

На правах рукописи



**Невельская Алина Кирилловна**

**Термическая обработка как способ улучшения структурных и  
электрохимических характеристик платиносодержащих  
электрокатализаторов**

**1.4.6. Электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Ростов-на-Дону  
2023**

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

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

Официальные оппоненты: **Козадеров Олег Александрович**  
доктор химических наук, доцент,  
заведующий кафедрой физической химии ФГБОУ ВО  
«Воронежский государственный университет»

**Антипов Анатолий Евгеньевич**  
доктор химических наук, начальник управления  
аналитического сопровождения проектов в сфере  
научно-технологического развития ФГБУ  
«Российский центр научной информации»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Федеральный исследовательский  
центр проблем химической физики и медицинской  
химии Российской академии наук

Защита диссертации состоится 21 ноября 2023 г. в 16:00 на заседании  
диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

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

Автореферат разослан «\_\_\_» сентября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

**Степень разработанности темы исследования.** Получению, исследованию свойств и изучению закономерностей функционирования биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов, предназначенных для использования в низкотемпературных ТЭ с протонообменной мембраной, посвящено достаточно большое количество научных работ. Показано, что электрохимическое поведение электрокатализаторов обусловлено их химическим составом и структурой, а также морфологией наночастиц PtM и углеродного носителя, в том числе равномерностью распределения металлических наночастиц по его поверхности. В частности, Алексеенко А.А. и соавторами показано, что биметаллические PtCu/C электрокатализаторы с градиентной структурой наночастиц могут проявлять более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК), чем катализаторы на основе платинородного твердого раствора и коммерческие Pt/C аналоги. Термином «градиентная структура наночастиц» авторы обозначили постепенный рост концентрации платины и снижение концентрации M в направлении от ядра к поверхности наночастиц.

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

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

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

**В рамках поставленной цели необходимо было решить задачи:**

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

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

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

**Научная новизна работы:**

Впервые показано, что термическая обработка при 350 °С PtCu наночастиц, имеющих градиентную структуру, приводит к их трансформации в неупорядоченный твердый раствор, независимо от типа используемого углеродного

носителя, и изменению состава их поверхности, что приводит к улучшению электрохимических характеристик катализаторов.

Показано, что для катализаторов с неравномерным распределением наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя после термической обработки при температурах выше 300 °С характерно формирование крупных агломератов наночастиц, что обуславливает появление на рентгенограммах отражений фазы платины характерной формы с широким основанием и узким пиком.

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

#### **Практическая значимость результатов работы.**

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

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

**Методы исследования.** Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых циклическая вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде, вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала, тестирование в мембранно-электродном блоке, порошковая дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения с элементным картированием поверхности, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и др.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

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

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

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

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

Проведение рентгенофазового анализа (РФА) осуществлялось на химическом факультете ЮФУ (Никулиным А.Ю.), ПЭМ – в центре «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва) и Панковым И.В. в центре коллективного пользования «Высокоразрешенная электронная микроскопия» (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону), РФЛА в НИИ Физики ЮФУ (Топорковым Н.В.), РФЭС в НИИ физики ЮФУ (Никольским А.В.).

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

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

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертации доложены на конференциях всероссийского и международного уровня: Ion Transport Organic or Inorganic Membranes (г. Сочи 2021 г.), 16-м Международном совещании «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка 2022 г.), XX Всероссийском совещании «Электрохимия

органических соединений» (г. Новочеркасск 2022 г.), Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (Ростов-на-Дону, 2018, 2019, 2020, 2021 г.).

### **Публикации**

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

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** изложена актуальность темы исследования, определены цели и задачи работы, показана научная новизна, представлена фундаментальная и практическая значимость работы, приведены сведения о личном вкладе автора, о достоверности полученных результатов, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В литературном обзоре** описаны основные принципы работы низкотемпературных топливных элементов и особенности различных типов структуры наночастиц платиносодержащих электрокатализаторов, применяемых в ТЭ. Проведен подробный анализ методов улучшения функциональных характеристик электрокатализаторов, одним из которых является термическая обработка. Приведены и систематизированы данные по термической обработке различных типов электрокатализаторов, в том числе полученных на стандартных и допированных азотом углеродных носителях. На основании этой информации сделаны выводы о возможных перспективах улучшения электрохимического поведения электрокатализаторов посредством их термической обработки; выбраны условия ее проведения.

**Во второй главе** описаны методики синтеза Pt/C и PtM(M = Cu, Ni, Co)/C электрокатализаторов. В качестве образцов сравнения выбраны коммерческие катализаторы JM20 (HiSPEC3000) и JM40 (HiSPEC4000) с массовой долей платины 20 и 40%, соответственно. Дана процедура термической обработки образцов в атмосфере аргона, длительность которой во всех исследованиях составила 1 час. Представлены методы исследования их химического состава, структуры и морфологии, такие как рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализ, гравиметрия, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия. Описаны методика приготовления и нанесения каталитических чернил на торец вращающегося дискового электрода и особенности осуществления циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, позволяющие оценить площадь электрохимически активной

поверхности электрокатализаторов, их активность в РВК и стабильность. Стабильность экспериментальных и коммерческих катализаторов была оценена методом ускоренного стресс-тестирования (30 000 ЦВА в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В и 1000/2000 ЦВА в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В).

В третьей главе описано влияние термической обработки при различных температурах на морфологию и, как следствие, на электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов.

Ранее для PtCu/C катализаторов было показано, что обработка в течение 1 часа достаточна для изменения состава поверхности, а увеличение времени обработки незначительно влияет на характеристики изучаемых катализаторов. С учетом данного факта и результатов, представленных в литературе, для всех исследуемых катализаторов обработку проводили в течение 1 часа.

Термическая обработка при температурах 250 °С, 300° С и 350 °С в атмосфере аргона Pt/C катализаторов на различных углеродных носителях (Vulcan XC-72, Black Pearl 2000, Ketjenblack EC600JD) с разной массовой долей платины (20–60 % масс.) показала, что независимо от типа углеродного носителя увеличение среднего размера кристаллитов платины происходит в большей степени при увеличении массовой доли платины в катализаторах (рис. 1). Данный факт связан с облегчением процесса агломерации наночастиц при увеличении загрузки платины за счет уменьшения среднего расстояния между частицами.

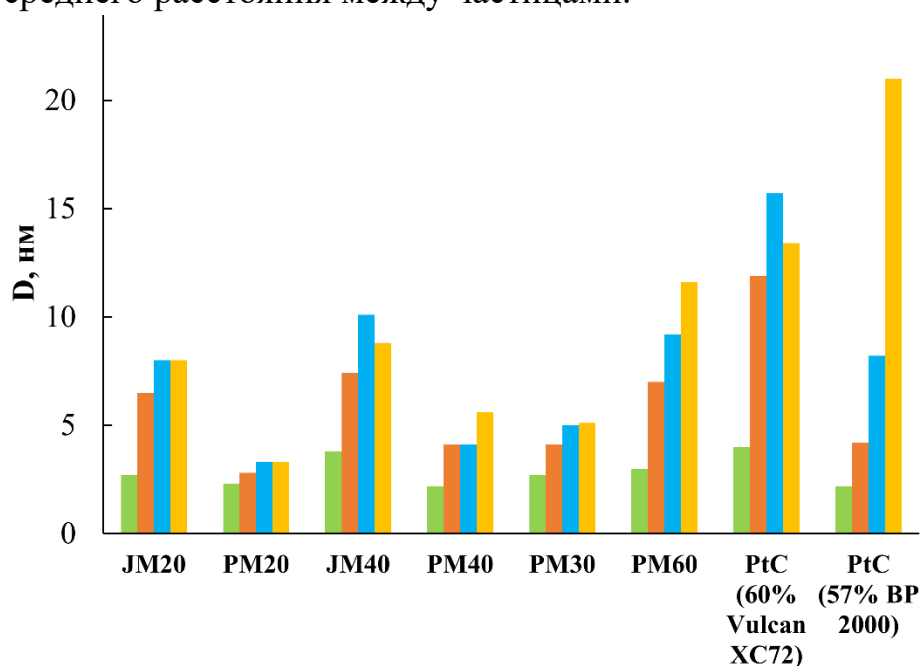


Рисунок 1 – Размер кристаллитов некоторых Pt/C электрокатализаторов ■ до и после термической обработки при ■ 250, ■ 300 и ■ 350 °С в течение 1 часа

Установлено, что во всем исследованном диапазоне температур для Pt/C катализатора PM20 характерно увеличение размера кристаллитов платины после обработки в 1.4 раза, что существенно меньше по сравнению с коммерческим



электрокатализатором JM20, содержащим такую же массовую долю платины (20% масс.), для которого происходит рост кристаллитов в 3 раза. Данные материалы были выбраны для дальнейшего подробного исследования.

Исследование рентгеновских дифрактограмм образцов JM20 и PM20 после термической обработки при 350 °С продемонстрировало нетипичную форму отражения, соответствующего грани Pt (111) образца JM20\_350 (рис. 2б): отчетливое уширение отражений в его основании и узкая вершина (так называемая форма «Эйфелевой башни»). Такая форма может быть следствием бимодального размерного распределения наночастиц платины в электрокатализаторе. Расчет среднего размера кристаллитов по формуле Шеррера показал, что после термообработки при 350 °С происходит его увеличение с 2.7 до 8.0 нм и с 2.3 до 3.3 нм для образцов JM20 и PM20, соответственно.

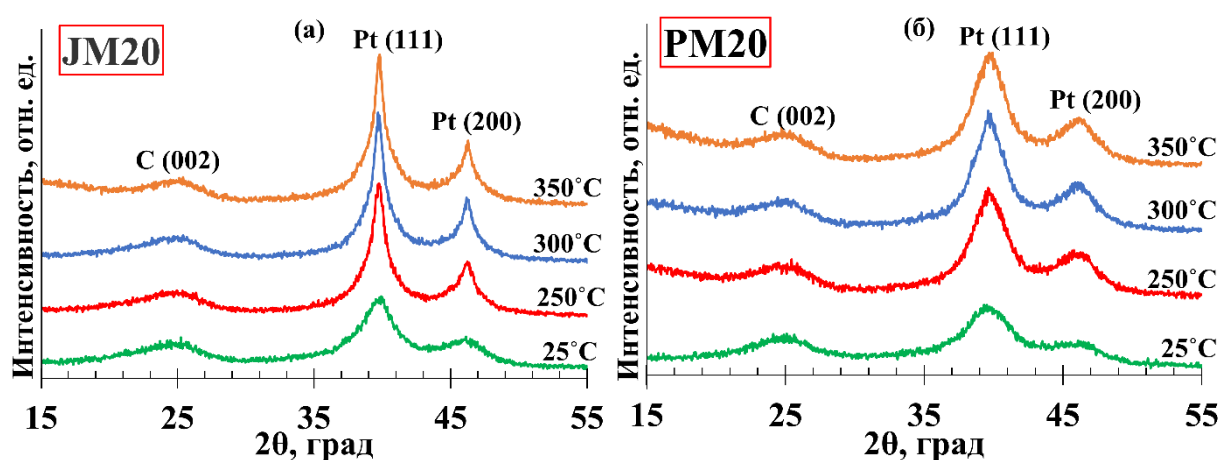


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы катализаторов JM20 (а) и PM20 (б) после термической обработки при различных температурах

Наночастицы платины в исходных электрокатализаторах JM20 и PM20 довольно однородно распределены по всей поверхности углеродного носителя по данным ПЭМ. Однако, после термообработки электрокатализатор JM20\_350 характеризуется значительной долей крупных агломератов, определяющих наличие отражений с широким основанием на рентгенограмме (рис. 2а), в отличие от катализатора PM20\_350. Средний размер наночастиц платины после обработки при 350 °С незначительно увеличивается от 2.7 до 3.1 нм для JM20 и от 2.4 до 2.9 нм для PM20. Эти размеры оказываются меньше, чем размеры кристаллитов, рассчитанные по данным РФА. Показано, что для образца PM20\_350 характерно более узкое размерное распределение наночастиц по сравнению с образцом JM20\_350.

Термическая обработка способствует незначительному уменьшению величины ЭХАП образца JM20 (рис. 3а) от 78 до 68 м<sup>2</sup>/г (Pt). Напротив, термообработка не приводит к изменению величин измеряемых токов по сравнению с исходным образцом PM20 (рис. 3б), что свидетельствует о постоянстве величины ЭХАП. Данный факт может быть связан с незначительным ростом

размеров наночастиц, равномерно распределенных по поверхности углеродного носителя, и отсутствием значительной агломерации. Снижение величины ЭХАП катализатора JM20\_350 после термической обработки может быть обусловлено не только ростом средних размеров наночастиц, но и в значительной степени формированием крупных агломератов наночастиц платины.

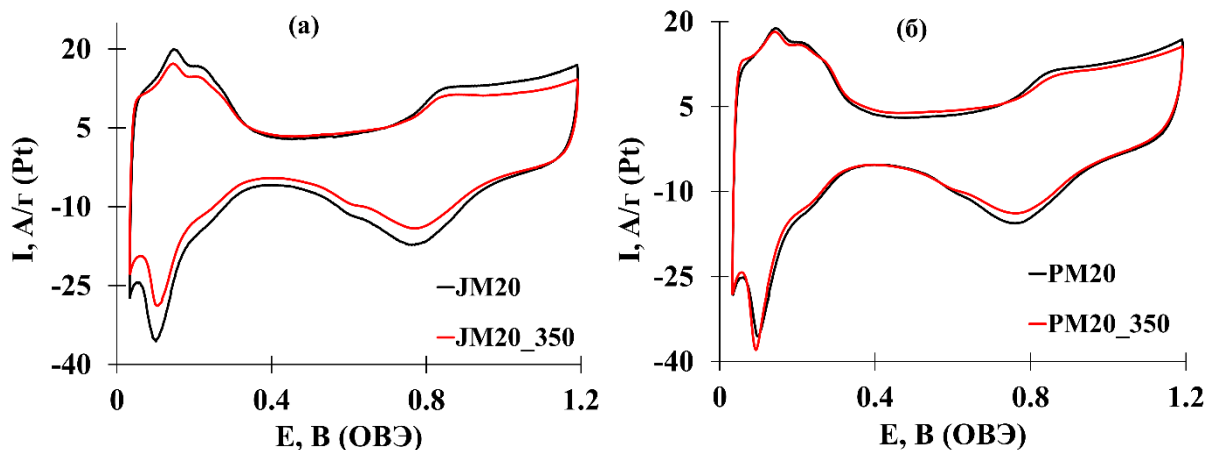


Рисунок 3 – Циклические вольтамперограммы исследуемых образцов JM20 (а) и PM20 (б) до (черная) и после термической обработки при 350 °С (красная)

Установлено, что в случае катализатора PM20\_350 величина удельного катодного тока при потенциале 0.9 В (рис. 4), нормированного на массу платины, незначительно (в 1.3 раза) выросла после термической обработки, что свидетельствует об увеличении его активности в РВК. Поскольку после термической обработки образца PM20 существенного изменения величины ЭХАП не происходит, рост его активности может быть связан с упорядочением поверхности наночастиц и изменением доли различных типов граней.

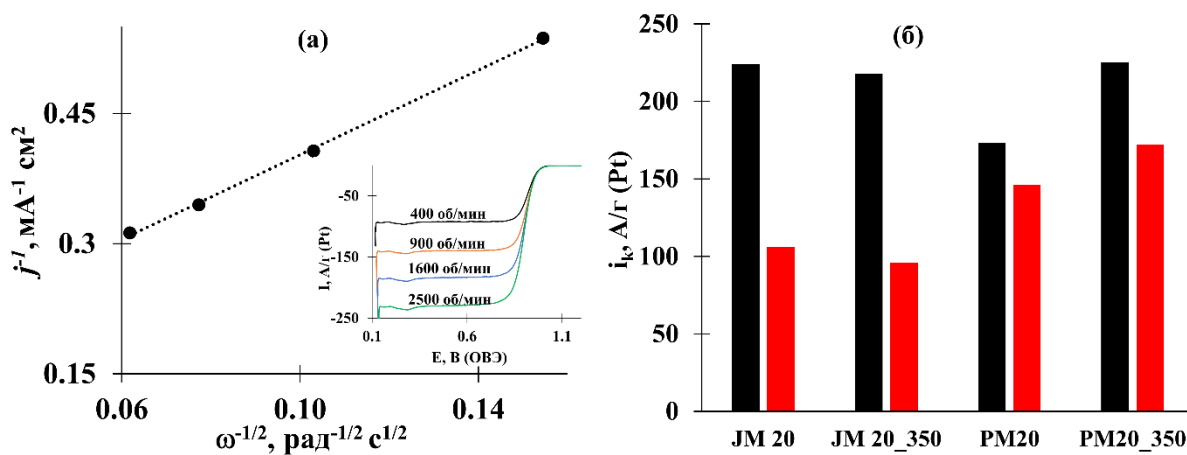


Рисунок 4 – Зависимость кинетического катодного тока от скорости вращения рабочего электрода с нанесенным на его поверхность катализатора JM20 (а) и величины активности электрокатализаторов JM20, PM20, JM20\_350 и PM20\_350 до (черная) и после стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 30000 циклов (красная). Вкладка на рисунке (а) демонстрирует участки вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, которые использованы для определения  $i_k$

Достоверные различия в величине ЭХАП для катализаторов до и после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В не были зафиксированы, что говорит о высокой стабильности в данном режиме стресс-тестирования всех исследуемых Pt/C образцов как до термообработки, так и после нее. Однако, в отличие от величины ЭХАП, активность исследуемых катализаторов в РВК после стресс-теста снижается. При этом катализаторы PM20 и PM20\_350 деградируют в значительно меньшей степени и после 30 000 ЦВА показывают в 1.4–1.8 раз большую удельную активность в РВК по сравнению с импортными катализаторами JM20 и JM20\_350 (рис. 4б).

Стресс-тестирование в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В в течение 1000 циклов показало двукратное снижение ЭХАП и уменьшение более чем на 60% активности в РВК для всех изучаемых образцов. Данный факт может быть связан с особенностями механизма деградации катализаторов в данном режиме стресс-тестирования, а именно преимущественным каталитическим окислением углеродного носителя наночастицами платины.

Таким образом, термическая обработка различных Pt/C катализаторов приводит к укрупнению среднего размера наночастиц, снижению величины ЭХАП, и в отдельных случаях позитивно влияет на их стабильность и активность в РВК.

**В четвертой главе** изучено влияние термической обработки при температуре от 250 до 400 °С на структурные и электрохимические характеристики биметаллических электрокатализаторов PtM/C, содержащих различные соотношения платины и легирующего компонента (M = Cu, Ni, Co).

Показано, что термическая обработка в диапазоне температур 250–400 °С всех биметаллических электрокатализаторов приводит к увеличению среднего размера кристаллитов по результатам РФА. Причем для PtCo/C катализаторов как правило характерно уменьшение величины параметра кристаллической решетки. Так, для катализатора PtCo<sub>1.4</sub>/C зафиксировано уменьшение параметра кристаллической решетки с 3.894 Å (до обработки) до 3.838 Å (после обработки при 400 °С). Этот факт свидетельствует о «досплавлении» металлических компонентов и повышении степени сплавления с 13 до 39 % (рис. 5а) для данного PtCo/C катализатора. С другой стороны, на рентгенограммах PtNi/C катализаторов после термической обработки при температурах выше 250 °С наблюдаются отражения двух фаз, что свидетельствует о сегрегации металлической фазы. В отличие от «досплавления» металлических компонентов, фазовая сегрегация приводит к увеличению количества растворяющегося легирующего компонента, что является нежелательным процессом.

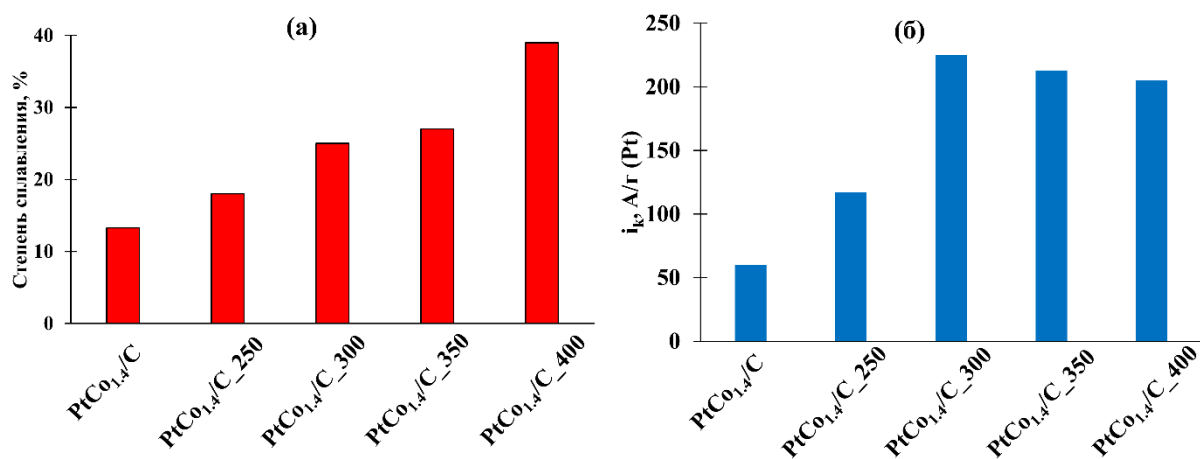


Рисунок 5 – Степень сплавления металлической компоненты (а) и величины активности в РВК (при 0.9 В) (б) образцов PtCo<sub>1.4</sub>/C в зависимости от температуры обработки

Установлено, что термическая обработка PtNi/C катализаторов не приводит к увеличению их удельной активности в РВК, в то время как для PtCo/C катализаторов после обработки в диапазоне температур 300–400 °С в ряде случаев наблюдается увеличение удельной активности в расчете на массу платины до 3.7 раз (рис. 5б). Эти явления обуславливают необходимость выбора оптимальных условий обработки в зависимости от состава, природы легирующего компонента и морфологии катализатора. На основе полученных данных о влиянии температуры обработки на структуру и электрохимическое поведение изученных катализаторов, а также с учетом результатов, ранее полученных для PtCu/C катализаторов, для дальнейшего детального исследования PtCo/C и PtCu/C катализаторов была выбрана температура обработки в 350 °С.

Для более детального изучения влияния термической обработки на структуру и электрохимическое поведение среди изученных PtCo/C катализаторов был выбран наиболее активный в РВК образец состава PtCo<sub>1.2</sub>/C. Показано, что для PtCo<sub>1.2</sub>/C катализатора после термической обработки при 350 °С происходит увеличение среднего размера кристаллитов и не наблюдается изменения параметров кристаллической решетки, т. е. не происходит «досплавления» металлических компонентов. Термическая обработка при 350 °С не приводит к существенному укрупнению металлических наночастиц в PtCo<sub>1.2</sub>/C катализаторе, средний размер которых по данным ПЭМ увеличивается от 2.5 до 2.7 нм после термической обработки, что хорошо коррелирует с незначительным изменением величины ЭХАП по данным ЦВА.

Термическая обработка при 350 °С PtCo<sub>1.2</sub>/C катализатора в инертной атмосфере способствует увеличению его активности в РВК с 217 до 278 А/г (Pt) (табл. 1, рис. б), что превышает значения активности коммерческого Pt/C аналога. По результатам стресс-тестирования установлено, что PtCo<sub>1.2</sub>/C катализатор после термической обработки проявляет в 1.3 раза большую остаточную активность при потенциале 0.85 В по сравнению с необработанным катализатором. В то же время

остаточная активность этого материала не превышает значение остаточной активности для коммерческого катализатора JM20.

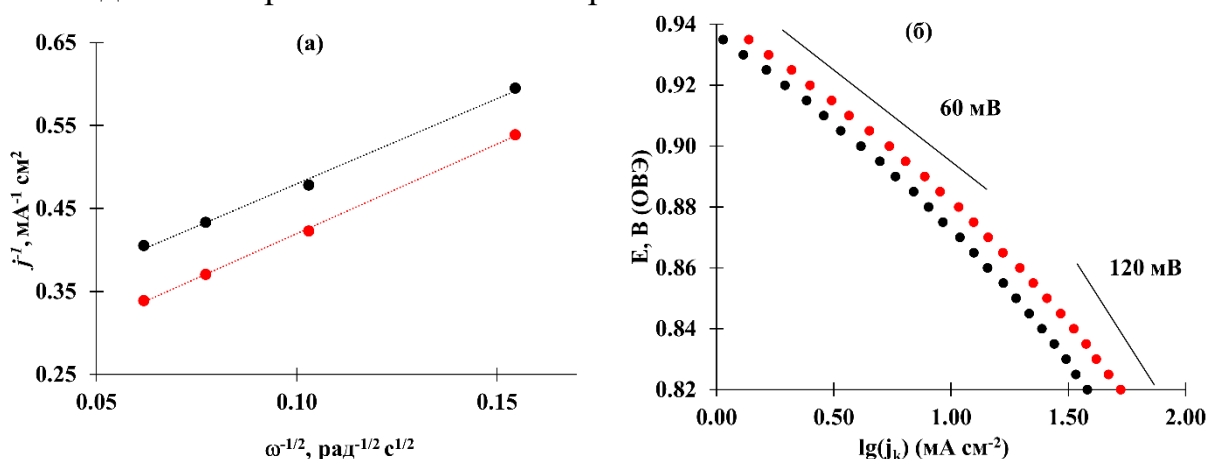


Рисунок 6 – Зависимости в координатах Коутецкого-Левича при потенциале 0.90 В (а) и зависимость Тафеля (б) катализатора PtCo<sub>1.2</sub>/С до (черная линия) и после термообработки (красная линия)

Таблица 1. Некоторые характеристики PtCo/С-катализаторов до и после термообработки при 350°С

Образец	$\omega$ (Pt), %	Состав РФА	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)		$i_k$ , (0.90 В)		$i_k$ (0.85 В)	
			100 ЦВА	2000 ЦВА	А/г (Pt)	А/м <sup>2</sup> (Pt)	А/г (Pt) 2000 ЦВА	А/м <sup>2</sup> (Pt) 2000 ЦВА
PtCo <sub>1.2</sub> /С	26 ± 1	PtCo <sub>1.2</sub>	37 ± 4	27 ± 3	217 ± 22	5.9 ± 0.6	158 ± 16	5.8 ± 0.6
PtCo <sub>1.2</sub> /С_350			34 ± 3	27 ± 3	278 ± 28	8.2 ± 0.8	205 ± 20	7.7 ± 0.8
JM20	20 ± 1	Pt	74 ± 7	31 ± 3	224 ± 22	3.0 ± 0.3	249 ± 25	8.0 ± 0.8

Таким образом, показано, что термическая обработка PtCo/С катализаторов может приводить к увеличению как массовой, так и удельной активности в РВК, а также к росту стабильности биметаллических катализаторов.

Исследования влияния термической обработки при 350 °С для линейки PtCu<sub>x</sub>/С катализаторов различного состава, где 0.7 ≤ x ≤ 1.3, показало, что для всех исследуемых катализаторов по результатам РФА происходит смещение отражений металлической фазы в область больших углов 2θ и уменьшение параметра кристаллической решетки вследствие увеличения степени сплавления металлических компонентов на 11–20 %. Термическая обработка приводит к увеличению размеров кристаллитов соответственно с 2.8 до 17.9, с 2.3 до 14.9, с 2.4 до 7.8 нм для PtCu<sub>0.7</sub>/С, PtCu<sub>1.0</sub>/С и PtCu<sub>1.3</sub>/С катализаторов. Следует отметить, что при увеличении содержания меди в составе катализатора по данным РФА наблюдается меньшее укрупнение среднего размера кристаллитов после термической обработки. Кроме того, для всех PtCu/С образцов после обработки при

350 °С, на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются дополнительные отражения, соответствующие фазе упорядоченного твердого раствора состава PtCu со структурой типа хонгшиит (рис. 7).

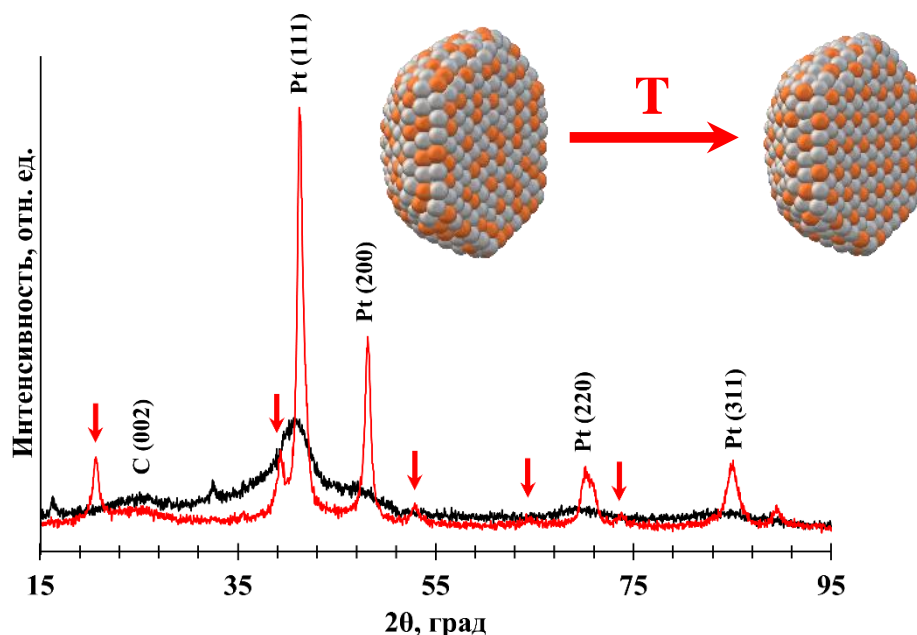


Рисунок 7 – Рентгеновские дифрактограммы образца PtCu<sub>1.3</sub>/C до и после термической обработки. Стрелками указаны положения максимумов отражений интерметаллида PtCu

В течение первых 20 циклов на ЦВА стадии стандартизации образцов PtCu/C, не подвергавшихся термической обработке, пики, свидетельствующие о растворении меди, отсутствуют (рис. 8а). Напротив, пики растворения меди как из отдельной фазы (~0.35 В), так и из фазы твердого раствора с платиной (~0.75 В) наблюдаются в случае образцов, подвергнутых термической обработке (рис. 8б). Наличие этих пиков указывает на изменение состава поверхности катализатора и перестройку структуры наночастиц под воздействием температуры.

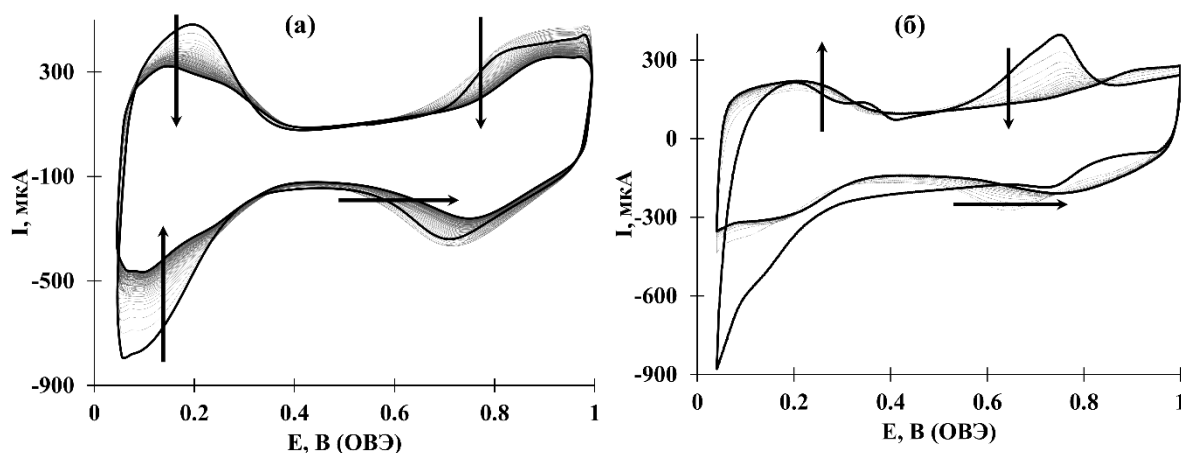


Рисунок 8 – Эволюция формы последовательно получаемых циклических вольтамперограмм стадии стандартизации поверхности образца PtCu<sub>1.3</sub>/C до (а) и после (б) термической обработки при 350 °С

Термическая обработка ведет к снижению величины ЭХАП всех изученных PtCu/C катализаторов независимо от их состава (таблица 2). Удельная активность в РВК, в расчете на массу платины, уменьшается в случае PtCu<sub>0.7</sub>/C и PtCu<sub>1.0</sub>/C катализаторов и практически не меняется для PtCu<sub>1.3</sub>/C (рис. 9б). Причем активность в расчете на единицу площади поверхности платины после термической обработки возрастает в 1.2–1.7 раза. Важно отметить, что активность всех PtCu/C материалов оказывается в 1.2–2.1 раза выше, чем у коммерческого Pt/C аналога (табл. 2).

Таблица 2. Некоторые характеристики электрохимического поведения PtCu/C катализаторов до и после термообработки при 350 °С

Образец	$\omega$ (Pt), %	ЭХАП, м <sup>2</sup> /Г (Pt)	$i_k$ , А/Г (Pt)	$i_k$ , А/м <sup>2</sup> (Pt)	$E_{1/2}$ , В
PtCu <sub>0.7</sub> /C	28 ± 1	34 ± 3	352 ± 35	10.4 ± 1.0	0.91 ± 0.005
PtCu <sub>0.7</sub> /C_350		18 ± 2	231 ± 23	12.8 ± 1.3	0.90 ± 0.005
PtCu <sub>1.0</sub> /C	30 ± 1	33 ± 3	287 ± 29	8.7 ± 0.9	0.91 ± 0.005
PtCu <sub>1.0</sub> /C_350		13 ± 1	188 ± 19	14.5 ± 1.0	0.90 ± 0.005
PtCu <sub>1.3</sub> /C	31 ± 1	37 ± 4	332 ± 33	9.6 ± 1.0	0.91 ± 0.005
PtCu <sub>1.3</sub> /C_350		20 ± 2	308 ± 31	16.4 ± 1.6	0.91 ± 0.005
JM40	40 ± 1	59 ± 6	160 ± 16	2.1 ± 0.2	0.90 ± 0.005

Результаты ускоренного стресс-тестирования наиболее перспективного PtCu<sub>1.3</sub>/C катализатора демонстрируют четырехкратный рост его стабильности после термической обработки при 350 °С, рассчитанной по величине остаточной активности. Для PtCu<sub>1.3</sub>/C материала после стресс-теста значение потенциала полувольты ( $E_{1/2}$ ) уменьшается на 110 мВ (с 0.91 до 0.80 В) (рис. 9в), в то время как для того же катализатора, подвергнутого термической обработке, оно уменьшается значительно меньше – на 30 мВ (с 0.91 до 0.88 В) (рис. 9г), что также свидетельствует о позитивном влиянии термообработки на стабильность исследуемого катализатора.

Установлено, что количество меди, растворяющейся в процессе электрохимических измерений, уменьшается после термической обработки катализатора. Так, в случае катализатора PtCu<sub>1.3</sub>/C атомная доля меди в материале сокращается от 56 до 20 ат.%, в то время как в случае образца PtCu<sub>1.3</sub>/C\_350 – всего лишь до 47 ат.%. Данный факт может быть связан с увеличением степени сплавления металлической компоненты по данным РФА от 64 до 84%, т. е. вхождением большей части меди в состав твердого раствора PtCu после термической обработки.



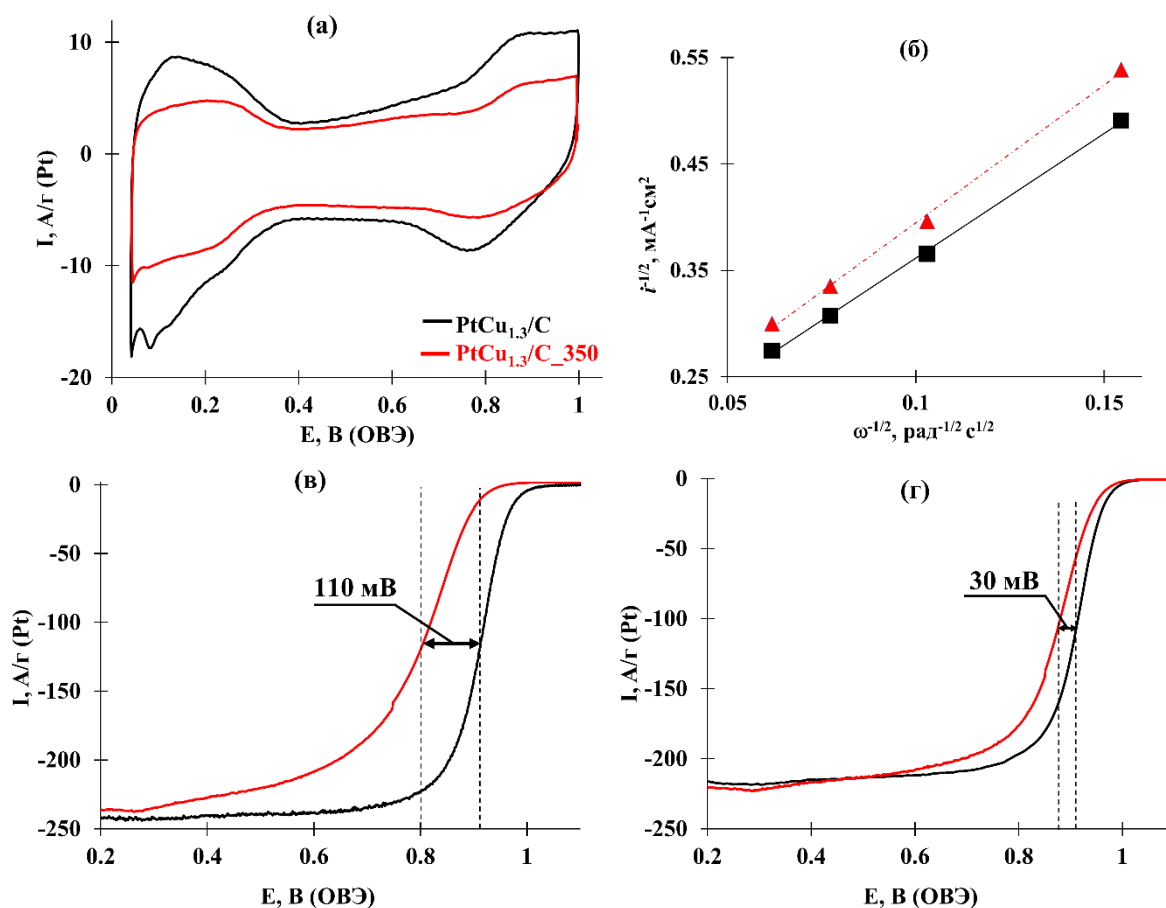


Рисунок 9 – Циклические вольтамперограммы (а) и зависимости в координатах Коутецкого-Левича (б) катализаторов PtCu<sub>1.3</sub>/C (черная) и PtCu<sub>1.3</sub>/C<sub>350</sub> (красная); вольтамперометрические кривые с линейной разверткой потенциалов катализаторов PtCu<sub>1.3</sub>/C (в) и PtCu<sub>1.3</sub>/C<sub>350</sub> (г) до (черная линия) и после 2000 циклов стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В (красная линия)

Таким образом, показано, что термическая обработка PtCu/C катализаторов может приводить к улучшению их функциональных характеристик, таких как удельная активность в РВК и стабильность по результатам ускоренного стресс-тестирования. Эти эффекты обусловлены обогащением биметаллических наночастиц легирующим компонентом и формированием упорядоченного твердого раствора.

**В пятой главе** изучено влияние термической обработки в инертной атмосфере на структуру и электрохимические характеристики PtCu/C катализаторов с различной структурой наночастиц – твердый раствор и «градиент», осажденных на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72 и на допированном азотом углеродном носителе Ketjenblack EC600JD. Термическая обработка при 350 °С по данным РФА приводит к увеличению размеров кристаллитов в 2.9–4.3 раза для катализаторов с градиентной структурой наночастиц и в 5.5–5.8 раз для катализаторов со структурой наночастиц типа твердый раствор. Следует отметить, что в случае материалов с градиентной структурой наночастиц не приводит к «досплавлению» металлических компонентов, в отличие от материалов со



структурой твердого раствора. Анализ результатов ПЭМ (рис. 10) для образцов с градиентным типом структуры наночастиц, маркированных Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C<sub>N</sub> соответственно, показывает, что в случае допированного азотом носителя наблюдается более равномерное распределение наночастиц по поверхности модифицированного носителя, по сравнению с образцом со стандартным типом носителя. Термическая обработка по данным ПЭМ приводит к увеличению среднего размера биметаллических наночастиц от 5.7 до 7.4 нм и от 3.9 до 5.5 нм для материалов Pt(Cu)/C и Pt(Cu)/C<sub>N</sub>, соответственно, и возможному разрушению градиентной структуры наночастиц с переходом в структуру твердого раствора (рис. 10 в, г, ж, з). Данная трансформация структуры подтверждается изменением состава поверхности наночастиц по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: как для Pt(Cu)/C, так и для Pt(Cu)/C<sub>N</sub> катализаторов с градиентной структурой наночастиц после термической обработки наблюдается уменьшение доли платины и увеличение доли меди на поверхности.

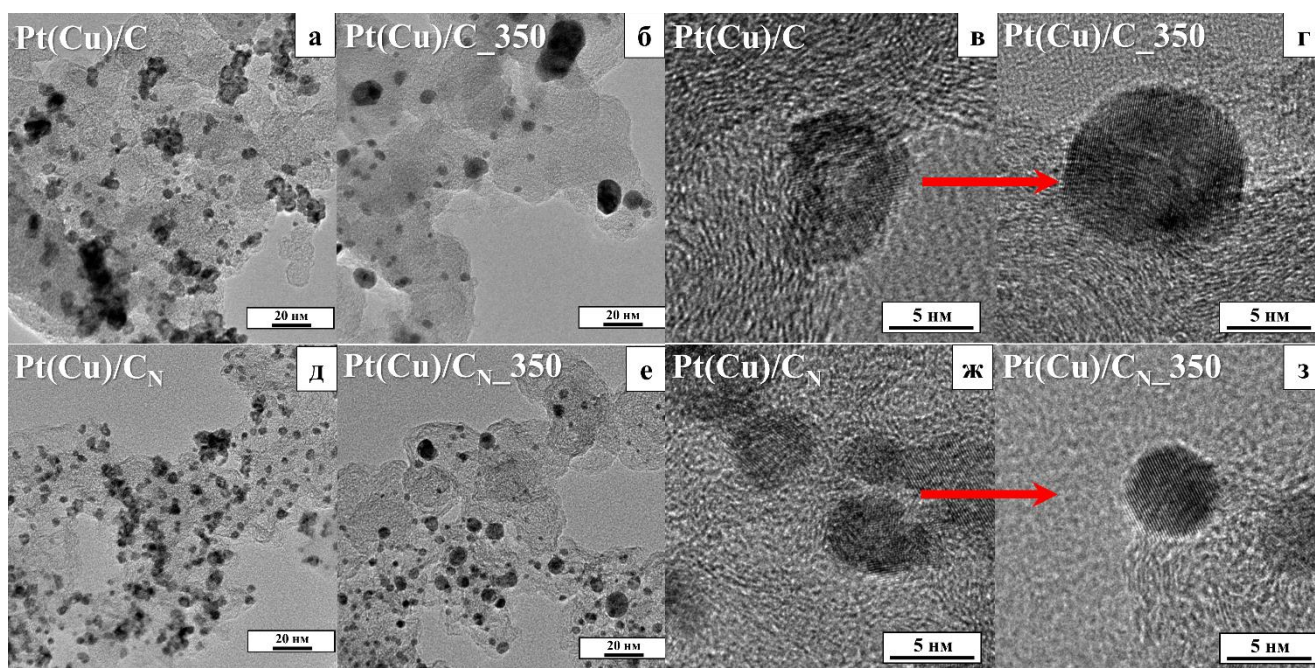


Рисунок 10 – Изображения ПЭМ для Pt(Cu)/C (а-г) и Pt(Cu)/C<sub>N</sub> (д-з) катализаторов до (а, в, д, ж) и после термической обработки (б, г, е, з) при 350 °С

Установлено, что катализаторы на допированном азотом носителе проявляют большую активность в РВК по сравнению с катализаторами, полученными на стандартном углеродном носителе, независимо от типа структуры наночастиц. При этом наночастицы со структурой типа «градиент» на допированном азотом носителе показали активность в РВК в 2 раза больше, чем наночастицы со структурой твердый раствор, поэтому данные материалы были выбраны для дальнейшего более глубокого исследования.

Показано, что термическая обработка при 350 °С приводит к уменьшению величины ЭХАП на 43% (рис. 11а, в) для катализаторов, синтезированных на

стандартном углеродном носителе, в то время как для образцов на допированном азотом носителе значение ЭХАП не изменяется (табл. 3) независимо от структуры биметаллических наночастиц.

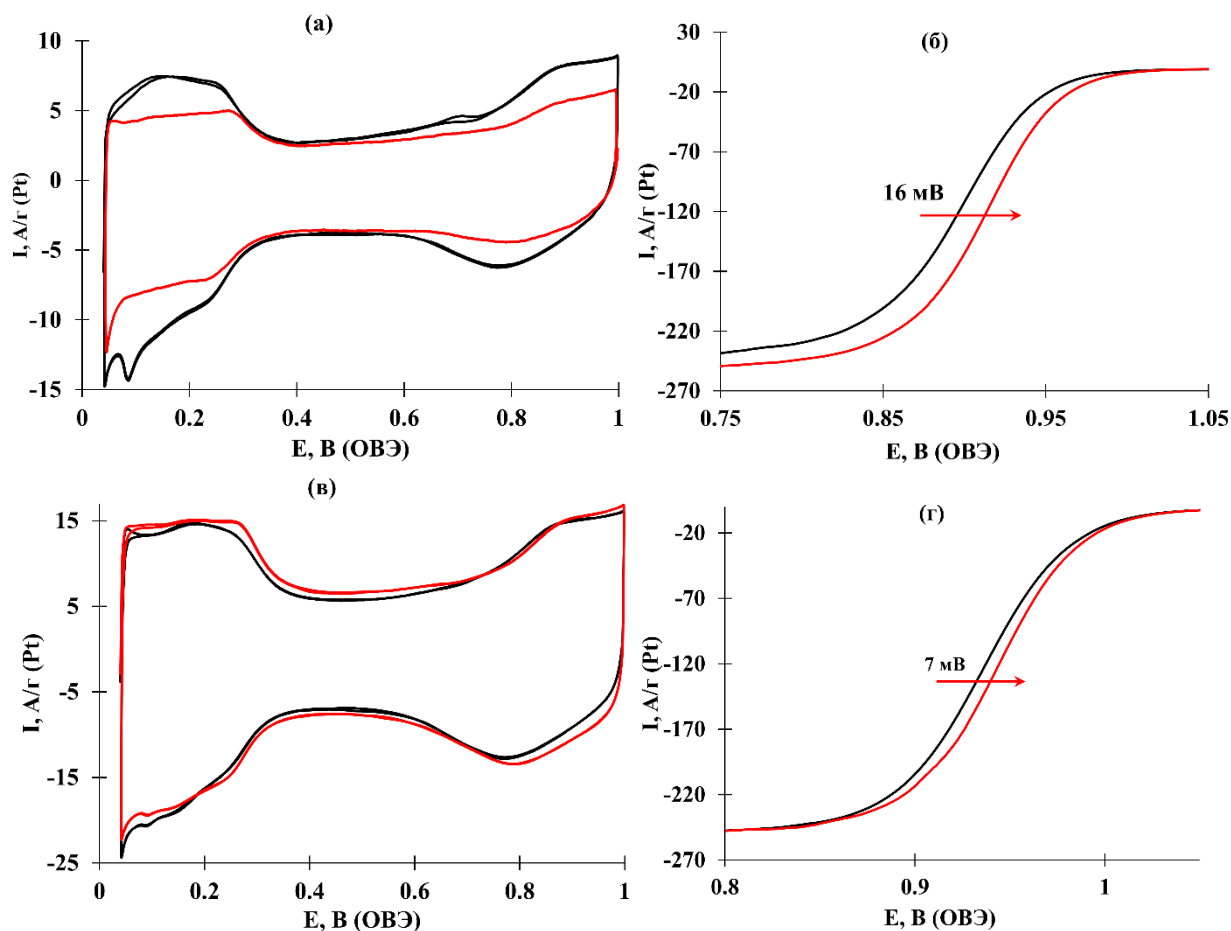


Рисунок 11 – Циклические вольтамперограммы (а, в) и вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала (б, г) образцов Pt(Cu)/C (а, б) и Pt(Cu)/C<sub>N</sub> (в, г) до (черная) и после (красная) термической обработки при 350 °С

Таблица 3. Некоторые характеристики PtCu/C-катализаторов на стандартном и допированном азотом углеродных носителях до и после термообработки при 350 °С

Образец	$\omega$ (Pt), %	Состав PtM <sub>x</sub> (РФЛА)	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)	$i_k$ , А/г (Pt) (0.9 В)	$i_k$ , А/м <sup>2</sup> (Pt) (0.9 В)	E <sub>1/2</sub> , В
Pt(Cu)/C	18 ± 1	PtCu <sub>1.2</sub>	30 ± 3	225 ± 22	7.6 ± 0.8	0.89 ± 0.005
Pt(Cu)/C <sub>350</sub>	18 ± 1	PtCu <sub>1.2</sub>	17 ± 2	321 ± 32	18.4 ± 1.8	0.91 ± 0.005
Pt(Cu)/C <sub>N</sub>	21 ± 1	PtCu <sub>1.0</sub>	50 ± 5	886 ± 87	17.7 ± 1.8	0.94 ± 0.005
Pt(Cu)/C <sub>N</sub> <sub>350</sub>	21 ± 1	PtCu <sub>1.0</sub>	50 ± 5	1430 ± 143	28.6 ± 2.9	0.94 ± 0.005

Сравнение каталитической активности полученных биметаллических катализаторов на различных углеродных носителях показало (рис. 11б, г), что материал на допированном азотом углеродном носителе демонстрирует почти в 4 раза больший удельный катодный ток при потенциале 0.9 В (табл. 3). В координатах Тафеля ( $E - \lg j_k$ ) наглядно видно (рис. 12а), что для катализатора Pt(Cu)/C<sub>N</sub> на допированном углеродном носителе в диапазоне потенциалов 0.95–0.85 В наблюдается значительно большая величина тока по сравнению с Pt(Cu)/C материалом на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72, что свидетельствует о его большей активности в РВК. Важно отметить, что независимо от типа используемого носителя термическая обработка приводит к увеличению активности в РВК в 1.4–1.6 раз (табл. 3, рис. 12). При этом активность в РВК в расчете на величину активной площади поверхности после термической обработки увеличивается в 2.4 и 1.6 раз соответственно для материалов на стандартном и допированном азотом углеродных носителях. Отметим, что наиболее активный материал Pt(Cu)/C<sub>N\_350</sub> после термической обработки демонстрирует в 6.4 раза большую удельную активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом.

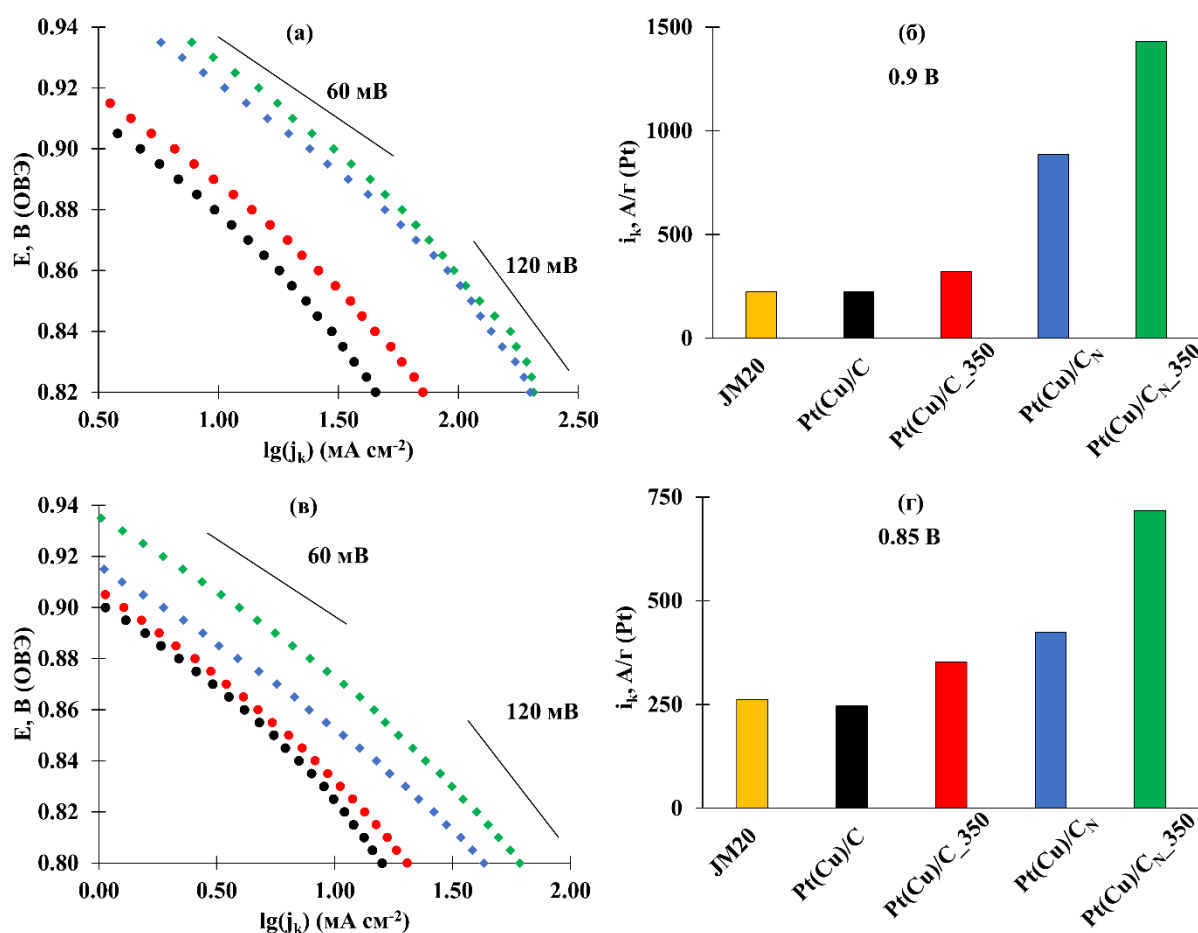


Рисунок 12 – Зависимость Тафеля для материалов Pt(Cu)/C (черный маркер), Pt(Cu)/C<sub>N</sub> (синий маркер), Pt(Cu)/C<sub>350</sub> (красный маркер) и Pt(Cu)/C<sub>N\_350</sub> (зеленый маркер) (а, в) и значения их активности в РВК, нормированной на массу Pt, до (б) и после (г) теста на стабильность

Для изучения стабильности катализаторов использовали метод ускоренного стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В в течение 2000 циклов, при этом для всех исследуемых материалов после стресс-теста наблюдалось существенное снижение величины ЭХАП в 2–2.7 раза и снижение величин кинетических токов (рис. 12в, г), и, как следствие, каталитической активности в РВК. По результатам оценки стабильности PtCu/C катализаторов на различных носителях методом ускоренного стресс-тестирования установлено, что термическая обработка приводит к увеличению стабильности катализатора с градиентной структурой биметаллических наночастиц, полученного на допированном азотом носителе. Данный материал обладает наибольшей остаточной активностью после стресс-теста (рис. 12г) по сравнению со всеми изученными катализаторами, включая коммерческий аналог.

Изучение вольтамперных характеристик наиболее активного катализатора Pt(Cu)/C<sub>N</sub> в составе мембранно-электродного блока показало увеличение максимальной удельной мощности от 603 до 696 Вт/г(Pt) после термической обработки катализатора, что превосходит характеристики коммерческого Pt/C аналога.

### **Заключение**

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

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

1. Установлено, что использование обработки при температурах от 250 до 350 °С для Pt/C катализаторов приводит к укрупнению среднего размера кристаллитов, незначительному уменьшению величины ЭХАП и, в отдельных случаях, к небольшому увеличению стабильности и активности в РВК.
2. Обработка катализатора PtCo/C при 350 °С в инертной атмосфере не вызывает заметного изменения его морфологии, но приводит к увеличению активности, как в расчете на массу платины с 217 до 278 А/г (Pt), так и на величину активной площади поверхности с 5.9 до 8.2 А/м<sup>2</sup> (Pt). В результате остаточная массовая активность в РВК после стресс-теста в 1.3 раза превышает соответствующее значение для необработанного PtCo/C катализатора. Напротив, термическая обработка PtNi/C катализаторов приводит к фазовой

сегрегации металлической фазы и не приводит к увеличению их активности в РВК.

3. Обработка катализаторов PtCu<sub>x</sub>/C (где  $0.7 \leq x \leq 1.3$ ) при температуре 350 °C вызывает увеличение среднего размера наночастиц и степени сплавления металлической компоненты, формированию интерметаллидов, уменьшению количества растворенной меди в процессе работы катализатора, увеличению стабильности и удельной активности в расчете на площадь поверхности за счет модификации их поверхности. Как следствие, термическая обработка позволяет получить PtCu/C катализаторы, превышающие коммерческий Pt/C аналог JM40 по активности в РВК в 1.9 раз и по значениям активности после стресс-теста в 2.6 раз.
4. Независимо от типа используемого углеродного носителя термическая обработка PtCu/C катализаторов приводит к трансформации структуры биметаллических наночастиц из градиентной в неупорядоченный твердый раствор и к повышению активности в РВК до 1.6 раз за счет изменения химического состава поверхности. Термическая обработка при 350 °C PtCu/C катализатора на углеродном носителе, допированном азотом, позволила получить материал, обладающий удельной активностью в РВК в 6.4 раза превышающей таковую у коммерческого Pt/C аналога JM20 (Johnon Matthey).

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

##### **Статьи в журналах**

1. Belenov S., Nevelskaya A., Nikulin A., Tolstunov M. The Effect of Pretreatment on a PtCu/C Catalyst's Structure and Functional Characteristics // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V. 24. P. 2177.
2. Belenov S., Alekseenko A., Pavlets A., Nevelskaya A., Danilenko M. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC // Catalysts. 2022. V. 12. № 6. P. 638.
3. Невельская А.К., Беленов С.В., Гутерман В.Е., Никулин А.Ю., Топорков Н.В. Влияние термообработки на микроструктуру и функциональные характеристики PtCu/C катализаторов // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. № 1. С. 46–56.
4. Меньщиков В. С., Беленов С. В., Гутерман В. Е., Новомлинский И.Н., Невельская А.К., Никулин А.Ю. Электроокисление метанола на PtM/C (M = Ni, Co) и Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) катализаторах // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 915–927.

##### **Тезисы и статьи в материалах конференций:**

1. Невельская А.К., Беленов С.В. Влияние термической обработки на активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов // В сборнике: Фундаментальные проблемы ионники твердого тела. Черногловка. 2022. С. 375.
2. Невельская А.К., Беленов С.В. Предобработка Pt-содержащих электрокатализаторов как способ увеличения их активности и стабильности // В книге: Электрохимия органических соединений (ЭХОС-2022). Новочеркасск. 2022. С. 70.

3. Belenov S.V., Nevelskaya A.K., Moguchikh E.A., Menshchikov V.S. Optimization of PtM/C catalysts pretreatment for low-temperature fuel cells to improve their functional characteristics // В сборнике: Fuel cells and power plants based on them. Черноголовка. 2022. С. 70–72.
4. Nevelskaya A.K., Belenov S.V. Investigation of the effect of heat treatment on the structure and functional characteristics of Pt/C and PtCu/C electrocatalysts // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2021. Sochi. 2021. С. 218–219.
5. Невельская А.К., Беленов С.В. Сравнение каталитической активности и стабильности PtCu/C электрокатализаторов после термической обработки // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021). Воронеж. 2021. С. 113–115.
6. Belenov S.V., Menshchikov V.S., Nevelskaya A.K., Alekseenko A.A., Moguchikh E.A., Pavlets A.S., Avakyan L.A. Effect of the structure of bimetallic PtM nanoparticles on the functional characteristics of catalysts for fuel cells // В сборнике: Ion transport in organic and inorganic membranes-2021. Conference Proceedings. Sochi. 2021. С. 44–45.
7. Беленов С.В., Меньщиков В.С., Невельская А.К., Павлец А.С., Могучих Е.А., Авакян Л.А. Влияние эволюции состава и структуры биметаллических наночастиц в PtM/C катализаторах на их активность и стабильность // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021). Воронеж. 2021. С. 24–26.
8. Невельская А.К., Беленов С.В., Мауэр Д.К. Сравнение термической стабильности PtCo/C электрокатализаторов, полученных разными методами синтеза // В сборнике: «Химия: достижения и перспективы». Ростов-на-Дону. 2019. С. 573–574.
9. Невельская А.К., Беленов С.В., Никулин А.Ю. Влияние термической обработки на структурные и функциональные характеристики PtCo/C электрокатализаторов с различной архитектурой наночастиц // В сборнике: «Химия: достижения и перспективы». Ростов-на-Дону. 2018. С. 368.
10. Невельская А.К., Беленов С.В., Никулин А.Ю. Влияние термообработки на активность PtNi/C и PtCo/C электрокатализаторов // В книге: Электрохимия органических соединений (ЭХОС-2018). Новочеркасск. 2018. С. 145.
11. Belenov S. V., Menshchikov V.S., Nevelskaya A.K., Pryadchenko V. V., Shemet D.B., Srabionyan V. V., Alekseenko A.A., Kirakosyan S.A., Guterman V.E. Post-Treatment of Pt-M (M = Cu, Co, Ni)/C Electrocatalysts with Different Distribution of Metals in Nanoparticles: Evolution of Structure and Activity // In Springer Proceedings in Physics. 2018. V. 207. P. 65–77.