 39. – №1. – С. 88–93.
182. Скибина, Л. М. Влияние концентрации ε-капролактама на электроосаждение никель-полимерных покрытий / Л. М. Скибина, В. В.

- Кузнецов, Э. А. Сухоленцев // Защита Металлов. – 2001. – Т. 37. – №1. – С. 182–185.
183. Скибина, Л.М. Влияние циклических лактамов и их структурных аналогов на кинетику электровосстановления ионов Cu(II), морфологию поверхности и свойства покрытий / Л.М. Скибина, Д.К. Мауэр, А.И. Соколенко // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54. – № 4. – С. 356–364.
184. Новомлинский, И.Н. Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель / И.Н. Новомлинский, В. Е. Гутерман, М.В. Даниленко, В.А. Волочаев // Электрохимия. – 2019. – Т. 55. – № 7. – С. 885–896.
185. Плесков, Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский // Наука, 1972. – С. 344
186. Kim, I. Highly active 40 wt.% PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method / I. Kim, S. Bong, S. Woo, R. K. Mahajan, H. Kim // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 2. – P. 1803–1812.
187. Wiltshire, R.J.K. Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts / R.J.K. Wiltshire, C.R. King, A. Rose, P.P. Wells, H. Davies, M. P. Hogarth, D. Thompsett, B. Theobald, F.W. Mosselmans, M. Roberts, A.E. Russell // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V. 11. – №. 13. P. 2305–2313.
188. Aksoylu, A.E. Bimetallic PtSn catalysts supported on activated carbon. II. CO oxidation / A.E. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo // Catalysis Today. – 2000. – V. 62. – P. 337–346.
189. Bortoloti, F. Electronic effect in intermetallic electrocatalysts with low susceptibility to CO poisoning during hydrogen oxidation / F. Bortoloti, A.C. Garcia, A.C.D. Angelo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – P. 10816–10824.

190. Petrii, O.A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review / O.A. Petrii // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2008. – V. 12. – P. 609–642.
191. Chen, Y. Atomic layer deposition assisted Pt-SnO₂ hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells / Y. Chen, J. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 17. – P.11085–11092.
192. Ruiz Camacho, Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites / B. Ruiz Camacho, C. Morais, M.A. Valenzuela, N. Alonso-Vante // *Catalysis Today*. – 2013. – V. 202. – P. 36–43.
193. Menshchikov, V. Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell / V. Menshchikov, A. Alekseenko, V. Guterman, A. Nechitailov, N. Glebova, A. Tomasov, O. Spiridonova, S. Belenov, N. Zelenina, O. Safronenko // *Nanomaterials*. – 2020. – V.10. – № 4. – P. 742–761.
194. Beyhan, S. Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell / S. Beyhan, J.-M. Léger, F. Kadırgan // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2013. – V. 130. – P. 305–313.
195. Correa, P.S. Effect of decreasing platinum amount in Pt–Sn–Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation / P.S. Correa, E.L. da Silva, R.F. da Silva, C. Radtke, B. Moreno, E. Chinarro, C.F. Malfatti // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 11. – P. 9314–9323.
196. Козинкин, А.В. Электронное и атомное строение наноструктурных катализаторов платина-кобальт / А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, О.В. Куликова, О.В. Швачко, Ю.А. Козинкин, Л.Л. Высочина, В.Е. Гутерман, Я.В. Зубавичус // *Журнал Структурной Химии*. – 2011. – Т. 52. – С. S79–S84.
197. García-Contreras, M.A. Pt, PtCo and PtNi electrocatalysts prepared by mechanical alloying for the oxygen reduction reaction in 0.5 M H₂SO₄. / M.A. García-Contreras, S.M. Fernández-Valverde, J.R. Vargas-García, M.A. Cortés-

Jácome, J.A. Toledo-Antonio, C. Ángeles-Chavez // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – P. 6672–6680.

198. Zhang, Z.C. Engineering phase and surface composition of Pt 3 Co nanocatalysts: A strategy for enhancing CO tolerance / Z.C. Zhang, X.C. Tian, B.W. Zhang, L. Huang, F.C. Zhu, X.M. Qu, S.G. Sun // *Nano Energy*. – 2017. – V. 34. – P. 224–232.

199. Rudi, S. Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by Hupd and CO-stripping voltammetry / S. Rudi, C. Cui, L. Gan, P. Strasser // *Electrocatalysis*. – 2014. – V. 5. – P. 408–418.

200. Van der Vliet, D.F. Unique Electrochemical Adsorption Properties of Pt-Skin Surfaces / D.F. Van der Vliet, C. Wang, D. Li, A.P. Paulikas, J. Greeley, R.B. Rankin, D. Strmcnik, D. Tripkovic, N.M. Markovic, V.R. Stamenkovic // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2012. – V. 51. – P. 3139–3142.

201. de la Fuente, J.L.G. Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H₂ and CO electrooxidation / J.L.G. de la Fuente, S. Rojas, M.V. Martínez-Huerta, P. Terreros, M.A. Peña J.L.G. Fierro // *Carbon*. – 2006. – V. 44. – P. 1919–1929.

202. Петрий О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор) / Петрий О.А. // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55. – С. 3–38.

203. Zhang, X. Strain Effect of Core-Shell Co@Pt/C Nanoparticle Catalyst with Enhanced Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation / X. Zhang, H. Wang, J. Key, V. Linkov, S. Ji, X. Wang, R. Wang // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V.159. – P. B270–B276.

Благодарности

Автор выражает благодарность доценту кафедры электрохимии химического факультета ЮФУ Скибиной Л.М. за помощь в концептуализации исследования и участие в обсуждении результатов; ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Белену С.В. за ценные советы и участие в обсуждении результатов исследований; ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Алексеенко А.А. за обсуждение результатов исследований биметаллических материалов; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. и к.х.н. Волочаеву В.А. за регистрацию дифрактограмм; старшему преподавателю к.х.н. Новомлинскому И.Н. за консультации по вопросам электроосаждения. Старшему научному сотруднику Института Общей физики им. Прохорова РАН к.х.н. Табачковой Н.Ю. за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии; ООО «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково) за проведение электронной микроскопии и элементного картирования участков поверхности, научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ к.ф.-м.н. Топоркову Н.В. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в материалах, сотруднику НИИ Физики ЮФУ профессору Козакову А.Т. и сотруднику НИИ Физики ЮФУ и Ростовского института радиосвязи к. ф.-м. н. Никольского А.В. за измерение рентгенофотоэлектронной спектроскопии и анализ результатов.