

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

На правах рукописи



ПАПЕРЖ КИРИЛЛ ОЛЕГОВИЧ

**ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ КАТОДА
ВОДОРОДО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ПУТЕМ
УПРАВЛЕНИЯ ИХ МИКРОСТРУКТУРОЙ**

1.4.6. Электрохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
профессор Гутерман В.Е.

Ростов-на-Дону – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ	7
ВВЕДЕНИЕ	9
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	17
1.1 Принципы работы топливных элементов с протонообменной мембраной и протекающие в них токогенерирующие реакции	17
1.2 Катодные платиноуглеродные электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной	19
1.3 Требования к платиноуглеродным электрокатализаторам для катода ПОМТЭ	22
1.4 Связь микроструктуры, площади электрохимически активной поверхности и активности в РВК Pt/C электрокатализаторов	23
1.5 Устойчивость к деградации и методы стресс-тестирования электрокатализаторов	26
1.6 Связь микроструктуры и устойчивости к деградации Pt/C электрокатализаторов	35
1.7 Возможность контроля размера наночастиц и их пространственного распределения по поверхности углеродного носителя при получении Pt/C электрокатализаторов	37
2 МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	43
2.1 Реактивы и материалы	43
2.2 Методы синтеза Pt/C электрокатализаторов	43
2.2.1 Получение Pt/C материалов разного состава в атмосфере CO	44
2.2.2 Использование формальдегида в качестве восстанавливающего агента	45

2.2.3 Использование муравьиной кислоты в качестве восстанавливающего агента.....	46
2.2.4 Использование молочной кислоты в качестве восстанавливающего агента.....	47
2.2.5 Метод синтеза Pt/C материалов с использованием ультрафиолетового излучения.....	47
2.3 Методики аттестации состава, морфологии и структуры полученных катализаторов	48
2.3.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии	48
2.3.2 Рентгенографическое исследование	48
2.3.3 Электронно-микроскопические исследования.....	49
2.3.3.1 Оценка равномерности пространственного распределения наночастиц в катализаторах	50
2.3.4 Исследование удельной площади поверхности материалов методом БЭТ	50
2.4 Электрохимические методы исследований.....	50
2.4.1 Методика подготовки рабочих электродов для электрохимических измерений.....	51
2.4.2 Активация поверхности каталитических слоев на вращающемся дисковом электроде.....	52
2.4.3 Определение площади электрохимически активной поверхности катализаторов методами циклической вольтамперометрии	52
2.4.4 Определение каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода	53
2.4.5 Определение устойчивости к деградации электрокатализаторов в процессе ускоренного стресс-тестирования	55

2.4.6	Исследование Pt/C электрокатализаторов в составе мембранно-электродного блока	56
2.4.6.1	Подготовка катализаторов для мембранно-электродных блоков	56
2.4.6.2	Подготовка мембранно-электродного блока	56
2.4.6.3	Испытание единичных топливных элементов	57
3	ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ, МОНОРАЗМЕРНОСТИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ.....	58
3.1	Структурно-морфологические характеристики Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины	58
3.2	Электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины.....	64
3.3	Устойчивость Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины к деградации.....	67
4	ОПТИМИЗАЦИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК	75
4.1	Влияние температуры жидкофазного синтеза на морфологию и электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов.....	75
4.2	Влияние присутствия углеродного носителя в реакционной среде на характеристики наночастиц платины и свойства Pt/C катализаторов.....	78
4.3	Влияние облучения реакционной среды и углеродного носителя ультрафиолетом в процессе жидкофазного синтеза на морфологию и электрохимическое поведение Pt/C катализаторов	83
4.3.1	Влияние ультрафиолетового облучения реакционной среды в процессе синтеза Pt/C на процессы нуклеации/роста НЧ и на структурно-морфологические характеристики финальных Pt/C материалов.....	85

4.3.2 Изучение влияния УФ-облучения на процессы образования Pt/C материалов при различных методах синтеза	96
5 УСТОЙЧИВОСТЬ	ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ К ДЕГРАДАЦИИ В АКТУАЛЬНЫХ	
ПРОТОКОЛАХ СТРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЯ	105
5.1 Исследование деградации Pt/C электрокатализаторов в трехэлектродной ячейке	105
5.1.1 Изменение структурно-морфологических характеристик Pt/C катализаторов после стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке	105
5.1.2 Электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов после стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке	110
5.2 Получение Pt/C электрокатализаторов с 40% загрузкой платины и исследование их электрохимического поведения в мембранно-электродном блоке	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	125
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	128
БЛАГОДАРНОСТИ.....	148

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

C_{x^y} – протокол стресс-тестирования, основанный на многократном циклировании потенциала, x – верхний предельный потенциал, y – используемый при тестировании газ

$D_{кр}$ – средний размер кристаллитов, нм

$D_{нч}$ – средний размер наночастиц, нм

$I_{кин}$ – кинетический ток реакции восстановления кислорода, А

$I_{масс}$ – удельный на массу платины кинетический ток, А/г(Pt)

$I_{уд}$ – удельный на площадь электрохимически активной поверхности платины кинетический ток, А/м²(Pt)

$N_{нч}$ – количество наночастиц на 1 м²/г углеродного носителя

n – количество электронов

S_{x^y} – протокол стресс-тестирования, основанный на импульсной выдержке потенциала, x – верхний предельный потенциал, y – используемый при тестировании газ

$S_{ун}$ – площадь углеродного носителя, м²/г

v – скорость развертки потенциала, мВ/с

λ – среднее расстояние между наночастицами, нм

ω – угловая скорость вращения электрода, рад/мин или оборотов/мин

БЭТ – Брунауэр-Эммет-Теллер

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

МЭБ – мембранно-электродный блок

ПОМТЭ – водородо-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РВК – реакция электровосстановления кислорода

СТ, УСТ – (ускоренное) стресс-тестирование

УН – углеродный носитель

ЦВА – циклическая вольтамперометрия/вольтамперограмма

ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Активация поверхности электрокатализатора – начальная стадия, проводимая перед измерением электрохимических параметров, в ходе которой при наложении многократной пилообразной развертки потенциала происходит очистка поверхности катализатора от загрязнений и достигается ее стационарное состояние.

Каталитическая активность электрокатализатора в РВК. Под активностью понимается величина кинетического (массового и удельного) тока, определенного для реакции электровосстановления кислорода в трехэлектродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода.

Микроструктура (морфология) катализатора – это совокупность структурно-морфологических характеристик, таких как средний размер наночастиц, характер их размерного и пространственного распределения по поверхности углеродного носителя.

Степень деградации электрокатализатора – степень снижения значений площади электрохимической активной поверхности и каталитической активности электрокатализатора, измеренных до и по завершении стресс-тестирования.

Степень агрегации – определяли по соотношению двух значений ЭХАП: фактически рассчитанного по количеству электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию/десорбцию монослоя водорода на/с поверхности НЧ платины, и рассчитанного геометрически, исходя из модели полусферических наночастиц одинакового «среднего» размера.

Стресс-тестирование (ускоренное стресс-тестирование) электрокатализатора – испытание электрокатализатора в трехэлектродной ячейке или в составе мембранно-электродного блока, имитирующие работу водородо-воздушного топливного элемента с протонообменной мембраной. В ходе стресс-тестирования проводили многократное наложение треугольных или прямоугольных импульсов потенциала.

Устойчивость к деградации (стабильность) – способность электрокатализатора сохранять как структурно-морфологические, так и электрохимические характеристики в процессе функционирования или в ходе и по окончании стресс-тестирования.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Актуальность тематики диссертационного исследования тесно связана с разработкой устройств на основе водородо-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ), являющихся возобновляемыми источниками энергии. Они применяются для энергообеспечения стационарных и подвижных потребителей. В ПОМТЭ реализуются токогенирующие реакции: на катоде – электровосстановление кислорода (РВК), а на аноде – электроокисление водорода. РВК протекает с низкой скоростью, что повышает перенапряжение и снижает мощностные характеристики ПОМТЭ. Поэтому необходимым условием функционирования ПОМТЭ является использование электрокатализаторов. Применяемый в современных водородо-воздушных топливных элементах катализатор представляет собой наночастицы (НЧ) платины (реже би- и триметаллические НЧ), осажденные на поверхность углеродного носителя. Распределение платиновых наночастиц в каталитическом слое должно быть равномерным, что необходимо для облегчения массопереноса в мембранно-электродном блоке. Также важна устойчивость электрокатализатора к деградации – способность поддерживать функциональные характеристики на уровне начальных в процессе функционирования, что определяет срок эксплуатации устройства. Таким образом, коммерчески востребованный электрокатализатор должен характеризоваться высокими значениями площади электрохимически активной поверхности и активности в РВК, а также быть устойчивым к деградации в процессе функционирования устройства. Поэтому для повышения удельных мощностных характеристик топливных элементов и продления срока их эксплуатации актуальными задачами являются повышение стабильности и активности катализаторов в РВК. Функциональные характеристики катализатора зависят от его микроструктуры. Управление структурно-морфологическими и, как следствие, функциональными характеристиками возможно путем создания

методов синтеза платиноуглеродных электрокатализаторов, сочетающих масштабируемость, быстроту получения и воспроизводимость характеристик конечного Pt/C продукта.

Актуальность работы обусловлена не только прикладными аспектами, направленными на разработку способов получения электрокатализаторов, но и необходимостью развития фундаментальных представлений о закономерностях нуклеации, роста и распределения НЧ платины по поверхности носителя, об эффективных способах влияния на эти процессы, о механизмах эволюции и деградации металлических НЧ и носителя в условиях функционирования катализаторов.

Степень разработанности темы исследования

Платиноуглеродные электрокатализаторы для водородо-воздушных топливных элементов с протонообменной мембраной разработаны давно и активно применяются в современных устройствах. Тем не менее высокая стоимость, во многом обусловленная ценой платины, и недолговечность ПОМТЭ на основе платиносодержащих катализаторов значительно ограничивают и тормозят их внедрение. Департамент энергетики США (DOE) декларировал определенные цели, которые необходимо достичь при разработке компонентов (мембрана, электрокатализатор, биполярные пластины) мембранно-электродных блоков (МЭБов), в которых протекают токогенерирующие реакции, чтобы коммерциализировать ПОМТЭ. Согласно DOE основными целями для электрокатализаторов являются масс-активность в РВК не менее 440 А/г при 0.9В, потеря масс-активности после стресс-тестирования (в определенном режиме) менее 40%, а также существенное снижение исходного содержания платины в МЭБе ($<0.125 \text{ г(Pt)/кВт}$) при одновременном сохранении или даже повышении каталитической активности и устойчивости катализаторов к деградации. Существующие и применяемые коммерчески доступные электрокатализаторы не позволяют достичь декларируемых целей, что требует как разработки новых материалов, так и новых подходов к их получению.

В работе Росси К. (2020) приведены расчеты, указывающие на существование сочетания формы и размера НЧ платины, приводящего к 5-кратному росту каталитической активности Pt/C катализаторов в РВК. Однако одновременное управление формой и размером НЧ платины при их синтезе – очень сложная задача. Также неизвестно, насколько такие материалы будут устойчивы к деградации в процессе функционирования.

В работах Принза Ф. (2018), Кима Т. (2022) и Тагучи Т. (2021) обсуждается возможность повышения устойчивости Pt/C электрокатализаторов к деградации путем равномерного распределения наночастиц платины по поверхности углеродного носителя. Однако авторы не приводят сравнения стабильности материалов одинакового состава, но с разной степенью равномерности распределения наночастиц, не учитывают влияние их различной адгезии к углеродному носителю, которая может быть обусловлена свойствами и составом носителя или методом формирования НЧ. Это не позволяет достоверно говорить о влиянии равномерности пространственного распределения наночастиц Pt на устойчивость к деградации катализатора. Способы получения таких материалов, позволяющие управлять размером и пространственным распределением частиц, оказываются не масштабируемыми, требующими использования поверхностно-активных веществ, высокотемпературной обработки (более 400°C) или особых носителей, влияние которых на структурно-морфологические параметры материалов может быть разным при изменении метода синтеза.

В работах Квинсона Дж. (2019), Харадо М. (2012) и Янга Д. (2018) показана возможность использования ультрафиолетового (УФ) облучения реакционной среды для получения платиновых наночастиц с контролируемым размером. При этом УФ-излучение рассматривается либо как замена традиционному нагреву реакционной смеси, необходимому для начала процессов нуклеации и роста частиц, либо создает условия, благоприятные для фотохимического превращения прекурсора платины в металлические

наночастицы. В последнем случае применяются фотоактиваторы (например, бензоин), от которых затем необходимо очищать катализатор. Открытым остается вопрос о влиянии этих добавок на процесс нанесения полученных НЧ на углерод. В итоге проведенный ими анализ не позволяет дать рекомендации по применению ультрафиолетового облучения для создания высокоактивных и устойчивых к деградации электрокатализаторов для ПОМТЭ.

Цель работы: выявление связи между методом синтеза наночастиц платины и Pt/C материалов, их микроструктурой, особенностями электрохимического поведения в реакции электровосстановления кислорода и устойчивости к деградации.

Основные **задачи** работы, которые было необходимо решить для достижения поставленной цели:

- 1) Изучить влияние структурно-морфологических особенностей Pt/C электрокатализаторов на их каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода и устойчивость к деградации.
- 2) Изучить влияние условий жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов на их микроструктуру и электрохимическое поведение.
- 3) Разработать способ синтеза Pt/C электрокатализаторов в условиях облучения реакционной среды ультрафиолетовым излучением.
- 4) Исследовать особенности деградации Pt/C электрокатализаторов при различных условиях их стресс-тестирования.
- 5) Провести сравнительное тестирование синтезированного и коммерческого катализаторов в трехэлектродной ячейке и в составе мембранно-электродного блока топливного элемента.

Научная новизна диссертационного исследования

Разработан комбинированный метод получения Pt/C электрокатализаторов, включающий ультрафиолетовое облучение углеродного носителя в реакционной среде в процессе жидкофазного синтеза. Воздействие облучения позволяет сузить размерную дисперсию и повысить равномерность пространственного распределения наночастиц по поверхности углеродного

носителя, следствием чего является увеличение площади электрохимически активной поверхности и активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода.

Апробирован комплексный подход к изучению механизмов деградации и оценке стабильности Pt/C. Установлено, как условия стресс-тестирования влияют на скорость деградации и характер изменений структуры и морфологии электрокатализаторов. Показано, что сужение дисперсии размерного и повышение равномерности пространственного распределений наночастиц платины позволяют повысить устойчивость Pt/C катализаторов к деградации.

Предложен оригинальный способ оценки равномерности пространственного распределения наночастиц металлов по поверхности углеродного носителя, базирующийся на учете числа пересечений изображений наночастиц на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии.

Теоретическая значимость работы

Установлены новые аспекты влияния условий жидкофазных методов получения наночастиц платины и Pt/C катализаторов на их структурно-морфологические и, как следствие, электрохимические характеристики. Выявлено влияние особенностей микроструктуры Pt/C электрокатализаторов на их каталитическую активность в реакции восстановления кислорода и устойчивость к деградации. Установлено влияние условий стресс-тестирования Pt/C электрокатализаторов на изменение их структурно-морфологических характеристик и электрохимического поведения. Разработаны способы оценки равномерности пространственного распределения наночастиц и прогнозирования стабильности катализаторов.

Практическая значимость результатов работы

Показано, что высокая равномерность распределения наночастиц платины по размеру и по поверхности углеродного носителя не только повышают площадь электрохимически активной поверхности и активность

катализатора в реакции электровосстановления кислорода, но и компенсируют негативное влияние малого размера наночастиц платины на устойчивость к деградации. С использованием ультрафиолетового облучения разработан масштабируемый способ получения Pt/C электрокатализаторов, превышающих коммерческие аналоги по своим функциональным характеристикам как в трехэлектродной ячейке, так и в составе мембранно-электродного блока водородо-воздушного топливного элемента.

Методология и методы исследования

Для оценки состава, морфологии и электрохимического поведения электрокатализаторов применяли современные физико-химические методы исследования. Определение структурно-морфологических характеристик и состава катализаторов проводили с использованием методов рентгеновской дифрактометрии, гравиметрии, просвечивающей электронной микроскопии и БЭТ. Определение площади электрохимически активной поверхности и активности в реакции электровосстановления кислорода, а также стресс-тестирование электрокатализаторов проводили в трехэлектродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода, на торце которого формировали тонкий каталитический слой из исследуемых материалов. Аттестацию мощностных характеристик и устойчивости каталитических слоев к деградации проводили посредством испытаний мембранно-электродных блоков, содержавших соответствующие катализаторы.

Положения, выносимые на защиту:

1. Снижение размера наночастиц платины в сочетании с повышением равномерности пространственного и сужением дисперсии их размерного распределений не только повышает активность Pt/C катализаторов в реакции электровосстановления кислорода, но и повышает устойчивость к деградации.

2. Облучение ультрафиолетом реакционной среды в процессе жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов приводит к уменьшению среднего размера металлических наночастиц, сужению размерной дисперсии

и повышению равномерности их распределения по поверхности углеродного носителя, следствием чего является повышение функциональных характеристик катализаторов.

3. Условия стресс-тестирования платиноуглеродных катализаторов влияют на вклад различных механизмов в деградацию и определяют её скорость. Несмотря на зависимость скорости деградации электрокатализаторов от условий стресс-тестирования, любой протокол стресс-тестирования (из исследованных) позволяет правильно определить их относительную стабильность.

Личный вклад соискателя заключается в оптимизации существующих и разработке новых методов жидкофазных способов синтеза Pt/C электрокатализаторов, отличающихся микроструктурой, исследовании структурно-морфологических особенностей и электрохимических характеристик материалов. Соискатель самостоятельно разработал методологию, выбрал методы исследования и условия эксперимента, а также провел обработку полученных результатов. Совместно с руководителем были сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, обсуждены полученные результаты.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных данных обусловлена использованием комплекса физических и физико-химических методов анализа с применением современного сертифицированного оборудования, а также согласованием и отсутствием противоречий с известными из литературы экспериментальными данными и выводами.

По результатам диссертационного исследования, на основании которых получен патент на изобретение № RU2775979C1, опубликовано 6 статей в журналах, рекомендуемых ВАК (категория K1), индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Диссертационное исследование выполнялось при грантовой поддержке от Фонда содействия инновациям («УМНИК» № 15325ГУ/2020), Российского

научного фонда (грант № 23-79-00058 и 21-79-00258), Министерства науки и высшего образования РФ № 0852-2020-0019 и FENW-2023-0016, Программы стратегического академического лидерства ЮФУ (№ 122022200332-1).

Результаты исследования докладывались на международных и всероссийских конференциях: «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2020, 2022); «Новые материалы и перспективные технологии» (г. Москва, 2020); «Актуальные проблемы неорганической химии» (г. Москва, 2020, 2022); Международные конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, 2021, 2022); «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи, 2021, 2023, 2024); «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (п. Эльбрус, 2022); «Электрохимия – 2023» (г. Москва, 2023); «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (г. Шерегеш, 2023); «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи, 2023); «Химия и химическая технология в XXI веке» (г. Томск, 2023); «Водородная маёвка» (п. Мезмай, 2024); «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (г. Черноголовка, 2024); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН – 2024» (г. Воронеж, 2024).

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 148 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, содержит 46 рисунков и 15 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 177 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Принципы работы топливных элементов с протонообменной мембраной и протекающие в них токогенерирующие реакции

Водородо-воздушный топливный элемент с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) – это один из частных случаев топливных элементов с нулевым выбросом вредных веществ в атмосферу [1–3]. ПОМТЭ представляет собой систему преобразования химической энергии окислительно-восстановительных реакций в электрическую. Энергоустановки на основе ПОМТЭ характеризуются широким диапазоном мощностных характеристик [4] и применяются в источниках бесперебойного питания, портативных зарядных станциях, беспилотных летательных аппаратах и автомобилях [5–7]. Основной частью ПОМТЭ является мембранно-электродный блок (МЭБ), схема которого представлена на рисунке 1.1. МЭБ состоит из газодиффузионных слоев, протонообменной мембраны (чаще всего используется перфторированная мембрана Nafion) и каталитических слоев, расположенных с обеих сторон мембраны [8].

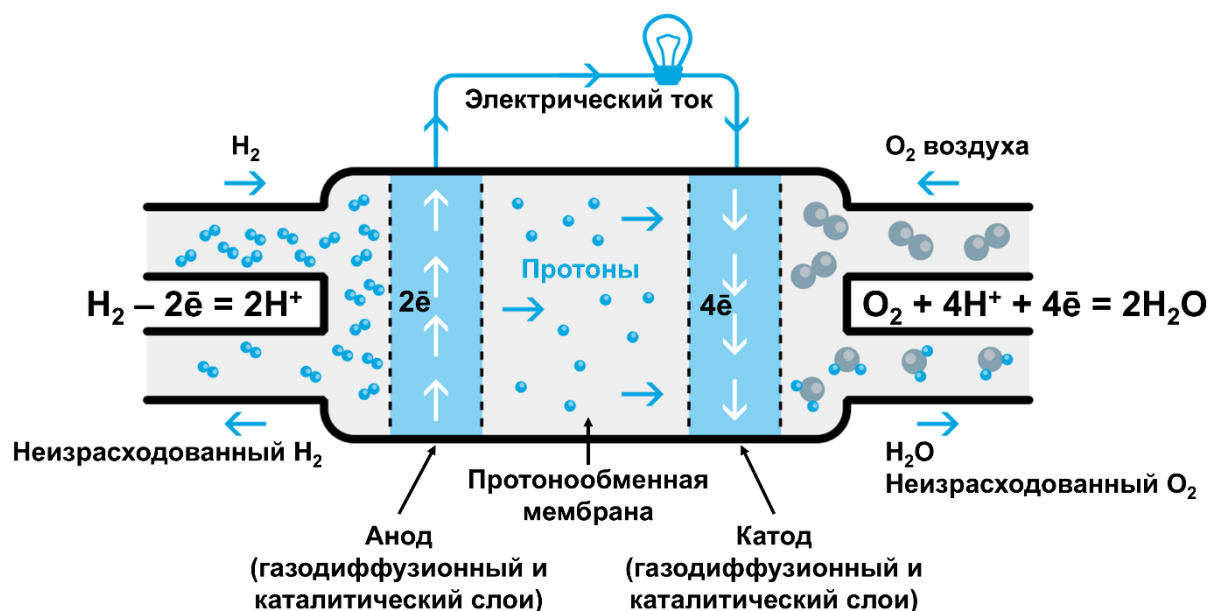


Рисунок 1.1 – Схематическое представление мембранно-электродного блока и токообразующие реакции, протекающие на электродах [8]

На анод подается водород, при окислении которого образуются электроны и протоны, которые, соответственно, по внешней цепи и через мембрану движутся к катоду. На катод подается кислород воздуха, который восстанавливается до воды [2,4,9,10]. Отметим, что реакция окисления водорода на аноде протекает с низким перенапряжением [11], в то время как реакция электровосстановления кислорода (РВК) на катоде протекает с высоким перенапряжением, что ведет к снижению мощностных характеристик МЭБа. Затрудненность восстановления кислорода связана с высокой стабильностью молекулы. Механизм реакции электровосстановления кислорода упрощенно представлен на рисунке 1.2 [2].

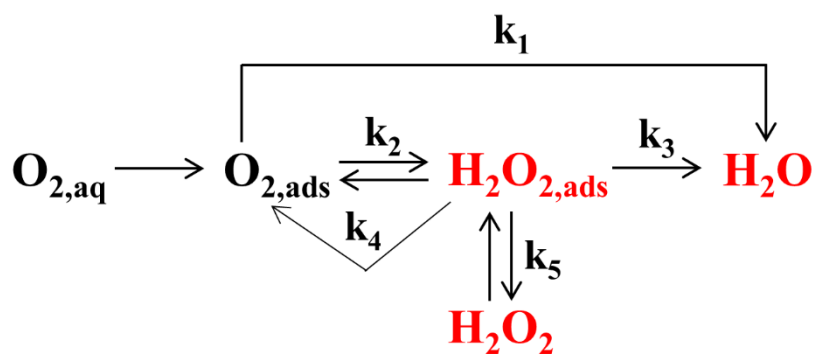


Рисунок 1.2 – Схематическое представление реакции электровосстановления кислорода: прямое восстановление кислорода до воды с участием 4-х e^- (K_1), восстановление кислорода до перекиси водорода с участием 2-х e^- (K_2), восстановление перекиси водорода до воды с участием 2-х e^- (K_3), химическое разложение перекиси водорода (K_4) и десорбция перекиси водорода (K_5) [2]

Реакция электровосстановления кислорода является многостадийной и может протекать по 2-электронному механизму с образованием перекиси водорода или через 4-электронный механизм с образованием воды (Рисунок 1.2). В этом случае возможны промежуточные стадии образования ООН и ОН радикалов, вызывающие деградацию компонентов устройства (в первую очередь, мембраны) [12]. Помимо деградации компонентов топливного элемента для таких путей реакции характерно высокое перенапряжение. Для

эффективной работы ПОМТЭ оптимальным является прямой 4х-электронный путь с образованием воды.

Необходимым условием для уменьшения перенапряжения РВК является наличие электрокатализатора, на поверхности которого реализуются токообразующая реакция.

1.2 Катодные платиноуглеродные электрокатализаторы для топливных элементов с протонообменной мембраной

Согласно рассчитанной вулканообразной зависимости активности металлов в реакции восстановления кислорода от энергии связи металл-кислород лучшими электрокатализаторами для ПОМТЭ являются платина и палладий (Рисунок 1.3). Однако ввиду меньшей стабильности в кислой среде и большей стоимости по сравнению с платиной, палладий менее привлекателен для использования в качестве катализатора для ПОМТЭ [13].

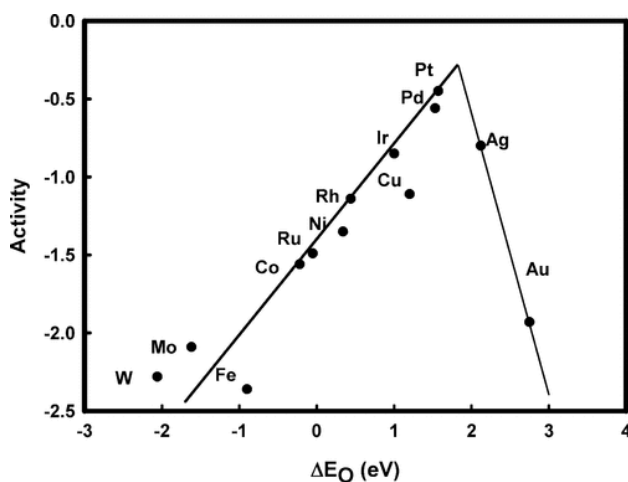


Рисунок 1.3 – Вулканообразная зависимость активности в РВК от энергии связи кислород-металл на различных металлах [14]

Учитывая стоимость и ограниченность запасов, платину целесообразно использовать в виде наночастиц со средним размером 3–4 нм [15,16], нанесенных на электропроводящую химически и электрохимически стойкую подложку [17,18]. В основном в качестве носителя в электрокатализаторах используются углеродные сажи с высокой площадью

поверхности (более 200 м²/г) [18]. Большинство используемых в ПОМТЭ углеродных саж состоят из сферических наночастиц углерода размером около 50–100 нм с аморфным ядром, окруженным оболочкой из сложенных друг в друга графеноподобных доменов [19]. Высокое значение площади поверхности носителя является необходимым условием для обеспечения равномерного (по всему материалу) распределения металлических наночастиц [17]. Наиболее часто используется в качестве носителя платиносодержащих наночастиц коммерческая сажа Vulcan XC72 от компании Cabot Corporation [20–22].

Отметим, что повышение каталитической активности платины возможно путем ее легирования другими металлами (Cu, Co, Ni, Fe и др.) [23,24]. Повышение активности в РВК осуществляется в этом случае за счет нескольких эффектов, которые выявили авторы Клюг Р. [25] и Штрассер П. [26]: «эффекта лиганда (электронный эффект), заключающегося в изменении электронной конфигурации платины, и деформационного эффекта, заключающегося в изменении постоянной кристаллической решетки и, как следствие, межатомного расстояния и геометрической конфигурации металлических частиц катализатора.».

Попытки создания бесплатиновых электрокатализаторов и их последующего применения в коммерчески производимых устройствах пока далеки от успеха, поэтому как минимум в среднесрочной перспективе платиносодержащие электрокатализаторы не будут заменены данными более дешевыми системами в коммерчески производимых устройствах [27,28]. Соответственно, платиносодержащие катализаторы еще долго не утратят своей монопольной роли на рынке [28,29]. При этом преобладающее положение в производстве, продажах и коммерческом использовании занимают нанесенные Pt/C и PtM/C (M = Cu, Ni, Co и др.) электрокатализаторы (Рисунок 1.4).

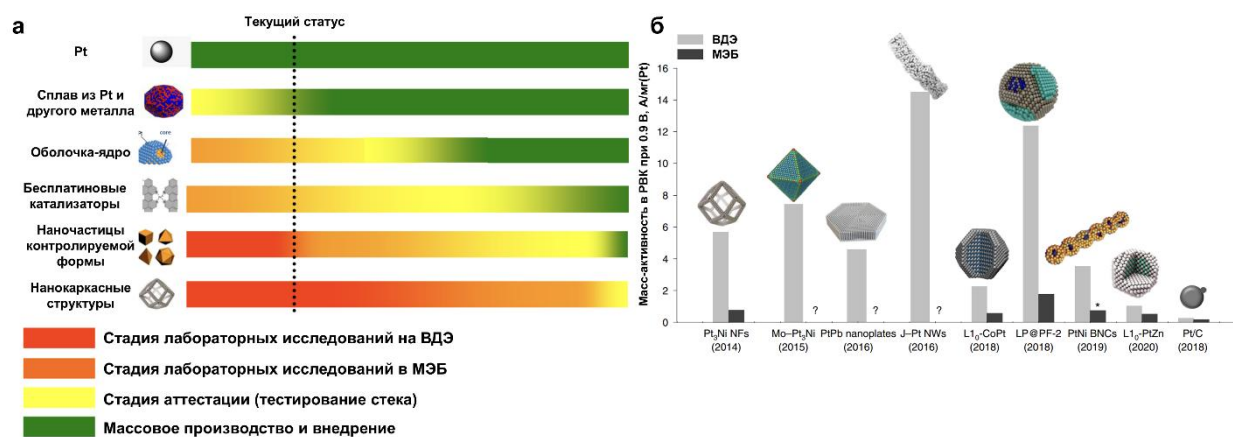


Рисунок 1.4 – (а) Схематический временной график степени разработанности и внедрения платиносодержащих и бесплатиновых электрокатализаторов на основе НЧ различного состава и структуры [28]. (б) Схематическое представление разницы каталитической активности в РВК, определенной в трехэлектродной ячейке на ВДЭ и в МЭБе [30]

Значения каталитической активности в РВК многокомпонентных платиносодержащих катализаторов с НЧ разной формы и структуры значительно снижаются при переходе от исследований на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) в трехэлектродной ячейке к испытаниям в мембранно-электродном блоке (Рисунок 1.4 б). При этом в процессе функционирования PtM наночастиц в ПОМТЭ возможно селективное растворение легирующего компонента, ионы которого способны взаимодействовать с протонопроводящим компонентом каталитического слоя и мембраны, что снижает ее проводимость и, как следствие, снижает мощностные характеристики устройства [31]. Важно отметить, что многие способы синтеза PtM/C электрокатализаторов являются многостадийными, длительными, включают дополнительные стадии очистки и удаления избытка легирующего компонента. Это обуславливает низкую воспроизводимость структурно-морфологических и функциональных характеристик продукта, затрудняет масштабирование технологий синтеза [32]. Указанные недостатки

значительно усложняют и тормозят поиск и разработку PtM/C катализаторов для катода ПОМТЭ.

Поэтому платиноуглеродные электрокатализаторы, легко поддающиеся крупномасштабному производству, сохраняют свою привлекательность и остаются основным коммерческим продуктом, используемым при производстве МЭБов и ПОМТЭ.

1.3 Требования к платиноуглеродным электрокатализаторам для катода ПОМТЭ

Согласно литературным данным, стоимость катализатора будет составлять 30–40% от общей стоимости мембранно-электродного блока при массовом коммерческом производстве ПОМТЭ [33,34]. Поэтому потенциальные потребители ПОМТЭ ставят задачу по существенному снижению содержания драгоценной платины (менее 0.1 г(Pt)/кВт) в мембранно-электродных блоках [33] при одновременном сохранении или даже повышении активности и устойчивости катализаторов к деградации в МЭБах. Согласно требованиям Департамента энергетики США для эффективной коммерциализации ПОМТЭ электрокатализатор должен обладать массовой активностью в реакции электровосстановления кислорода не менее 440 А/г при потенциале 0.90В, а после стресс-тестирования масс-активность должна составлять не менее 60% от изначального значения [35].

Высокая площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) играет особую роль при малой загрузке платины, поскольку она необходима не только для обеспечения высокой масс-активности в РВК, но и для равномерного распределения достаточного числа активных центров превращения O₂ по толщине и поверхности каталитического слоя. В противном случае неизбежно негативное влияние диффузионных проблем на производительность МЭБа [36].

Важным функциональным параметром электрокатализаторов для ПОМТЭ является устойчивость к деградации, то есть способность сохранять

начальные ЭХАП и активность в РВК в процессе функционирования водородо-воздушного топливного элемента. Материал считается тем стабильнее, чем меньше уменьшаются его характеристики после работы или испытания ПОМТЭ или МЭБа. В процессе функционирования ПОМТЭ происходит изменение морфологии каталитического слоя в целом и поверхностно-морфологических характеристик катализатора в частности, обуславливающее снижение его каталитической активности [37]. В большей степени процессы деградации выражены на катоде, работающем в более агрессивной среде и при более высоких потенциалах, чем анод [38].

Таким образом, можно констатировать, что ЭХАП, каталитическая активность в РВК и устойчивость к деградации являются основными функциональными параметрами Pt/C электрокатализаторов, определяющими их эффективность для топливных элементов с протонообменной мембраной. В таком случае основными требованиями к Pt/C электрокатализаторам являются:

- 1) высокие значения площади электрохимически активной поверхности;
- 3) высокие значения каталитической активности в РВК;
- 4) высокая устойчивость к деградации в процессе функционирования устройства;
- 5) низкая стоимость, которая определяется в основном ценой и содержанием драгоценного металла или катализатора, а также способом синтеза.

1.4 Связь микроструктуры, площади электрохимически активной поверхности и активности в РВК Pt/C электрокатализаторов

Повышение значений ЭХАП катализатора в ПОМТЭ может быть достигнуто не только за счет улучшения дизайна каталитических слоев [39]. Оно требует уменьшения размера наночастиц платины [40]. Также необходимо снижение степени агрегации наночастиц [40,41], повышение

равномерности их пространственного распределения по поверхности носителя [40,42] и доступности по отношению к реагенту [43].

Однако различные исследования указывали на то, что уменьшение размера НЧ ведет к значительному снижению удельной поверхностной активности платины [29,44]. Одним из первых такие результаты получил К. Киношита [45]. В первом приближении можно считать, что каталитическая активность платины в электрокатализаторе, отнесенная к массе Pt $I_{\text{масс}}$ (массовая активность), определяется произведением площади электрохимически активной поверхности платины на удельную поверхностную активность ($I_{\text{уд}}$):

$$I_{\text{масс}} = \text{ЭХАП} * I_{\text{уд}} \quad (1.1).$$

Было установлено, что с ростом ЭХАП массовая активность Pt/C в РВК проходит через плоский максимум в диапазоне значений ЭХАП 60–90 м²/г(Pt), что объяснялось противоположным характером зависимости каждого сомножителя формулы (1.1) от размера наночастиц платины [16]. Позже было показано, что влияние размера наночастиц платины на удельную поверхностную активность выражена гораздо слабее, чем казалось вначале [46]. Например, согласно результатам Майера Й. [15] при уменьшении среднего размера наночастиц платины от 5–6 нм до 1–2 нм удельная активность Pt/C в РВК снижалась не более, чем в 2 раза. В таком случае увеличение значений площади активной поверхности, вызванное уменьшением размера наночастиц, может превалировать над снижением удельной активности в РВК и, согласно уравнению (1.1), приводить к увеличению масс-активности Pt/C катализаторов, содержащих НЧ платины ультрамалого размера. В этой связи представление об оптимальной микроструктуре (структурно-морфологических характеристиках) Pt/C катализаторов претерпевает серьезные изменения. Опубликованы работы, демонстрирующие возможность сочетания малого размера НЧ и, как следствие, высокой ЭХАП платины в катализаторе, с высокой удельной активностью и приемлемой устойчивостью к деградации [47–49]. В некоторых

работах последнего времени, в том числе в наших публикациях показано, что электрокатализаторы на основе ультрамалых НЧ платины эффективны и стабильны при условии равномерного пространственного и узкого размерного распределения НЧ [40,42,50,51]. На самом деле, различные участки поверхности нанокристаллов платины обладают разной удельной активностью в РВК [29,47,52], вследствие чего управление формой НЧ, приводящее к увеличению доли более активных участков, может приводить к существенному росту активности Pt/C [53]. Более того, согласно расчетам, проведенным Росси К. [52], сочетание оптимальной формы и размера НЧ платины может привести к 5-кратному росту активности катализаторов. Однако разработка способа одновременного контроля формы и размера НЧ платины в процессе их синтеза является очень сложной задачей [54].

Отметим, что не только средний размер наночастиц и равномерность их пространственного распределения влияют на значения ЭХАП и активности в РВК. Большую роль играет нахождение НЧ платины внутри или вне мезо/микропор углеродного носителя (УН) (Рисунок 1.5).

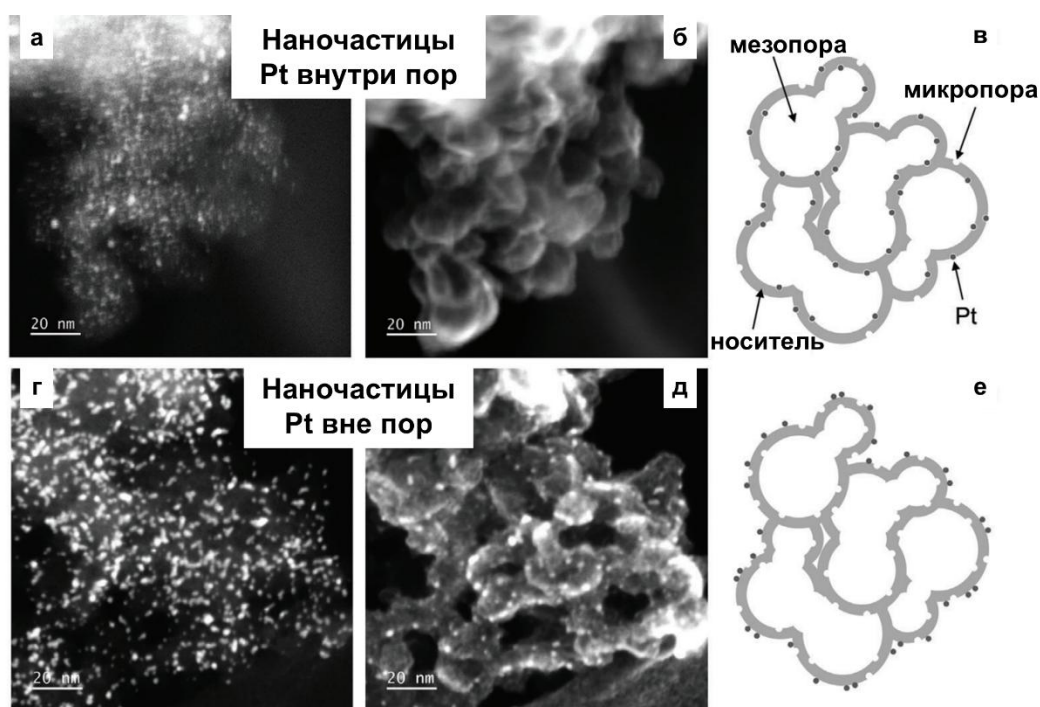


Рисунок 1.5 – Пример расположения наночастиц платины внутри (а, б, в) и вне (г, д, е) мезо/микропор углеродного носителя. СТЭМ фотографии (а, в) и вне (г, д, е) мезо/микропор углеродного носителя. СТЭМ фотографии (а, в) и вне (г, д, е) мезо/микропор углеродного носителя.

г) и соответствующие изображения рассеивания вторичных электронов (б, д) Pt/C электрокатализаторов с контролируемой локализацией наночастиц платины на углеродном носителе, а также схематические изображения (в, е), показывающие расположение наночастиц Pt внутри (в) и вне (е) пор углеродного носителя. Наночастицы платины внутри пор углерода не видны на изображениях рассеивания вторичных электронов и наоборот видны при расположении наночастиц вне пор

Исследования последних лет показывают, что преимущественное распределение частиц внутри пор может приводить к снижению ЭХАП и активности в РВК катализаторов по сравнению с материалами, в которых НЧ находятся вне пор [22,55]. Так происходит по причине ограничения доступа реагентов к поверхности НЧ платины, заблокированных либо самим носителем [55], либо полимером (Nafion), который при приготовлении каталитического слоя заполняет поры с частицами [56]. Для определения преимущественного расположения НЧ по углеродному носителю чаще всего используются методы БЭТ и вторично рассеянных электронов.

Таким образом, площадь электрохимически активной поверхности и каталитическая активность в РВК напрямую зависят от структурно-морфологических особенностей электрокатализаторов, которые задаются на стадии их синтеза. Поэтому управление микроструктурой платиносодержащих катализаторов является актуальной задачей, решение которой необходимо для повышения их функциональных характеристик.

1.5 Устойчивость к деградации и методы стресс-тестирования электрокатализаторов

В различных публикациях описаны процессы и явления, приводящие к снижению значений площади электрохимически активной поверхности, активности катализаторов в РВК и всего водородо-воздушного топливного элемента [57–62]. Известно, что в процессе работы Pt/C электрокатализатора

происходят изменения его морфологии, следствием чего является снижение значений ЭХАП и активности в РВК [15,63,64]. Ниже перечислены основные процессы и явления, обуславливающие деградацию электрокатализатора (рисунок 1.6.).



Рисунок 1.6 – Схематическое представление возможных путей деградации электрокатализатора [65]

1. Изменение формы наночастиц – снижение доли поверхности наиболее каталитически активных граней, следствием чего является снижение активности в РВК [63,66,67].

2. Процесс агломерации НЧ, связанный с их миграцией по поверхности носителя [63,67]. В большей степени агломерации подвержены НЧ размером менее 2 нм, расположенные близко друг к другу или находящиеся в соприкосновении друг с другом. Процесс может усиливаться при уменьшении адгезии НЧ к носителю из-за его окисления.

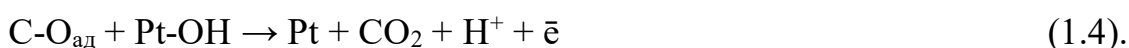
3. Растворение платины с поверхности НЧ. Оно может происходить при различных потенциалах. Скорость растворения зависит в первую очередь от условий функционирования катализатора или стресс-тестирования.

В большинстве исследований показано, что растворение платины наиболее интенсивно протекает при потенциалах около 1.0В относительно обратимого водородного электрода [63,68–70]. В условиях наложения на электрод многократных циклов развертки потенциала скорость растворения Pt растёт при повышении верхнего предельного потенциала цикла и при прохождении значений потенциала, соответствующих окислению платины до оксида (при положительном направлении сканирования) и его восстановлению (при отрицательном направлении сканирования) [71,72]. При этом увеличение скорости развертки потенциала (продолжительности прохождения цикла) замедляет процесс растворения платины [69,73], что указывает на важность и необходимость единообразия условий (протоколов) проведения стресс-тестирования разными исследовательскими группами. Для электрокатализаторов на основе биметаллических наночастиц характерно изменение состава и реорганизация поверхности в процессе работы [74]. Наличие в составе наночастиц d-металла обуславливает его постепенное растворение в кислой среде, в первую очередь, на катоде ПОМТЭ [75,76].

4. Переосаждение, часто называемое электрохимическим Оствальдовым созреванием [74] – это термодинамически обусловленный процесс переосаждения атомов Pt с поверхности мелких наночастиц на более крупные [63]. В работах [63,77] этот процесс рассматривают как разновидность растворения платины. В [74] показано, что разница в химических потенциалах, вызванная неоднородностью размера частиц, является основной движущей силой их укрупнения. Преимущественно растворяться будут более мелкие частицы Pt, поскольку их химический потенциал выше, чем у более крупных частиц [63,78]. Ионы платины перемещаются к поверхности более крупных частиц через электролит/иономер, в то время как электроны переносятся к более крупным

частицам через углеродную подложку. В итоге ионы платины восстанавливаются и осаждаются в виде атомов на поверхности более крупных частиц. Вклад переосаждения платины в общий механизм деградации электрокатализаторов существенно зависит от размера наночастиц, дисперсии их размерного и равномерности пространственного (по поверхности носителя) распределения [51,57,79].

5. Деградация носителя в результате окисления углерода [15,63], усиливающегося при потенциалах выше 1.0 В и потому более характерная для кислородного электрода. Платиновые наночастицы могут катализировать этот процесс, поэтому окисление носителя в первую очередь происходит в месте контакта НЧ и носителя [80]:



6. Отрыв наночастиц приводит к фактической потере электрического контакта вследствие потери связи с углеродной подложкой. Одной из причин этого процесса является слабая адгезия НЧ к носителю. Отрыв НЧ приводит к уменьшению числа каталитически активных центров, на которых могут реализовываться электрохимические реакции [63].

Также возможно отравление поверхности платины в процессе работы PEMFC, обусловленное хемосорбцией некоторых соединений (например, молекул CO или SO₂) [81,82].

Среди вышеперечисленных процессов можно выделить первичные и вторичные явления, обуславливающие деградацию электрокатализаторов. Окисление углеродного носителя является первичным процессом, обуславливающим такие вторичные явления, как отрыв и агломерация наночастиц [83]. Например, в работе [63] показано, что отрыв частиц в большей степени происходит при потенциалах выше 1.0 В, что авторы связывают с активным процессом окисления углеродного носителя в этих условиях. Растворение платины можно рассматривать как первичный процесс,

без которого невозможно протекание такого вторичного явления, как переосаждение. Растворение платины и ее переосаждение приводит также к изменению формы наночастиц.

Имеется общее понимание того, как каждый из их этих процессов влияет на нано/микроструктуру, и, как следствие, на электрохимическое поведение катализатора [57]. Однако далеко не всегда понятно, как зависит вклад того или иного механизма в суммарный процесс деградации от условий работы или испытаний катализаторов.

Создание катализаторов с высокой устойчивостью к деградации требует использования адекватных методов ее оценки. Известно, что проведение ресурсных испытаний в мембранно-электродном блоке является длительным трудозатратным процессом. Поэтому для экспресс-оценки деградации катализаторов в лабораторных условиях применяются различные протоколы ускоренного стресс-тестирования с использованием вращающегося дискового электрода в трехэлектродной ячейке. В качестве основных электрохимических характеристик, изменение которых отражает деградацию, большинство исследователей рассматривают ЭХАП и масс-активность катализатора в РВК, которые измеряют до и после стресс-тестирования. Важную роль играют методические аспекты таких исследований, определяющие конкретные условия (протоколы) проведения стресс-тестов. Основной задачей разрабатываемых методик стресс-тестирования является «убить» катализатор за короткое время, сравнить при этом разные катализаторы и выбрать наиболее устойчивые. В таблице 1.1 представлены соответствующие методики стресс-тестирования, которые различаются числом циклов (следовательно, продолжительностью) [67,84–86], диапазоном потенциалов [85,87–89], характером изменения потенциала в пределах одного цикла [63,86,87,90] (пилообразное циклирование (треугольная волна) или старт-стоп режим с прямоугольной формой импульса), составом атмосферы [91–93] и температурой [67,94].

Таблица 1.1 – Примеры часто используемых протоколов стресс-тестирования на вращающемся дисковом электроде

Диапазон потенциалов, В (ОВЭ)	Число циклов	Условия тестирования (температура, электролит, атмосфера)	Продолжительность, ч	Скорость сканирования, мВ/с или с/цикл	Режим тестирования	Объект тестирования	Источник
0.6–1.0	30000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	133	50	Треугольная волна	Катализатор/носитель	[95]
0.6–1.0	30000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	67	100	Треугольная волна	Катализатор/носитель	[95]
0.4–1.05	30000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	167	10	Прямоугольный импульс	Катализатор/носитель	[95]
1.0–1.6	30000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	100	100	Треугольная волна	Носитель	[95]
0.4–1.0	10000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; O ₂	16.7	3	Прямоугольный импульс	Катализатор/носитель	[96]
0.6–1.2	4000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	13.3	50	Треугольная волна	Катализатор/носитель	[85]
0–1.2	2000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	13.3	50	Треугольная волна	Катализатор/носитель	[85]

0.6–1.0	10000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; O ₂	11.1	100	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[97]
0.6–1.0	10000	60 °C; 0.1 M HClO ₄ ; O ₂ ; 400 об/мин	11.1	100	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[98]
1.0–1.5	10000	60 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	2.8	500	Треугольная волна	Носитель	[98]
0.6–1.0	100000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	111	100	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[99]
0.6–1.3	10000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; Ar	19.4	100	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[100]
0.05–1.0	20000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	10.6	500	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[101]
0.6–1.0	5000	60 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	8.3	3	Прямоугольный импульс	Катализатор/ носитель	[102]
0.6–0.95	10000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	2	500	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[103]
0.6–1.2	5000	25 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	8.3	100	Треугольная волна	Катализатор/ носитель	[104]
0.6–1.0	30000	65 °C; 0.1 M HClO ₄ ; N ₂	50	3	Прямоугольный импульс	Катализатор/ носитель	[94]

В последние годы все больше исследователей обращают внимание на то, что лабораторные протоколы стресс-тестирования по возможности должны имитировать работу катализатора в ПОМТЭ [87]. Каждый такой протокол тестирования создается с целью приблизить лабораторные испытания на ВДЭ к реальным условиям функционирования топливного элемента (Таблица 1.1). Отмечается, что старт-стоп режим лучше соответствует работе топливного элемента в режиме частого включения/выключения, а вольтамперометрическое циклирование – стационарной работе устройства.

Количество циклов, определяющее длительность стресс-тестирования, варьируются от 2000 до 100000. Многие исследователи обращают внимание на поиск оптимальной продолжительности тестирования, достаточной для сравнительной оценки нескольких катализаторов и выявления закономерностей их деградации. Выбор окна потенциалов зачастую основывается на соответствии работе [89]: при стационарной работе устройства окно потенциалов до 1.0 В (ОВЭ), где превалируют такие механизмы деградации катализатора, как агломерация и переосаждение платины; при запуске или выключении происходит повышение потенциала в устройстве от 1.0 до 1.4–1.6 В (ОВЭ), что значительно ускоряет окисление углеродного носителя и растворение платины. Поэтому при сравнении катализаторов с различными углеродными носителями часто используют протокол с окном потенциалов до 1.4–1.6 В (ОВЭ).

Согласно регламенту Департамента энергетики США (DOE) выполнять измерения предлагается в растворах 0.1 М хлорной или 0.5 М серной кислот в атмосфере инертного газа (Ar или N₂). Однако при проведении электрохимических измерений на ВДЭ удобно использовать 0.1 М HClO₄, так как в отличие от H₂SO₄ она является индифферентной по отношению к поверхности Pt, как и мембрана Nafion [29].

Отметим, что чаще всего исследователи выбирают протоколы, рекомендованные DOE для ВДЭ (Таблица 1.1, строки 1–4) [95]. При этом, среди предлагаемых DOE протоколов есть направленные на исследование

деградации катализатора (Таблица 1.1, строки 1–3) продолжительностью 67–167 часов или преимущественно углеродного носителя (Таблица 1.1, строка 4) – 100 часов. В последнем случае предлагается применять протокол в диапазоне потенциалов выше 1.0 В, вплоть до 1.6 В.

Недавний протокол, предложенный и подробно описанный сотрудниками Исследовательского института Тойота [96] также представляет существенный интерес. В этом случае стресс-тестирование проводится в атмосфере кислорода, что лучше соответствует работе катализатора в реальных условиях эксплуатации ПОМТЭ. Продолжительность такого стресс-теста составляет 16.7 часа, что значительно быстрее протоколов, рекомендуемых DOE.

К сожалению, в большинстве работ авторы применяют какую-либо одну методику стресс-тестирования для оценки и сравнения устойчивости к деградации нескольких катализаторов или же сравнивают между собой два различных режима стресс-тестирования. При этом исследование морфологии катализаторов после тестирования зачастую ограничивается констатацией увеличения среднего размера наночастиц и уменьшения их количества. Поскольку любой стресс-тест приводит к деградации катализаторов, а поиск корреляций между поведением катализатора в МЭБ и поведением в процессе стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке не опирается на четкие и однозначные критерии, вопрос о выборе «правильного» или оптимального протокола стресс-теста решается весьма произвольно. Поэтому актуальным остается вопрос: позволяют ли разные протоколы ускоренного стресс-тестирования катализатора выявить значимые особенности его электрохимического поведения в разных условиях или же результаты всех стресс-тестов коррелируют между собой, а, следовательно, для оценки стабильности катализатора может быть использован любой протокол?

1.6 Связь микроструктуры и устойчивости к деградации Pt/C электрокатализаторов

Для коммерциализации установок с ПОМТЭ необходимо использование платиносодержащих электрокатализаторов с приемлемой стоимостью, которую можно обеспечить уменьшением содержания драгоценного металла. В публикациях последних лет отмечается, что снижение мощностных характеристик ПОМТЭ во время его эксплуатации ускоряется при уменьшении содержания Pt в каталитическом слое катода [105,106]. Это еще сильнее актуализирует проблему повышения устойчивости электрокатализаторов к деградации.

Кроме условий эксплуатации или стресс-тестирования стабильность электрокатализатора зависит от его состава и микроструктуры. В первую очередь, на устойчивость Pt/C катализаторов к деградации в процессе их функционирования оказывают влияние массовая доля металла и размер наночастиц [107,108]. Уменьшение размера наночастиц платины сопряжено как с увеличением ЭХАП и активности в РВК, так и с уменьшением устойчивости к деградации. Как правило, уменьшение размера НЧ (менее 3 нм) способствует агломерации и переосаждению Pt [15,94,109]. Также результаты работ [85,93,110,111] показывают, что с уменьшением размера НЧ ускоряется окисление УН на границе частица/носитель, что ведет к отрыву НЧ и потере контакта с ними. Отметим, что вероятность агломерации НЧ в процессе стресс-тестирования снижается с увеличением среднего расстояния между НЧ платины в катализаторах, что приводит к увеличению их устойчивости к деградации [15,107]. По-видимому, сравнительно высокая устойчивость к деградации электрокатализаторов с малым размером наночастиц (менее 3 нм) возможна при узости размерной дисперсии (однородности по размеру) и равномерности их распределения по поверхности углеродного носителя [90,94,112]. Так, например, авторы [83] показали, что рост наночастиц в процессе работы катализатора ускоряется, когда большие и маленькие НЧ локализованы на одних и тех же участках поверхности

носителя, и замедляется, если каталитический слой сформирован из простой смеси двух катализаторов с маленькими и большими наночастицами, соответственно (Рисунок 1.7).

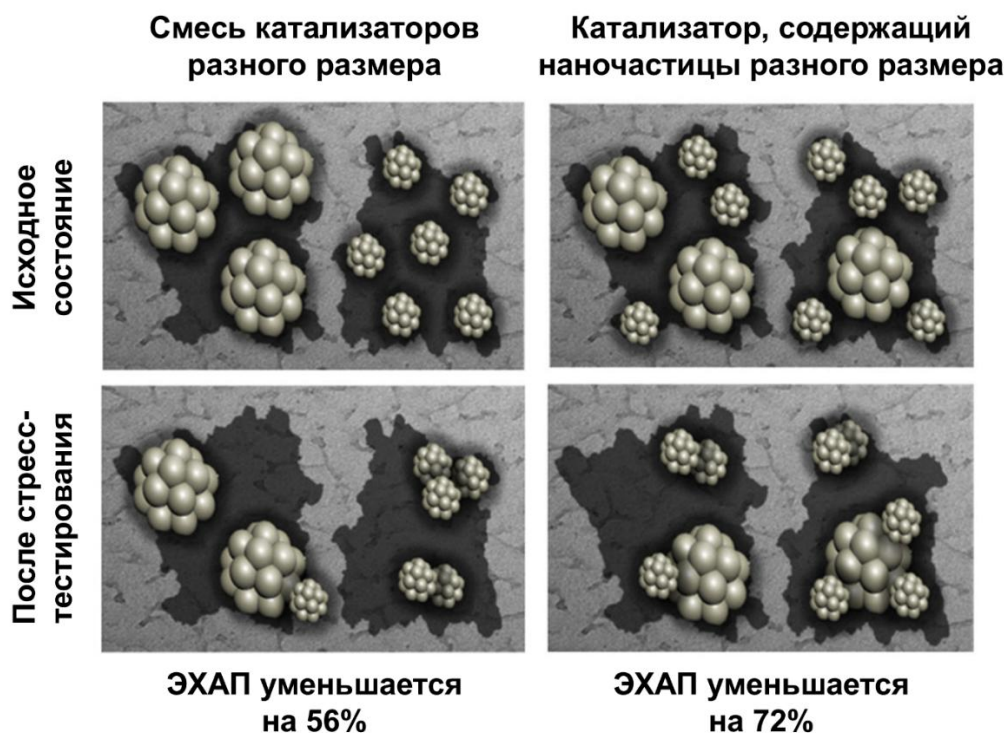


Рисунок 1.7 – Схематическое представление исходной и после стресс-тестирования микроструктуры электрокатализаторов, состоящих из смеси малого и большого размера наночастиц и с бимодальным распределением наночастиц [83]

Ввиду потребности в снижении содержания дорогостоящей платины в катализаторах и необходимости в обеспечении эффективного массопереноса в каталитических слоях МЭБов, исследователи движутся по пути уменьшения размера НЧ платины. Однако противоположное влияние размера НЧ на начальные функциональные характеристики (ЭХАП и активность в РВК) и устойчивость к деградации катализаторов вынуждает искать материалы с оптимальным сочетанием активности и стабильности. В этой связи особый интерес приобретают методы синтеза катализаторов, позволяющие получать материалы, сочетающие малый размер наночастиц, их узкое размерное и

упорядоченное пространственное распределение по поверхности и порам углеродного носителя.

1.7 Возможность контроля размера наночастиц и их пространственного распределения по поверхности углеродного носителя при получении Pt/C электрокатализаторов

Способов синтеза Pt/C электрокатализаторов существует множество, а их классификация опирается на разные принципы [113,114]. Общей и часто применимой является классификация методов получения электрокатализаторов «сверху вниз» и «снизу вверх» [115,116]. Подход «сверху вниз» заключается в последовательном измельчении, электродроблении (разрушении под действием тока) или травлении объемных материалов (металлов) до наночастиц требуемых размеров [115]. Основным достоинством таких методов является высокая производительность и воспроизводимость характеристик конечного продукта. Однако данные подходы получения электрокатализаторов на практике применяются редко ввиду появления загрязняющих примесей в частицах, ограниченных возможностей управлять размером наночастиц, сложности получения частиц разного состава и формы.

Подход «снизу вверх» является наиболее распространенным для получения Pt/C катализаторов. Он основан на объединении отдельных атомов металлов в кластеры (зародыши), для которых может быть характерно образование кристаллических плоскостей, после чего они растут, формируя различные структуры с разными размерами [117]. К данному подходу относятся жидкофазные и термические методы (в потоке водорода), электроосаждение, магнетронное распыление, гидротермальный и сольвотермический методы [116,118]. Классификация в определенной степени условна, в большинстве этих способов происходит химическое восстановление прекурсоров металлов, а различаются лишь условия протекания этого процесса.

При получении Pt/C катализаторов с высокими ЭХАП и активностью в РВК наиболее распространенными являются жидкофазные методы синтеза, позволяющие в той или иной степени управлять размером, формой и пространственным распределением металлических НЧ по поверхности углеродного носителя в ходе многостадийного процесса их нуклеации/роста [119–122]. Варьируя параметры синтеза, исследователям удалось изменять размер НЧ металла [123], их форму [124] и, как следствие, увеличить долю граней нанокристаллов Pt, наиболее активных в РВК [52]. На рисунке 1.8 представлены различные факторы, вариация которых в процессе жидкофазного синтеза позволяет влиять на процессы нуклеации/роста и структурно-морфологические характеристики формируемых Pt/C материалов.



Рисунок 1.8 – Схематичное представление факторов, влияющих на процессы химических превращений, протекающих в жидкой фазе [125]

Учитывая многофакторность влияния на процессы зародышеобразования и роста в жидкой среде, а также микроструктуру Pt/C электрокатализатора, недостатком жидкофазных методов синтеза получения катализаторов часто является низкая воспроизводимость результатов, в особенности при масштабировании производства [121]. Кроме того, изменение химического состава реакционной среды может привести к появлению компонентов, загрязняющих катализатор, что требует тщательной и многостадийной отмывки [121].

Получение НЧ платины проводят в жидкой среде, содержащей растворитель, восстановитель, прекурсор платины и иногда стабилизатор. При этом реализуется гомогенная нуклеация НЧ [126,127], а образующий коллоид платины затем смешивают с носителем для получения Pt/C катализатора. При добавлении в исходный раствор диспергированных частиц углерода, зародышеобразование может протекать как по гомогенному, так и по гетерогенному механизму (на поверхности носителя) [128,129]. Отметим, что в процессе нанесения коллоида наночастиц платины на поверхность носителя может происходить их слипание, что может привести к значительному понижению площади электрохимически активной поверхности.

Управление формой наночастиц, их размером, дисперсией размерного и пространственного распределения в условиях жидкофазного синтеза можно осуществлять, изменяя состав реакционной среды [130,131], восстановитель [122,132,133], pH [120,132], температуру реакционной системы [120,134,135], состав атмосферы [124,136], посредством введения ПАВ [132,137] и посредством облучения реакционной среды излучением различной длины волны [129,138–140]. Последнее имеет перспективы для получения наночастиц малого размера с их узкой размерной дисперсией и не приводит к появлению дополнительных соединений, от которых необходима очистка [141].

Отметим, что размер наночастиц и размерная дисперсия в процессе синтеза могут контролироваться поверхностно-активными веществами,

добавленными или образованными в процессе синтеза в реакционной среде [114,121]. В таких условиях стабилизатор хемосорбируется на поверхности растущих наночастиц, предотвращая их дальнейший рост и коалесценцию. Однако использование ПАВ и стабилизаторов часто требует дополнительных стадий очистки, включающих, например, термическую обработку в инертной атмосфере при температуре более 300°C. В процессе термообработки возможна агломерация НЧ и снижение ЭХАП [142].

Для восстановления платины в жидкой среде используются различные неорганические и органические восстанавливающие агенты. Наиболее часто в качестве восстановителей применяются боргидриды щелочных металлов и этиленгликоль [119,122,143]. Из-за относительной простоты реализации синтеза и высокой разницы между потенциалами окислителя и восстановителя боргидриды металлов используются для получения как Pt наночастиц, так и НЧ со структурой твердый раствор из Pt и d-металла. Однако из-за высокой скорости восстановления металла, в особенности при отсутствии стабилизаторов, активно протекает коалесценция наночастиц [144,145]. Финальный продукт характеризуется большим размером частиц, широкой размерной дисперсией и большим количеством агломератов, что обуславливает низкие значения ЭХАП [144,146]. Недостатков, присущих боргидридному методу, лишен полиольный метод синтеза, использующий в качестве растворителя, стабилизатора и восстановителя этиленгликоль. Получаемые с использованием данного восстановителя Pt/C катализаторы характеризуются размером наночастиц около 2–3 нм, высокими значениями площади электрохимически активной поверхности (более 70 м²/г(Pt)) и большей каталитической активностью в РВК по сравнению с коммерческим аналогом [119,122,143]. Размер формирующихся наночастиц мало чувствителен к концентрации прекурсора платины, а сам метод может быть реализован без добавления в реакционную среду специальных поверхностно-активных веществ, роль которых в щелочной среде успешно играют анионы ОН⁻ и продукты окисления гликоля [119,147]. При этом полиольный метод

синтеза Pt/C катализаторов чаще всего проводится при температурах выше 130°C, а его продолжительность составляет более 3 часов [119,132]. Получаемый продукт требует тщательной отмывки от остатков этиленгликоля и его продуктов окисления. Высокая температура синтеза (выше 130°C) ограничивает возможности вариации условий и использования таких перспективных дополнительных факторов воздействия, как облучение и изменение атмосферы реакционной среды. В случае, когда полиольный синтез при высоких pH проводится непосредственно в углеродной суспензии, НЧ платины и поверхность частиц носителя заряжены отрицательно [148,149]. Это затрудняет сорбцию наночастиц, снижает загрузку металла в Pt/C. Отметим, что ввиду высокой вязкости этиленгликоль часто используется в качестве растворителя при проведении жидкофазного синтеза наночастиц платины.

Учитывая потребность в электрокатализаторах с различным размером наночастиц, на наш взгляд перспективными для получения Pt/C электрокатализаторов являются способы синтеза, позволяющие формировать наночастицы Pt желаемого среднего размера и с узкой размерной дисперсией при низкой температуре (менее 100°C), а также с малой продолжительностью (менее 2 часов). С этой точки зрения кажутся эффективными способы синтеза, использующие в качестве восстанавливающих агентов формальдегид, муравьиную и молочную кислоты. Реализация этих синтезов возможна при температуре менее 90°C, а временной интервал составляет всего 0.5–2 часа [122,150,151]. При этом в ряде публикаций показано, что при использовании одного и того же восстановителя размеры получаемых наночастиц платины могут существенно различаться [116,132]. Например, применяя муравьиную кислоту в качестве восстанавливающего агента, можно получить НЧ размером от 2 до 20 нм [152,153]. Такие различия при использовании одного и того же восстановителя связаны с использованием разных температур, растворителей, pH и других факторов, перечисленных на рисунке 1.8.

Учитывая вариативность факторов влияния на процесс жидкофазного синтеза и микроструктуру получаемых Pt/C материалов, вопрос о поиске оптимальных условий проведения синтеза в жидкой среде остается актуальным. Вместе с тем, использование разных условий синтеза позволяет провести оптимизацию существующих и поиск новых способов контроля размера, размерной дисперсии и пространственного распределения НЧ по поверхности углеродного носителя. Между тем, задачи получения высокостабильных электрокатализаторов с повышенными значениями ЭХАП и активности в РВК требуют именно технологичных, масштабируемых и хорошо воспроизводимых технологий их производства. В этой связи важное значение приобретает поиск сравнительно простых и эффективных способов воздействия на реакционную систему, приводящих к предсказуемым структурно-морфологическим изменениям в синтезируемых Pt/C катализаторах. Именно такими методами могут быть дополнены технологии производства катализаторов нового поколения.

2 МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Реактивы и материалы

Углеродная сажа марки Vulcan XC72 (Cabot Corporation); гексахлорплатиновая кислота гексагидрат, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (массовая доля Pt 37.85%, Аурат, ТУ 2612-034-00205067-2003); вода бидистиллированная (ГОСТ 58144-2018); этиленгликоль, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ (сорт высший, Вектон, ГОСТ 19710-83); формалин (ФМ сорт высший, массовая доля формальдегида 36.9%, Вектон, ГОСТ 1625-2016); калий гидроокись, KOH (хч, Вектон, ГОСТ 24363-80); натрий гидроокись, NaOH (чда, Химикон, ГОСТ 4328-77); изопропиловый спирт (ос. ч., 99.8%, Экос-1, ТУ 2632-181-44493179-2014); Nafion (DE1021, DuPont); фосфор (V) окись, P_2O_5 (массовая доля P_2O_5 98%, Химреактивснаб); муравьиная кислота (ИМП, 85%, Вектон); молочная кислота (ИМП, 80%, Вектон); серная кислота (хч, 93.6%, Вектон, ГОСТ 4204-77). Импортные коммерческие Pt/C электрокатализаторы HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000, содержание платины 20 и 40% (Johnson Matthey).

2.2 Методы синтеза Pt/C электрокатализаторов

Растворы прекурсора платины, щелочи, седиментационного агента готовили с использованием бидистиллированной воды. Углеродный носитель, использованный при жидкофазном синтезе Pt/C катализаторов, диспергировали в растворе этиленгликоля ультразвуковым гомогенизатором SX-SONIC 1200N1935 мощностью 750 Вт 2 раза в течение 1 мин при амплитуде 50% с попеременным перемешиванием в течение 10 минут при 400 об/мин. При проведении жидкофазного синтеза перемешивание реакционной среды осуществлялось со скоростью 400 об/мин.

Отделение полученного и сушка продукта проводились единообразно для каждого метода. Процесс фильтрования полученной в ходе синтеза суспензии проводили при комнатной температуре с использованием фильтровальной установки. Установка представляла из себя колбу Бунзена, подключенную к насосу (VP-10L, 10 л/мин, JOANLAB), в горло которой

вставляли воронку Бюхнера с двумя фильтрами «Синяя лента» внутри. Осадок (продукт синтеза – катализатор) фильтровали до прозрачного раствора в колбе. Осадок на фильтре промывали 5 порциями бидистиллированной воды объемом по 15 мл. После промывали осадок смесью вода/изопропанол в объеме 80 мл в объемном соотношении 3 к 1. После этого промывали осадок от остатков изопропанола 5 порциями бидистиллированной воды объемом по 15 мл. Полученный после фильтрования осадок переносили в чашку Петри.

Сушку фильтра с осадком в чашке Петри проводили сначала в течение 3 часов в сушильном шкафу (VAC-52, Stegler) при $T=70^{\circ}\text{C}$, затем в эксикаторе над P_2O_5 в течение 10 часов. После полного высыхания осадка (достижение неизменности массы) продукт перетирали в агатовой ступке в течение 5 минут.

2.2.1 Получение Pt/C материалов разного состава в атмосфере CO

Синтез Pt/C электрокатализаторов в атмосфере CO проводили согласно запатентованной методике (патент № RU2695999C1), описанной в [41]. Для варьирования массовой доли платины от 20 до 40% с шагом в 5% металла уменьшалась масса углеродного носителя Vulcan XC72 от 0.1500 до 0.0547 г. Газ CO получали с помощью добавления по каплям концентрированного раствора муравьиной кислоты к горячей концентрированной серной кислоте. Скорость потока газа контролировали скоростью прикапывания муравьиной кислоты, которая составляла 1 капля в 3 с.

Углеродный носитель необходимой массы помещали в 20 мл этиленгликоля в химическом стакане объемом 50 мл, перемешивали и диспергировали. После этого в углеродную суспензию добавляли 2.3 мл водного раствора 1 М КОН (pH около 10), 5.56 мл водного раствора 0.0346 М $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл формалина. Затем реакционную смесь перемещали в круглодонную колбу объемом 100 мл, которая оснащалась барботером для создания атмосферы CO. Реакционную систему нагревали до 80°C и выдерживали при данной температуре и постоянном перемешивании 2 часа. После этого нагревание отключали и смесь остывала в течение 1 ч. После

остывания добавляли 15 мл 1М водного раствора NaCl для седиментации продукта и перемешивали полученный раствор в течение 12 ч. После этого проводили фильтрование и сушку катализатора.

Полученные образцы электрокатализаторов обозначены как G20, G25, G30, G35 и G40, где цифра указывает на теоретическую массовую долю платины (Глава 3).

2.2.2 Использование формальдегида в качестве восстанавливающего агента

Синтез наночастиц Pt проводили в водно-этиленгликольном растворе. Для этого в круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 20 мл этиленгликоля, 2 мл водного раствора 1 М NaOH (pH около 10), 5.9 мл водного раствора 0.0346 М $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1 мл формалина. Затем реакционную смесь нагревали до необходимой температуры (60, 70, 80 или 90°C) и выдерживали при данной температуре и постоянном перемешивании 2 часа. После этого нагревание отключали и для сорбции образованных НЧ Pt добавляли в смесь диспергированный углеродный носитель Vulcan XC72 массой 0.15 г (из расчета, чтобы в финальном продукте загрузка платины составляла около 21%) в 10 мл этиленгликоля. Смесь перемешивали в течение 1 ч, добавляли 10 мл 1 М серной кислоты в качестве седиментационного агента и перемешивали систему в течение 12 ч. После этого проводили фильтрование и сушку катализатора.

Синтез Pt/C материалов в углеродной суспензии проводили аналогично описанному выше, но углеродный носитель вносили в реакционную среду до начала синтеза. Для этого навеску 0.15 г углеродного носителя Vulcan XC72 диспергировали в 20 мл этиленгликоля в химическом стакане объемом 50 мл и полученную углеродную суспензию помещали в круглодонную колбу. Далее синтез проводили как описано выше, но реакционную смесь нагревали до 80°C.

Полученные образцы электрокатализаторов обозначены как P60, P70, P80 и P90, где цифра указывает на использованную в процессе синтеза температуру (Разделы 4.1 и 4.2). Pt/C материал, синтезированный в углеродной суспензии, обозначен как P80C, где C указывает на присутствие углеродного носителя в реакционной среде до начала нагревания (Раздел 4.2). В разделе 4.3 материал, полученный при добавлении углеродного носителя после синтеза наночастиц платины обозначен как F⁸⁰, а при добавлении углеродного носителя до начала синтеза – F.

Синтез Pt/C материала с массовой долей платины 40% проводили аналогичным образом, описанным выше в углеродной суспензии. При этом углеродный носитель вносили в реакционную смесь до начала нагревания, этиленгликоль использовали в объеме 50 мл, водный раствор 1 М NaOH – в объеме 5.6 мл, водный раствор 0.0346 М H₂PtCl₆·6H₂O – в объеме 16.1 мл и формалин – в объеме 3 мл, температуру реакционной смеси доводили до 80°C. Полученный таким образом образец обозначен как F40 (Раздел 5.2).

2.2.3 Использование муравьиной кислоты в качестве восстанавливающего агента

Синтез наночастиц Pt проводили в водно-этиленгликольном растворе. Для этого в круглодонную колбу объемом 100 мл помещали 21 мл этиленгликоля, 25 мл водного раствора 0.1 М муравьиной кислоты и 5.9 мл водного раствора 0.0346 М H₂PtCl₆·6H₂O. Затем реакционную смесь нагревали до необходимой температуры (80 или 90°C) и выдерживали при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 1 часа. После этого нагревание отключали и для сорбции образованных наночастиц Pt добавляли в смесь заранее диспергированный углеродный носитель Vulcan XC72 массой 0.15 г (из расчета, чтобы в финальном продукте загрузка платины составляла около 21%) в 10 мл этиленгликоля. Смесь перемешивали в течение 12 ч. После этого проводили фильтрование и сушку катализатора.

Синтез Pt/C материалов в углеродной суспензии проводили аналогично описанному выше, но углеродный носитель вносили в реакционную среду до начала синтеза. Для этого навеску 0.15 г углеродного носителя Vulcan XC72 диспергировали в 21 мл этиленгликоля в химическом стакане объемом 50 мл и полученную углеродную суспензию помещали в круглодонную колбу. Далее синтез проводили как описано выше.

Образцы электрокатализаторов, полученные при 80°C, обозначены как PA80 и PA80C, где C указывает на присутствие углеродного носителя в реакционной среде до начала нагревания (Раздел 4.2). Образцы электрокатализаторов, полученные при 90°C, обозначены как FA⁹⁰ и FA. Материал FA⁹⁰ получен при внесении углеродного носителя по завершении синтеза наночастиц платины. А материал FA получен в присутствии углеродного носителя в реакционной среде до начала нагревания (Раздел 4.3).

2.2.4 Использование молочной кислоты в качестве восстанавливающего агента

Синтез Pt/C материалов в углеродной суспензии с использованием молочной кислоты в качестве восстановителя аналогичен способу получения образца FA муравьинокислотным методом. Полученный Pt/C образец обозначен как LA (Раздел 4.3.2).

2.2.5 Метод синтеза Pt/C материалов с использованием ультрафиолетового излучения

Вышеописанные способы синтезов платиновых наночастиц и Pt/C электрокатализаторов проводили в химическом стакане из кварцевого стекла. В качестве излучателя использовали ультрафиолетовую лампу (ОУФБ-04, ООО «Солнышко», Нижний Новгород) с эффективным диапазоном излучений 180–275 нм и потребляемой мощностью 50 Вт. При облучении ультрафиолетом температура реакционной среды не изменялась.

Для полученных под ультрафиолетовым воздействием материалов добавлено обозначение UV (Главы 4.3 и 5, Pt/C материалы F_{UV}^{80} , FA_{UV}^{90} , F_{UV} , FA_{UV} , LA_{UV} и F40-UV).

2.3 Методики аттестации состава, морфологии и структуры полученных катализаторов

2.3.1 Определение массовой доли металлов методом гравиметрии

Определение массовой доли платины проводили, как описано в [42]: «фарфоровые тигли прокаливали в муфельной печи с доступом к атмосфере воздуха при 800°C в течение 1 ч, затем взвешивали после их остывания в эксикаторе над P_2O_5 . В тигель помещали около 0.017 г Pt/C материала и его помещали в муфельную печь при 800°C на 45 мин. После этого тигель с несгоревшим остатком (платиной) помещали в эксикатор над P_2O_5 для остывания.

Массовую долю платины определяли по изменению массы с использованием формулы 2.1:

$$\omega(Pt) = (m(t+ост) - m(t))/m(образца) * 100\% \quad (2.1),$$

где $\omega(Pt)$ – массовая доля Pt в образце;

$m(t)$ – это масса тигля;

$m(t+ост)$ – это масса тигля с несгоревшим остатком;

$m(образца)$ – это масса образца, помещенного в тигель.».

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 4% [154].

2.3.2 Рентгенографическое исследование

Для аттестации структурных характеристик полученных Pt/C материалов использовали метод порошковой дифрактометрии, как описано в [133]: «для съемки рентгенограмм применяли порошковый дифрактометр ARL X'TRA с геометрией по Бреггу-Брентано (θ - θ), $CuK\alpha$ – излучение ($\lambda = 0.154056$

нм) при комнатной температуре. Рентгенограммы исследуемых образцов записаны в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 55$ градусов методом пошагового сканирования с шагом перемещения детектора 0.02 градуса.

Рентгенограммы обрабатывали программой SciDavis для корректного извлечения параметров пиков, что особенно важно при их перекрывании в случае малого размера частиц. Расчет среднего размера кристаллитов платины ($D_{кр}$) проводили по формуле Шеррера, как это описано в [155] с использованием формулы 2.2:

$$D_{кр} = K \cdot \lambda / (FWHM \cdot \cos\theta) \quad (2.2),$$

где λ – длина монохромного излучения, (Å);

FWHM – ширина на полувысоте рефлекса, (радиан);

$K = 0.89$ – константа Шеррера;

θ – угол падения пучка рентгеновского излучения (в радианах);

$D_{кр}$ – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния, (Å).

Погрешность при расчете среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера – 3%..».

2.3.3 Электронно-микроскопические исследования

Для исследования морфологии Pt/C электрокатализаторов использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотографии участков поверхности получали с помощью микроскопов JEM-2100 (JEOL, Japan) в ЦКП «Высокоразрешенная электронная микроскопия» ЮФУ и FEI Tecnai G2 F20s (FEI, США) в ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Гистограммы размерного распределения наночастиц в Pt/C катализаторах строили по результатам определения размеров не менее 500 частиц, случайно выбранных на изображениях ПЭМ для различных участков образца.

2.3.3.1 Оценка равномерности пространственного распределения наночастиц в катализаторах

Оценку упорядоченности (равномерности) пространственного распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя проводили по ПЭМ-фотографиям. Для этого считали долю наночастиц, не соприкасающихся (не перекрывающихся) с соседними частицами, соприкасающихся с одной, двумя и тремя другими наночастицами. Количество обработанных НЧ составляло не менее 1000 шт. для каждого образца.

2.3.4 Исследование удельной площади поверхности материалов методом БЭТ

Исследования проводили на автоматизированном приборе Sorbi-M (ООО «Мета», Новосибирск) для измерения удельной поверхности по многоточечному методу БЭТ. Прибор предназначен для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции инертных газов. Позволяет проводить однотоочечный (экспресс) и многоточечный анализ удельной поверхности по методу БЭТ (соответствует международным стандартам ASTM и ISO). Диапазон измерения удельной поверхности: от 0.1 м²/г до 2000 м²/г. Воспроизводимость лучше, чем 0.5%.

2.4 Электрохимические методы исследований

При исследовании электрохимического поведения электрокатализаторов, проводимом в трехэлектродной ячейке (Pine Research Instr.), использовали:

- 1) электролит – водный раствор 0.1М хлорной кислоты;
- 2) хлоридсеребряный электрод ($E_{\text{хсз}}=0.208$ В) в качестве электрода сравнения;
- 3) платиновую сеточку в качестве противоиэлектрода;

4) дисковый электрод (Pine Research Instr.) с площадью стеклоглеродного диска – 0.19625 см², на котором формировали каталитический слой – рабочий электрод;

5) потенциостат-гальваностат VersaSTAT 3 (Ametek Scientific Instr.);

6) инертный газ, Ar (99.99%, Глобус);

7) концентратор O₂ 7F-5BW (Армед).

Все потенциалы пересчитывали относительно водородного обратимого электрода (ОВЭ). Температура электролита поддерживалась около 23°C. Исследования проводились при атмосферном давлении. Насыщение электролита Ar или O₂ проводили в течение 1 ч пропусканием газа через стеклянную трубку, оснащенную барботером. Омическое падение напряжения при исследовании электрохимического поведения электрокатализаторов не превышало 23 Ом.

2.4.1 Методика подготовки рабочих электродов для электрохимических измерений

Перед измерениями дисковый электрод полировали алюминиевой пастой с размером зерна 0.05 мкм (90-187505, Allied High Tech Products) на полировочных дисках (MicroCloth, Buehler) в течение 15 мин движением по восьмерке. После этого электрод промывали бидистиллированной водой и подвергали ультразвуковой обработке для удаления остатков пасты.

Каталитический слой формировали на торце ВДЭ из водно-изопропиловой суспензии Pt/C материалов.

В главе 3 использовали методику формирования каталитического слоя № 1. Водно-изопропиловую суспензию из катализаторов готовили смешиванием 6 мг Pt/C образца, 50 мкл 1% водно-спиртовой эмульсии Nafion, 50 мкл деионизированной воды и 900 мкл изопропилового спирта в стеклянном пенициллиновом флаконе. Полученную суспензию подвергали ультразвуковому диспергированию в ультразвуковой ванне (180 Вт, 40 кГц, Granbo) в течение 20 мин при попеременном перемешивании суспензии через

каждые 5 мин ($T < 20^{\circ}\text{C}$). Далее наносили каплю полученной суспензии объемом 6 мкл на торец дискового электрода и сушили его при вращении 700 об/мин в течение 15 мин [42].

В главах 4 и 5 использовали методику формирования каталитического слоя № 2. Водно-изопропиловую суспензию из катализаторов готовили смешиванием 6 мг Pt/C образца, 50 мкл 1% водно-спиртовой эмульсии Nafion, 50 мкл деионизированной воды и 1900 мкл изопропилового спирта в стеклянном пенициллиновом флаконе. Полученную суспензию подвергали ультразвуковому диспергированию в ультразвуковой ванне (180 Вт, 40 кГц, Granbo) в течение 20 мин при попеременном перемешивании суспензии через каждые 5 мин ($T < 20^{\circ}\text{C}$). Далее слой формировали в несколько этапов нанесением на торец дискового электрода 2, 3 и 3 мкл полученной суспензии для образцов с массовой долей платины около 20%, 3 и 3 мкл для образцов с массовой долей платины около 40% для получения загрузки Pt на электроде около 20 мкг(Pt)/см^2 . После каждого нанесения суспензии электрод сушили при вращении 700 об/мин в течение 10 мин [125].

2.4.2 Активация поверхности каталитических слоев на вращающемся дисковом электроде

Перед всеми электрохимическими измерениями проводили активацию поверхности катализатора на торце дискового электрода, которая заключалась в вольтамперометрическом циклировании электрода в течение 100 циклов в диапазоне потенциалов 0.04–1.2 В со скоростью развертки 200 мВ/с.

2.4.3 Определение площади электрохимически активной поверхности катализаторов методами циклической вольтамперометрии

Значение ЭХАП определяли методом адсорбции\десорбции водорода, как это описано в [42]: «две циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали в диапазоне потенциалов 0.04–1.2 В со скоростью развертки 20 мВ/с. ЭХАП рассчитывали по второму циклу по количеству электричества,

затраченного на адсорбцию и десорбцию монослоя атомарного водорода, по формуле 2.3:

$$\text{ЭХАП} = (0.5 \cdot (Q_{\text{ад}} + Q_{\text{д}})) / (210 \cdot m_{\text{Pt}} \cdot 1000) \quad (2.3),$$

где ЭХАП – это значение площади электрохимически активной поверхности ($\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$), $Q_{\text{ад}}$ и $Q_{\text{д}}$ – это количества электричества, затраченные на электрохимическую адсорбцию и десорбцию монослоя атомарного водорода (мкС), 210 – это заряд необходимый для формирования/окисления монослоя атомарного водорода на 1 см^2 поверхности платины ($\text{мкС}/\text{см}^2$), m_{Pt} – это масса платины на электроде (г). Погрешность определения ЭХАП составляла 10%.».

На рисунке 2.1 представлен пример определения $Q_{\text{ад}}$ и $Q_{\text{д}}$ из ЦВА.

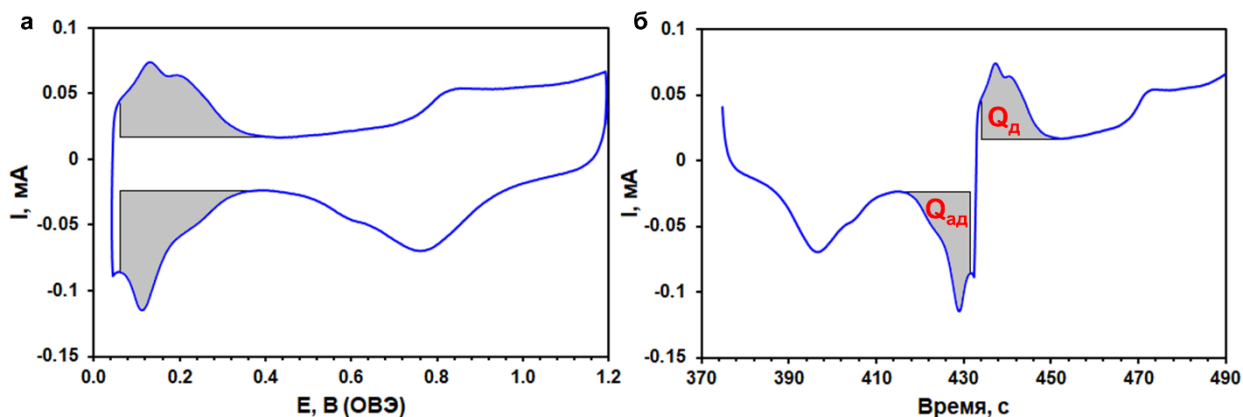


Рисунок 2.1 – Пример определения количества электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию монослоя атомарного водорода. (а) Циклическая вольтамперограмма Pt/C материала в растворе 0.1 М HClO_4 , насыщенном Ar, скорость сканирования потенциала 20 мВ/с. (б) Циклическая вольтамперограмма в координатах ток-время. Области, по которым определялось количество электричества, закрашены серым.

2.4.4 Определение каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода

Исследование кинетики электровосстановления кислорода и определение каталитической активности Pt/C электрокатализаторов в данной реакции проводили методом линейной вольтамперометрии в электролите

хлорной кислоты, насыщенном кислородом. Для этого сначала регистрировали линейную вольтамперограмму РВК в электролите, насыщенном инертным газом Ar (фоновая кривая) при 1600 об/мин в диапазоне потенциалов 0.1–1.2 В со скоростью развертки 20 мВ/с. Затем электролит насыщали в течение 1 ч O₂ и регистрировали серию линейных вольтамперограмм при 400, 900, 1600 и 2500 об/мин в диапазоне потенциалов 0.1–1.2 В со скоростью развертки 20 мВ/с (Рисунок 2.2).

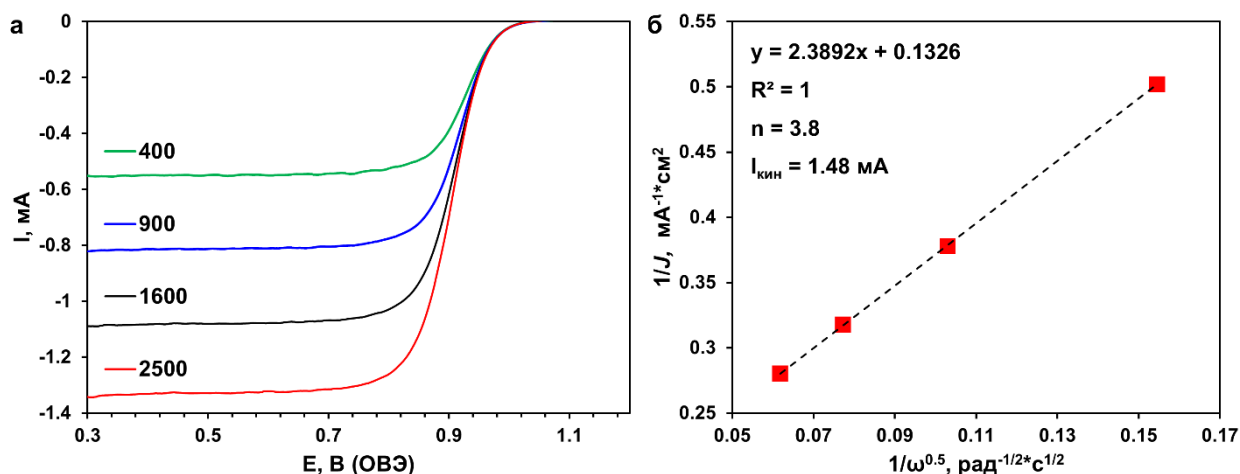


Рисунок 2.2 – Пример исследования реакции электровосстановления кислорода с помощью ВДЭ. (а) Линейные вольтамперограммы РВК при разных скоростях вращения. (б) Зависимость $1/J$ от скорости вращения ВДЭ в координатах Коутецкого–Левича.

Расчет кинетических параметров реакции электровосстановления кислорода проводили с использованием зависимости Коутецкого–Левича при 0.9 В, учитывая токи фоновой линейной вольтамперограммы и омическое падение напряжения [156], по формуле 2.4:

$$1/J = 1/I_{\text{кин}} + 1/I_{\text{д}} \quad (2.4),$$

где J – это экспериментально измеренное значение тока; $I_{\text{д}}$ – значение диффузионного тока и $I_{\text{кин}}$ – кинетический ток (mA). Количество электронов (n), участвующих в РВК, определяли по углу наклона прямолинейной зависимости $1/J - 1/\omega^{0.5}$. Погрешность определения кинетических параметров РВК составляла 10%.

2.4.5 Определение устойчивости к деградации электрокатализаторов в процессе ускоренного стресс-тестирования

Для выявления устойчивости исследуемых катализаторов к деградации были применены актуальные протоколы ускоренного стресс-тестирования.

В главе 3 использовали протокол стресс-тестирования, заключающийся в многократном вольтамперном циклировании потенциала. Циклирование проводили в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В со скоростью развертки 100 мВ/с в растворе 0.1 М хлорной кислоты, насыщенном Ar [95]. После проведения стресс-тестирования меняли электролит на свежеприготовленный, насыщали его газом Ar и регистрировали 2 ЦВА для определения значений остаточной ЭХАП, затем насыщали электролит кислородом и определяли остаточную активность в РВК.

В главе 5 использовали различные протоколы стресс-тестирования:

1) Протокол многократного вольтамперного циклирования $S_{1.0}^{Ar}$. Циклирование проводили в течение 20000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В со скоростью развертки 100 мВ/с в растворе 0.1 М хлорной кислоты, насыщенном Ar [95].

2) Протокол многократного вольтамперного циклирования $S_{1.4}^{O_2}$. Циклирование проводили в течение 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В со скоростью развертки 100 мВ/с в растворе 0.1 М хлорной кислоты, насыщенном O_2 [65,95].

3) Протокол многократного импульсного изменения потенциала старт-стоп режим $S_{1.0}^{O_2}$. Наложение прямоугольных импульсов с выдержкой 3 с при крайних потенциалах 0.4 и 1.0 В в течение 10000 циклов, электролит насыщен O_2 [65,96].

Аббревиатуры в названии протоколов стресс-тестирования указывают на использованные условия. С – циклирование, S – старт-стоп, нижний индекс указывает на значение верхнего предельного потенциала, а верхний индекс на атмосферу, в которой проводилось стресс-тестирование.

После стресс-тестов электролит менялся на чистый и проводилась повторная стадия активации поверхности, определение остаточных значений ЭХАП и активности в РВК, как это описано выше. Относительную стабильность и степень деградации оценивали по изменению ЭХАП и масс-активности так, как это описано в [154].

2.4.6 Исследование Pt/C электрокатализаторов в составе мембранно-электродного блока

2.4.6.1 Подготовка катализаторов для мембранно-электродных блоков

Все каталитические чернила состояли из соответствующего Pt/C материала и Nafion, диспергированных в деионизированной воде и изопропиловом спирте в соотношении 2:1, соответственно. Раствор Nafion добавляли в виде дисперсии DE1022 таким образом, чтобы соотношение Nafion : углерод составляло 7 : 10. Каталитические чернила диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 1 часа, при этом температура воды не поднималась выше 20°C. Затем чернила были распылены аэрографом непосредственно на мембрану Nafion 212, активной площадью 5 см², помещенную на нагревательную поверхность при температуре 90°C. Для каталитических чернил, формирующих катод, загрузка Pt составляла 0.3 мг(Pt)/см², для анода – 0.4 мг(Pt)/см². В качестве анодного катализатора для всех МЭБов использовался коммерческий катализатор HiSPEC 4000.

2.4.6.2 Подготовка мембранно-электродного блока

Все МЭБы формировались методом горячего прессования. Для этого мембрана с напыленными каталитическими слоями помещалась между двух листов газодиффузионных слоев (Toray TGP-H-060). Прессование проводилось при температуре 130°C и давлении 80 кг/см² в течение 3 минут. После чего готовый МЭБ остывал при комнатной температуре в течение 15 минут.

2.4.6.3 Испытание единичных топливных элементов

Испытание единичных топливных элементов проводились с использованием испытательной станции BioLogic FCT-50S в единичной ячейке РахіТесh, активной областью 5 см². В качестве газа, подающегося на анод, использовался водород (чистота 99.999%), на катод – воздух без механических примесей. Температура единичного топливного элемента составляла 80°C при 100% влажности газов. Поток газов был постоянным и составлял 220 мл/мин для водорода и 680 мл/мин для воздуха. Противодавление газов составляло 1.5 Бар. Активация МЭБа в составе единичного топливного элемента проводилась путем выдержки при 0.6 А/см², пока изменение напряжения не составило ± 5 мВ в течение 15 минут. Разрядные кривые МЭБа измерены в диапазоне 0.1–2 А/см² с автоматическим выключением топливного элемента при снижении напряжения менее 0.2 В.

Стресс-тестирование электрокатализаторов в составе мембранного электродного блока проводили согласно протоколу, рекомендуемому Департаментом энергетики США [157]. Тестирование заключалось в попеременной выдержке по 3 с напряжений 0.6 и 0.95 В в течение 10000 циклов при скорости потока водорода 200 мл/мин и аргона 75 мл/мин.

3 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЛАТИНЫ, МОНОРАЗМЕРНОСТИ И ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ

Для расширения представлений о роли структурно-морфологических особенностей в электрохимическом поведении Pt/C электрокатализаторов был проведен синтез ряда Pt/C материалов, содержащих ультрамалые наночастицы платины близкого размера, равномерно распределенные по носителю. Синтез катализаторов, содержащих от 20 до 40% масс. платины, проводили в атмосфере монооксида углерода (патент № RU2695999C1), как это описано в [42]. Структурные характеристики и поведение синтезированных материалов сравнивали с таковыми для широко известных и распространенных коммерческих аналогов – катализаторов HiSPEC 3000 (20% масс. Pt) и HiSPEC 4000 (40% масс. Pt) (Johnson Matthey).

3.1 Структурно-морфологические характеристики Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных нами катализаторов и коммерческих аналогов с разной массовой долей Pt имеют сходный вид (Рисунок 3.1), характерный для наноразмерной платины на углероде [158,159]. На рентгеновских дифрактограммах присутствуют отражения графита (002) и металлической фазы Pt (111) и (200) со структурой гранецентрированной кубической решетки (Рисунок 3.1). Наличие наноразмерных кристаллитов платины обуславливает уширение характерных отражений граней платины (111) и (200). Уширение увеличивается при уменьшении среднего размера кристаллитов ($D_{кр}$). Рассчитанные по уравнению Шеррера $D_{кр}$ представлены в таблице 3.1.

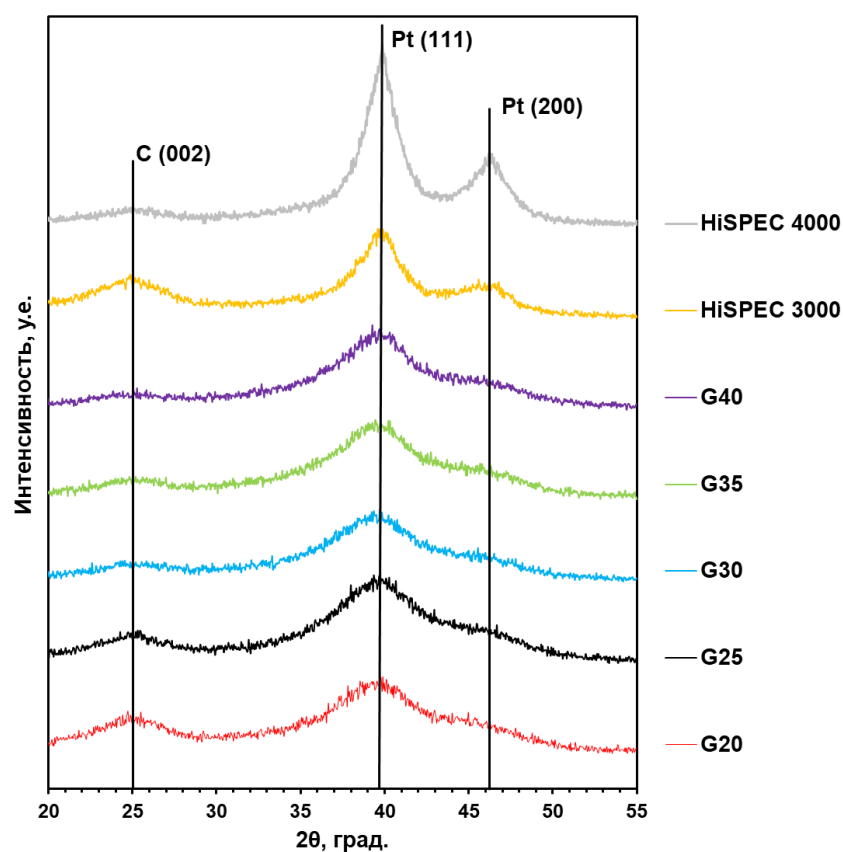


Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных и коммерческих Pt/C материалов

Таблица 3.1 – Параметры, характеризующие состав и структуру Pt/C катализаторов

Образец	$\omega(\text{Pt}), \%$		$D_{\text{кр}},$ нм	$D_{\text{нч}},$ нм	Удельное число НЧ на 1 м^2 носителя, $N_{\text{нч}}, 10^{15} \text{ 1/м}^2$	Среднее расстояние между НЧ, $\lambda, \text{нм}$
	Теор.	Практ.				
G20	20	20.4	1.2	2.0	9.6	8.0
G25	25	24.7	1.2	2.3	9.8	7.8
G30	30	30.9	1.3	2.6	10.1	7.4
G35	35	34.0	1.3	2.6	10.4	7.2
G40	40	39.0	1.3	2.6	13.0	6.2
HiSPEC 3000	-	20.0	2.5	2.7	4.5	12.2
HiSPEC 4000	-	40.0	3.7	3.7	5.5	9.9

Массовая доля платины в полученных материалах составила от 20.4% (G20) до 39% масс. (G40), что близко к теоретически рассчитанным значениям. Средний размер кристаллитов в катализаторах – от 1.2 нм (образцы G20, G25) до 1.3 нм (G30, G35, G40) (Таблица 3.1). Выборочное электронно-микроскопическое исследование синтезированных материалов (Рисунок 3.2) показало, что с ростом массовой доли платины в катализаторах средний размер НЧ увеличивается от 2.0 нм (G20) до 2.6 нм (G30, G35, G40).

Выявленное различие размеров кристаллитов (рентгеновская дифрактометрия) и НЧ Pt (ПЭМ) обусловлено разными причинами: во-первых, НЧ могут состоять из нескольких кристаллитов Pt [54], во-вторых, различаются принципы расчета, заложенные в соответствующие методы исследования [160], в-третьих, дефекты структуры НЧ вносят дополнительный вклад в уширение максимумов рентгеновских дифрактограмм [161], существуют проблемы распознавания ультрамалых частиц на микрофотографиях ПЭМ. В коммерческих катализаторах HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000, состав которых аналогичен составу G20 и G40, средний размер кристаллитов составляет 2.5 и 3.7 нм, а средний размер НЧ – 2.7 и 3.7 нм, соответственно. Сравнение гистограмм размерного распределения НЧ свидетельствует о том, что в синтезированных Pt/C катализаторах меньший размер НЧ сочетается с их более узким размерным распределением, чем в коммерческих образцах сравнения (Рисунок 3.2). Так, например, в образце G20 90 % НЧ имеют размер 2.0 ± 0.5 нм, в то время как в коммерческом аналоге HiSPEC 3000 – размер 2.75 ± 0.75 нм (Рисунок 3.2). Аналогичное различие наблюдается при сравнении G40 и HiSPEC 4000 (Рисунок 3.2).

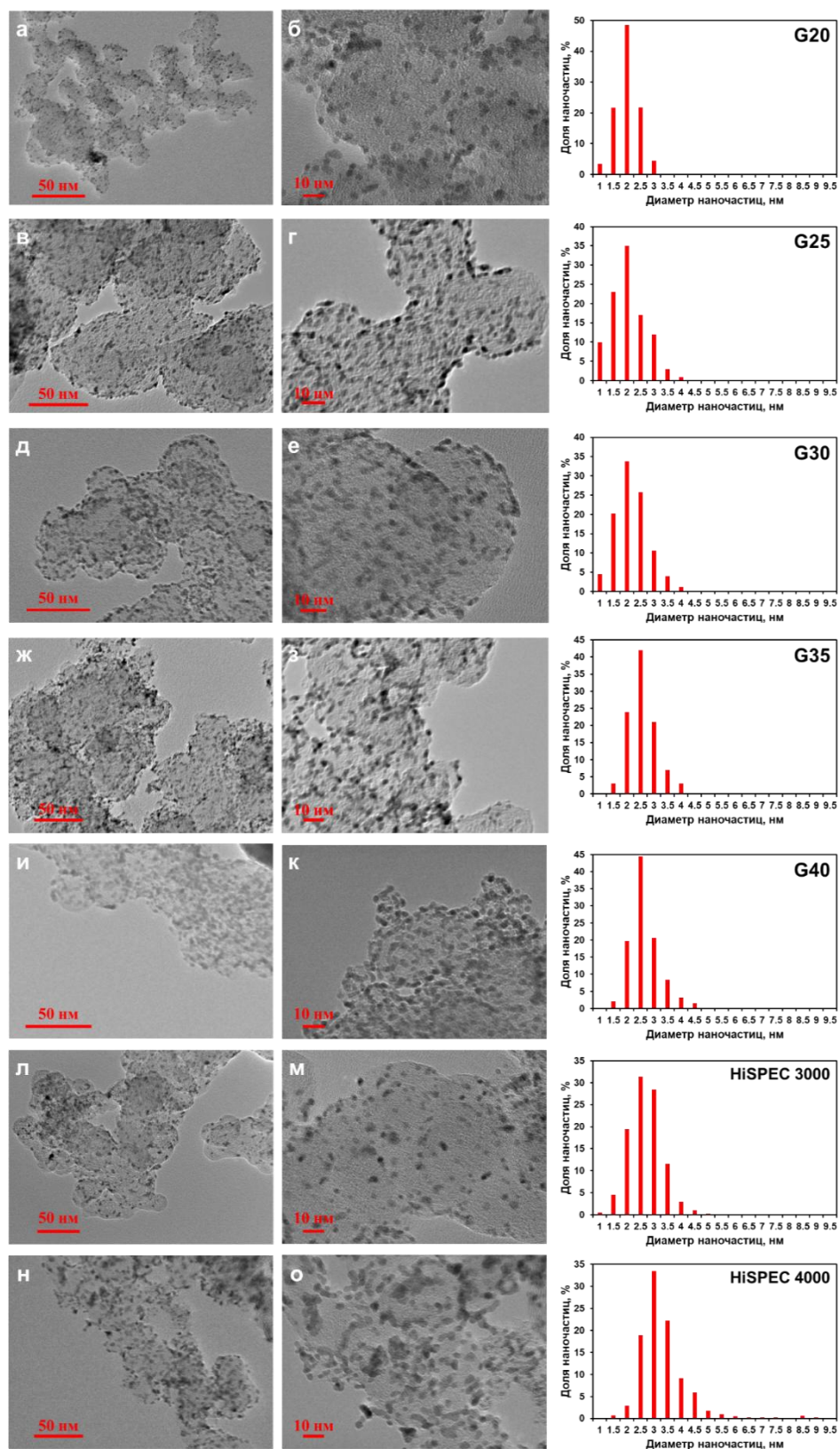


Рисунок 3.2 – ПЭМ-фотографии образцов Pt/C катализаторов G20 (а, б), G25 (в, г), G30 (д, е), G35 (ж, з), G40 (и, к), HiSPEC 3000 (л, м) и HiSPEC 4000 (н, о) и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах

Нами была предложена оригинальная методика оценки упорядоченности (равномерности) пространственного распределения наночастиц Pt по поверхности углеродного носителя. Она заключалась в расчете по ПЭМ-фотографиям Pt/C катализаторов долей НЧ, не соприкасающихся (не перекрывающихся) с соседними частицами, соприкасающихся с одной, двумя или тремя другими наночастицами. При этом мы полагали, что чем меньше число пересекающихся НЧ на ПЭМ-фотографиях, тем более равномерно распределены НЧ по поверхности углеродного носителя. К недостаткам данного способа анализа равномерности распределения относится вынужденная необходимость анализа структуры трехмерного объекта по его двумерному изображению, а также невозможность отбраковки кажущихся пересечений в случае, когда сами НЧ находятся, например, на нижней и верхней частях углеродной частицы, а перекрываются только их изображения. Тем не менее даже такое сравнение может дать полезную информацию, особенно при сравнении Pt/C материалов с близким удельным (на единицу поверхности) числом наночастиц и одинаковым углеродным носителем. Гистограммы распределения НЧ разных образцов по числу пересечений с соседями приведены на рисунке 3.3 а–д.

Удельное число НЧ на одном квадратном метре углеродного носителя и среднее расстояние между ними были рассчитаны с использованием упрощенной геометрической модели. При расчете предполагалось, что все частицы платины в конкретном образце имеют сферическую форму, одинаковый размер и равномерно распределены на плоской поверхности носителя. В рамках модели геометрию распределения наночастиц можно описать, окружив их областью определенного радиуса R , величина которого зависит от радиуса НЧ (r) и расстояния между ними (λ) (Рисунок 3.3е).

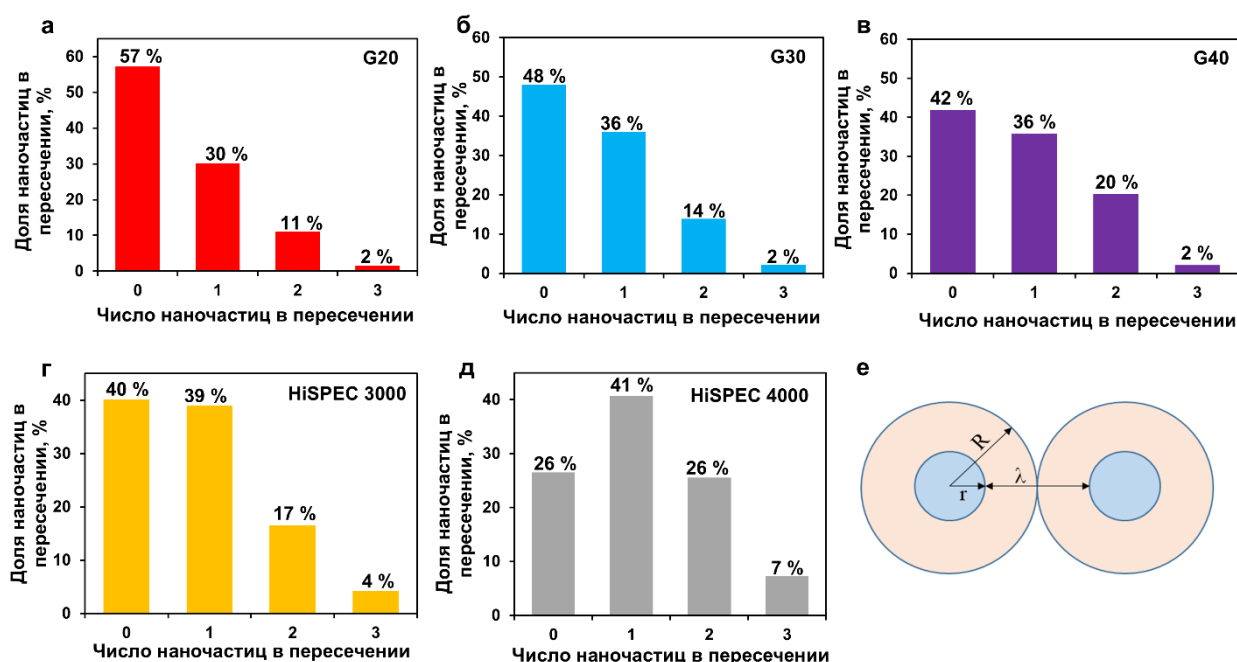


Рисунок 3.3 – Гистограммы распределения наночастиц по числу пересечений с «соседями» (а–д) и схематическое отображение расположения сферических наночастиц в рамках геометрической модели (е)

Для определения значения параметров R и λ рассчитывали число наночастиц на 1 м^2 углеродного носителя:

$$N_{\text{нч}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{ч}} \cdot S_{\text{ун}}} \quad (3.1),$$

где m_{Pt} – масса платины, нанесенной на 1 г углеродного носителя, $m_{\text{ч}}$ – масса одной сферической частицы платины (г), $S_{\text{ун}}$ – площадь поверхности углеродного носителя ($\text{м}^2/\text{г}$), равная $250 \text{ м}^2/\text{г}$.

Масса сферической частицы определяется ее размером:

$$m_{\text{ч}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho \cdot r^3 \quad (3.2),$$

где ρ – плотность платины ($21.45 \cdot 10^6 \text{ г}/\text{м}^3$).

Расчет R производился по формуле:

$$R = 0.5 / N_{\text{нч}}^{1/2} \quad (3.3).$$

Среднее расстояние между наночастицами (λ) рассчитывалось по формуле:

$$\lambda = 2 \cdot (R - r) \quad (3.4).$$

Результаты модельного расчета удельного количества НЧ ($N_{\text{нч}}$) и среднего расстояния между НЧ (λ) для исследуемых катализаторов приведены в таблице 3.1.

Оценка упорядоченности пространственного распределения НЧ Pt свидетельствует о большей равномерности распределения НЧ платины по поверхности носителя в катализаторах серии G по сравнению с коммерческими образцами. Так, например, в катализаторах G20 и G40, соответственно, не соприкасаются с «соседями» 57% и 42% НЧ. При этом в аналогичных по составу коммерческих образцах HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000 доля таких НЧ, соответственно, всего 40% и 26%. Доля НЧ, имеющих одно и более пересечений с «соседями», растет в ряду G20 (43%) < G30 (52%) < G40 (58%) $\leq$ HiSPEC 3000 (60%) < HiSPEC 4000 (74%). Важно, что вследствие больших среднего размера и средней массы НЧ платины в коммерческих образцах, удельное число таких частиц несколько меньше, а среднее расстояние между НЧ, рассчитанное в рамках упрощенной модели, несколько больше, чем для НЧ в катализаторах G20, G30 и G40 (таблица 3.1). Это означает, что отсутствуют геометрические причины, которые могли бы вызывать меньшую упорядоченность пространственного распределения наночастиц на поверхности углеродного носителя в коммерческих Pt/C катализаторах.

3.2 Электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины

На рисунке 3.4 представлены циклические вольтамперограммы платиноуглеродных катализаторов, которые имеют характерный для Pt/C вид [156,162]. С ростом содержания платины в катализаторах происходит снижение удельных (в расчете на единицу массы) токов на всех участках ЦВА (Рисунок 3.4).

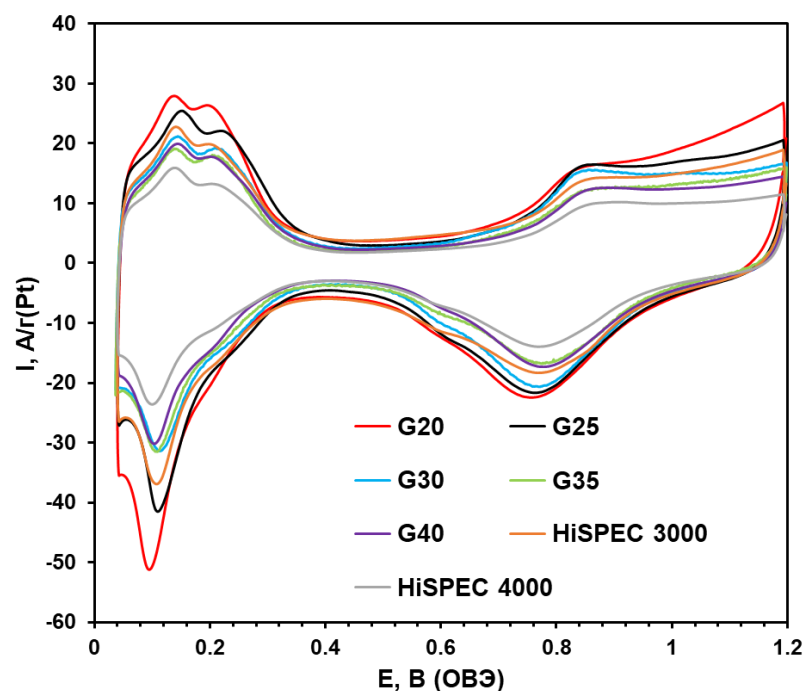


Рисунок 3.4 – Циклические вольтамперограммы полученных и коммерческих Pt/C образцов. Второй цикл, скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 М раствор HClO_4 , насыщенный Ar при атмосферном давлении

Площадь электрохимически активной поверхности, рассчитанная по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию монослоя атомарного водорода, снижается (от 120 до 88 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$) с увеличением массовой доли платины в полученных образцах (от 20.4% до 39%) (Таблица 3.2), что обусловлено как увеличением среднего размера, так и уменьшением равномерности распределения НЧ из-за усиления коалесценции НЧ (Таблица 3.1).

При сравнении катализаторов одинакового состава видно, что значения ЭХАП коммерческих образцов меньше, чем у синтезированных катализаторов G (Таблица 3.2), что обусловлено вышеописанным отличием их структурных характеристик (Таблица 3.1). Наименьшим значением ЭХАП характеризуется коммерческий катализатор HiSPEC 4000 (Таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C катализаторов

Образец	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	Количество ē	I _{масс} , А/г(Pt)	I _{уд} , А/м ² (Pt)
G20	120	0.92	3.8	250	2.1
G25	116	0.93	4.0	220	1.9
G30	98	0.92	4.0	208	2.1
G35	93	0.92	3.9	194	2.1
G40	88	0.93	4.0	186	2.1
HiSPEC 3000	84	0.91	3.9	182	2.2
HiSPEC 4000	65	0.92	4.0	122	1.9

Исследование кинетики электровосстановления кислорода проводили методом линейной вольтамперометрии с использованием ВДЭ (Рисунок 3.5). По наклону прямолинейных зависимостей Коутецкого–Левича определено число $\bar{e}$, участвующих в реакции электровосстановлении молекулы O₂. Его значение показало, что на всех катализаторах восстановление кислорода протекает по 4-х электронному механизму (Таблица 3.2). Значения потенциалов полуволны вольтамперограмм РВК изменяются для исследуемых катализаторов в диапазоне от 0.91 В (HiSPEC 3000) до 0.93 В (G40) (Таблица 3.2). При этом значения удельных кинетических токов (удельной активности) всех катализаторов близки и составляют 2.05 ± 0.15 А/м²(Pt) (Таблица 3.2). Это указывает на то, что изменение размера наночастиц в диапазоне от 2.0 до 3.7 нм не оказывает существенного влияния на удельную активность платины в РВК. Ключевым фактором, определяющим масс-активность катализаторов в этих условиях, является ЭХАП. По мере роста ЭХАП в ряду G40 < G35 < G30 < G25 < G20 увеличивается и масс-активность синтезированных катализаторов (Таблица 2). Важно отметить, что масс-активность образца G20 почти в 1.5 раза больше таковой у HiSPEC 3000 – коммерческого аналога с близким содержанием платины (Таблица 3.2).

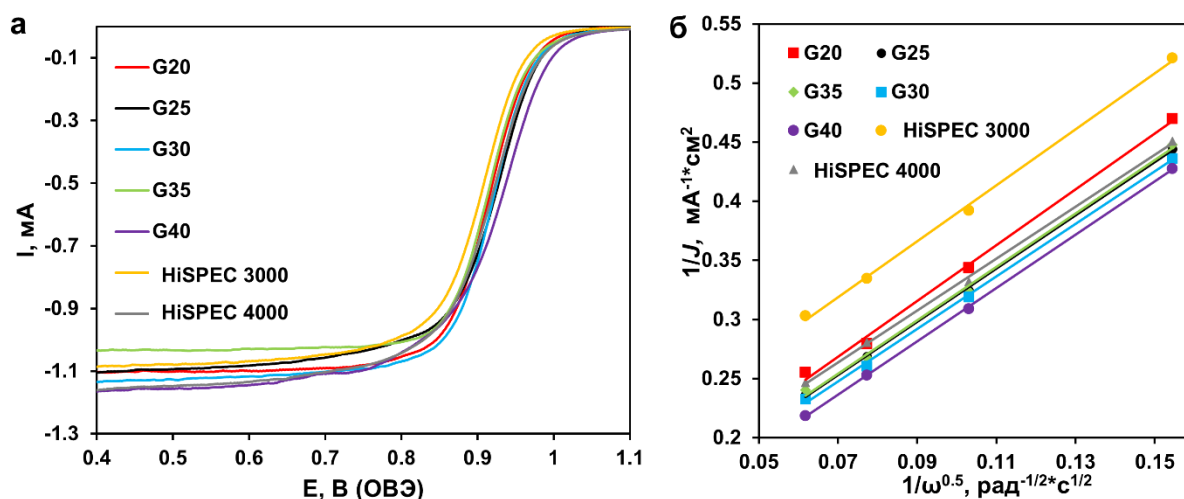


Рисунок 3.5 – (а) Линейные вольтамперограммы РВК. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М HClO_4 . Атмосфера O_2 . (б) Зависимость силы тока (J) от скорости вращения дискового электрода в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В

3.3 Устойчивость Pt/C электрокатализаторов с различным содержанием платины к деградации

Стресс-тестирование проводили методом многократного циклирования потенциала в течение 5000 циклов 0.6–1.0 В (ОВЭ) со скоростью сканирования потенциала 100 мВ/с в атмосфере Ar. В ходе тестирования Pt/C катализаторов происходит закономерное уменьшение токов, в большей степени выраженное в кислородной области ЦВА (Рисунок 3.6).

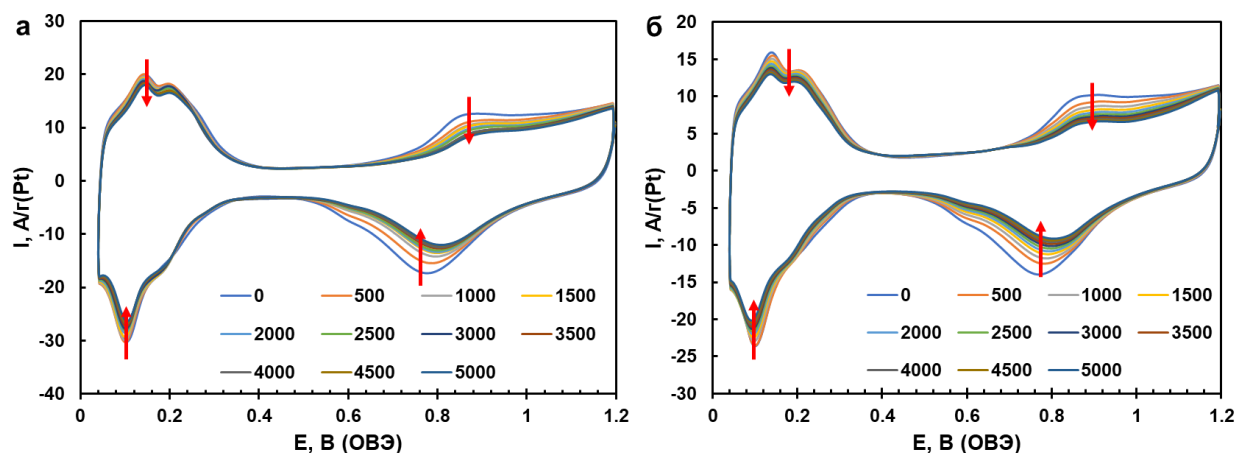


Рисунок 3.6 – Циклические вольтамперограммы катализаторов G40 (а) и HiSPEC 4000 (б), зарегистрированные через каждые 500 циклов. Скорость

развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO_4 , насыщенный Ar при атмосферном давлении

Интересно, что величина относительной стабильности катализаторов серии G оказалась одинаковой, не зависящей ни от массовой доли платины в катализаторах, ни от среднего размера НЧ (Таблица 3.3). Несмотря на больший размер наночастиц платины в коммерческих катализаторах, их относительная стабильность оказалась несколько ниже, чем у синтезированных образцов. По-видимому, более высокая упорядоченность структуры катализаторов компенсирует негативное влияние меньшего размера НЧ на процесс их деградации. Согласно результатам исследования [15,65], снижение ЭХАП и активности катализаторов при циклировании потенциала в диапазоне значений 0.6–1.0 В в значительной степени обусловлено процессами переосаждения платины и агломерации НЧ. Очевидно, что близость размеров НЧ и равномерность их распределения по поверхности носителя должны замедлять деградацию, протекающую по данным механизмам. Отметим, что установленная нами позитивная роль моноразмерности близко расположенных наночастиц в обеспечении стабильности катализатора подтверждается также и результатами [83].

После завершения стресс-теста наблюдается снижение активности катализаторов в РВК, более выраженное для образцов с низким содержанием Pt (около 20%) – G20 и HiSPEC 3000 (Таблицы 3.2 и 3.3).

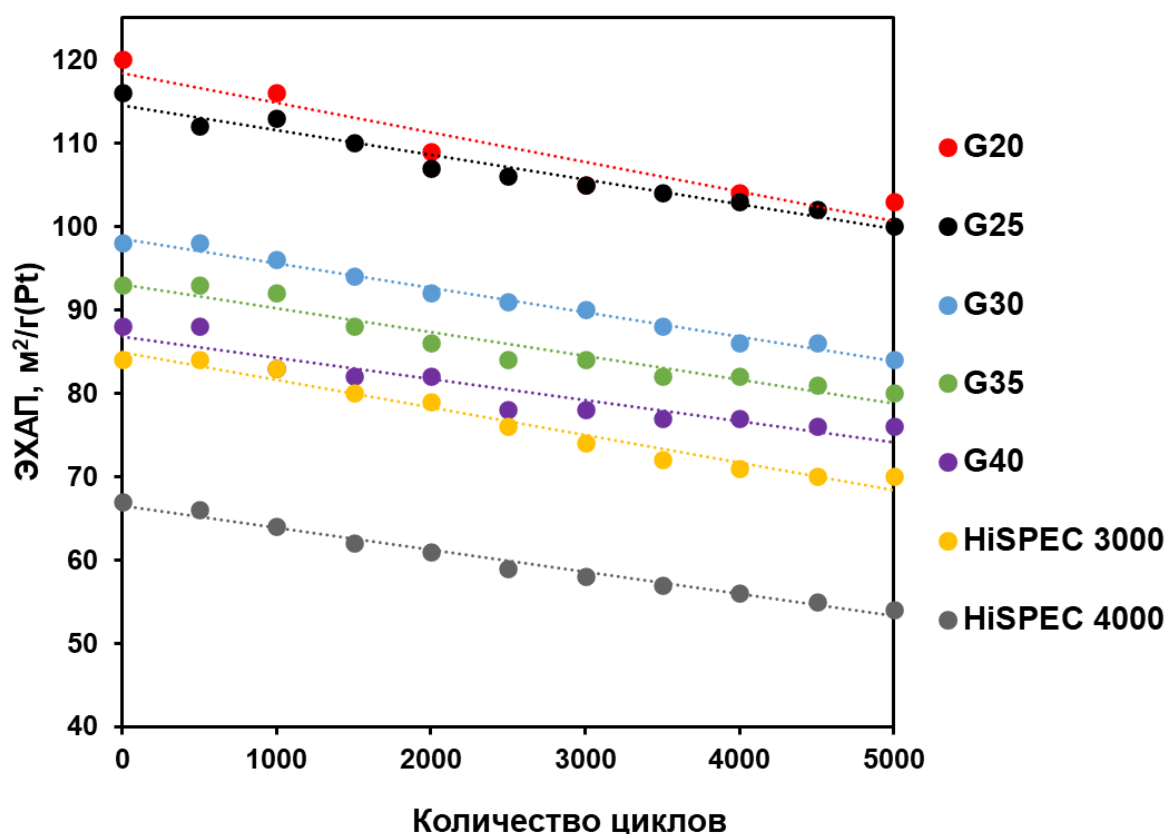


Рисунок 3.7 – Зависимость значений ЭХАП Pt/C катализаторов от количества циклов стресс-теста

Связь масс-активности катализаторов в РВК с удельной активностью и ЭХАП можно отобразить формулой 3.5 [163]:

$$I_{\text{масс}} = \Sigma(I_{\text{к}}^{\text{уд}} * \Theta_{\text{к}}) * \text{ЭХАП} \quad (3.5),$$

где $I_{\text{к}}^{\text{уд}}$ – удельная активность участков поверхности НЧ (граней, ребер и др.) к-того типа, $\Theta_{\text{к}}$ – доля поверхности наночастиц, принадлежащая участкам к-того типа. Учитывая наличие на поверхности наночастиц платины участков с разным числом каталитически активных центров (разные типы граней, ребра, вершины, ступени и т.д.), можно предположить, что в процессе стресс-тестирования катализаторов доля наиболее активных участков снижается тем быстрее, чем меньшее количество платины содержится в каталитическом слое. Поскольку НЧ платины в образцах G20 – G40 имеют близкий размер, а число НЧ в каталитическом слое растет при повышении загрузки платины в катализаторе, за время тестирования на каждой НЧ в катализаторе G20

восстанавливается значительно большее количество кислорода, чем в катализаторе G40. По-видимому, это и является причиной более быстрой деградации.

Таблица 3.3 – Некоторые параметры, характеризующие поведение электрокатализаторов после завершения стресс-тестирования

Образец	ЭХАП_{5000} , $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$\text{ЭХАП}_{5000}/\text{ЭХАП}_0$, %	Значение токов при $E=0.90 \text{ В}$		$I_{\text{масс}}^{5000}/I_{\text{масс}}^0$, %
			$I_{\text{масс}}^{5000}$, $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	$I_{\text{уд}}^{5000}$, $\text{А}/\text{м}^2(\text{Pt})$	
G20	103	86	118	1.2	47
G25	100	86	132	1.3	60
G30	84	86	155	1.8	75
G35	80	86	145	1.8	75
G40	76	86	130	1.7	70
HiSPEC 3000	69	82	60	0.9	33
HiSPEC 4000	55	82	83	1.5	69

В результате стресс-тестирования происходит реорганизация структуры НЧ, сопровождающаяся уменьшением доли наиболее каталитически активных граней, которая более выражена для катализатора G20, чем для G40. В то же время общая площадь поверхности НЧ в результате реорганизации структуры меняется не очень сильно (Таблица 3.2 и 3.3), что видно, например, из сравнения ЦВА до и после стресс-теста в их водородной области (Рисунок 3.7). Это обуславливает близость значений относительной стабильности, рассчитанных по соотношению ЭХАП. Другой причиной влияния загрузки платины (количества НЧ в каталитическом слое) на изменение активности катализаторов может быть отравление активных центров примесями, содержащимися в растворе и углеродном носителе. Перед проведением

измерений на торец дискового электрода наносится одинаковое количество (около 0.036 мг) каждого катализатора (см. раздел 2.4.1). Учитывая массовую долю платины в катализаторах и соответствующие значения ЭХАП (Таблица 3.1 и 3.2), можно рассчитать, что площадь электрохимически активной поверхности платины в первоначально сформированных каталитических слоях составляла примерно 8.8 см² для G20 и 12.4 см² для G40. Очевидно, что при одинаковом количестве содержащихся в растворе примесей, отравление активных центров должно быть более выражено на катализаторе G20, для которого наблюдается более существенное снижение удельной активности в РВК.

По завершении стресс-тестирования масс-активность катализаторов в РВК увеличивается в ряду: HiSPEC 3000 < HiSPEC 4000 < G20 < G40 ≈ G25 < G35 < G30 (Таблица 3.3). Наглядно изменение вида вольтамперограмм исходных и после стресс-тестирования представлено на рисунке 3.8.

Для всех материалов наблюдается уменьшение величины $E_{1/2}$, представленной в виде разницы потенциалов $\Delta E_{1/2}$ на рисунке, в большей степени выраженное для образцов G20 и HiSPEC 3000 (Рисунок 3.8 а, е) и в меньшей степени для – G30, G35, G40 (Рисунок 3.8 в, г, д).

Вследствие изменения структурно-морфологических характеристик катализаторов, в процессе стресс-тестирования для каждого образца могут по-разному меняться значения всех трех параметров уравнения 3.5. Это может быть причиной некоторого изменения порядка расположения катализаторов в ряду увеличения масс-активности по сравнению с их расположением в том же ряду до проведения тестирования. Тем не менее все исследованные катализаторы серии G остались по завершении тестирования более активными в РВК по сравнению с коммерческими катализаторами.

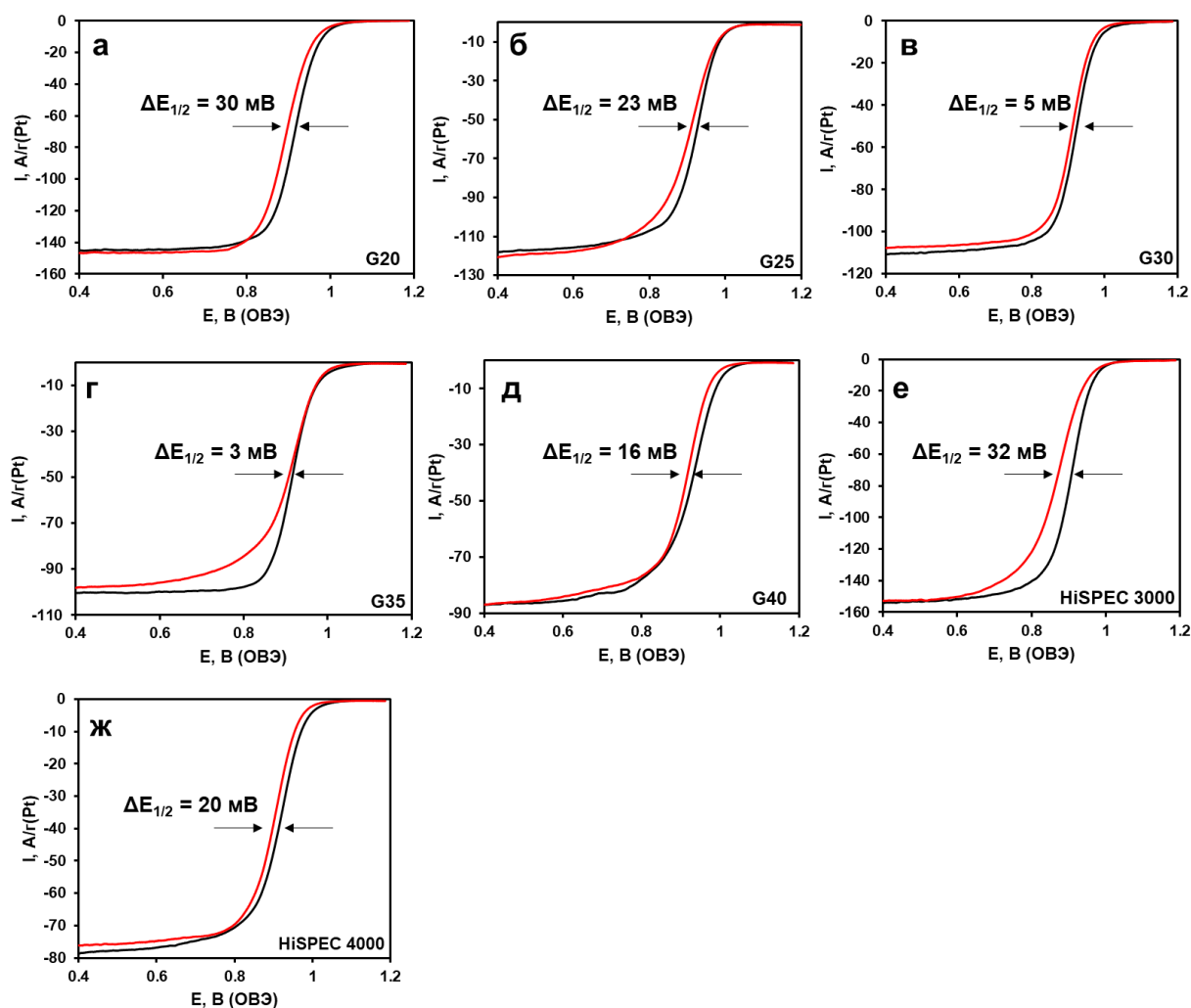


Рисунок 3.8 – Линейные вольтамперограммы РВК до (черный цвет) и после (красный цвет) стресс-тестирования. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М $HClO_4$.

Атмосфера O_2

Изменение абсолютных значений ЭХАП в ходе стресс-тестирования, изображенное на Рисунок 3.7, удовлетворительно описывается линейной зависимостью (см. коэффициенты корреляции в Таблица 3.4). В ряду катализаторов G20–G40 скорость снижения ЭХАП, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямых, уменьшается с ростом массовой доли платины в материалах (Таблица 3.4). При этом значения скорости снижения ЭХАП в катализаторах с одинаковой массовой долей платины – G20 и HiSPEC 3000; G40 и HiSPEC 4000, соответственно, очень близки (Таблица 3.4). Поскольку

первоначальная величина ЭХАП у катализаторов G20 и G40 значительно выше, чем у HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000, то и по завершении СТ синтезированные катализаторы G20 и G40 демонстрируют более высокие значения ЭХАП и масс-активности, чем коммерческие аналоги.

Таблица 3.4 – Коэффициенты угла наклона прямолинейных зависимостей «ЭХАП – число циклов стресс-теста» и параметры корреляции уравнения линейной зависимости

Образец	$-k \cdot 10^6$, $\text{м}^2/(\text{г}(\text{Pt}) \cdot \text{цикл})$	Коэффициент корреляции, R^2
G20	3691	0.882
G25	2982	0.959
G30	2945	0.987
G35	2855	0.938
G40	2545	0.888
HiSPEC 3000	3327	0.968
HiSPEC 4000	2655	0.984

Результаты проведенного исследования показывают, что Pt/C катализаторы, содержащие наночастицы меньшего размера, могут значительно превосходить по масс-активности в РВК катализаторы на основе более крупных наночастиц, при этом, как минимум, не уступая им по стабильности. Причиной неожиданно высокой стабильности катализаторов, содержащих маленькие наночастицы, скорее всего является упорядоченность их структуры, проявляющаяся в близости размеров наночастиц и равномерности их распределения по поверхности носителя. Нельзя исключить и того, что использование различных способов синтеза Pt/C может влиять на состояние поверхности углеродного носителя и прочность адгезии наночастиц платины к его поверхности. В итоге позитивные эффекты структурного упорядочения могут компенсировать размерный эффект, негативно влияющий на стабильность наночастиц.

Отметим, что метод синтеза, использованный для получения Pt/C электрокатализаторов на основе моноразмерных и упорядоченно распределенных наночастиц, связан с использованием опасного для здоровья вещества — монооксида углерода. Дальнейший поиск относительно безопасных и эффективных способов синтеза Pt/C электрокатализаторов, позволяющих управлять размером образующихся НЧ, их размерной дисперсией и пространственным распределением по поверхности носителя, представляет несомненный интерес. При этом получаемые Pt/C материалы должны обладать большими значениями функциональных параметров по сравнению с коммерческими импортными аналогами.

4 ОПТИМИЗАЦИЯ ЖИДКОФАЗНЫХ СПОСОБОВ СИНТЕЗА Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

В основе методов получения высокоэффективных электрокатализаторов должен лежать поиск параметров (условий) синтеза, оказывающих позитивное влияние на структурно-морфологические характеристики материалов: размер НЧ, узость их размерного и пространственного (по поверхности носителя) распределений. К наиболее легко изменяемым параметрам, пожалуй, относятся температурный режим, проведение синтеза (нуклеация и рост НЧ платины) в гомогенной и гомогенно-гетерогенной средах (в углеродной суспензии), а также вариация природы восстанавливающих агентов. Особый интерес могут представляют методы физического воздействия на реакционную систему, не оказывающие непосредственного влияния на ее химический состав.

4.1 Влияние температуры жидкофазного синтеза на морфологию и электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов

Изучая роль температуры, синтез коллоидных наночастиц платины проводили в водно-этиленгликольных растворах, используя в качестве восстанавливающего агента формальдегид. Температуру синтеза варьировали от 60 до 90°C с шагом 10°C. По завершении синтеза наночастицы платины осаждали из полученных коллоидных растворов на углеродный носитель Vulcan XC-72, что позволяло получить финальные Pt/C материалы, исследовать их структурно-морфологические характеристики и электрохимическое поведение.

Согласно результатам гравиметрического анализа массовая доля платины в синтезированных образцах составила около $18 \pm 0.5\%$, при расчетной загрузке 20% масс. (Таблица 4.1). С помощью рентгеновской дифрактометрии были измерены дифрактограммы Pt/C образцов (Рисунок 4.1).

Таблица 4.1 – Структурные характеристики полученных Pt/C материалов

Образец	Температура синтеза, °C	$D_{кр}$, нм	$D_{нч}$, нм	$\omega(Pt)$, %
P60	60	1.5	2.5	18.5
P70	70	1.4	-	18.0
P80	80	1.4	2.3	17.0
P90	90	1.3	-	17.5

Значительное уширение пиков, соответствующих отражениям граней платины 111 и 200, свидетельствует о малом размере кристаллитов – не более 1.5 нм [164]. Пик в области значений угла 2 тета 25 градусов соответствует отражению грани 002 углерода и присутствует на всех рентгенограммах. С помощью уравнения Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов платины, который незначительно уменьшается в ряду $P60 > P70 \approx P80 > P90$ (Таблица 4.1).

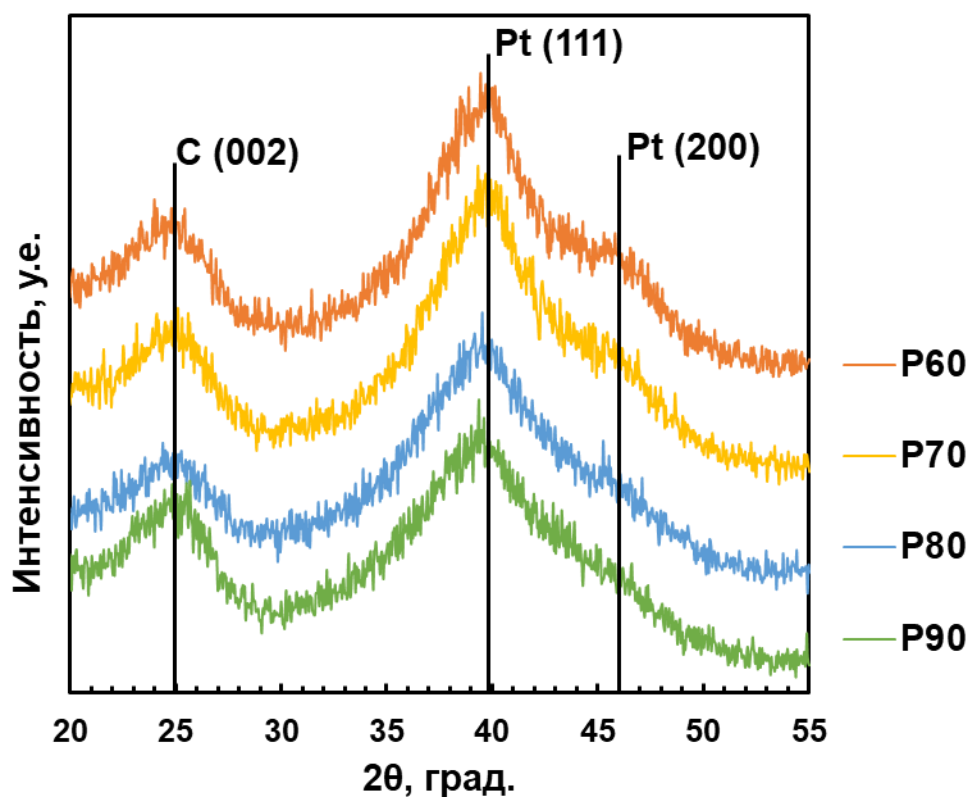


Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов

По ПЭМ-изображениям синтезированных Pt/C были оценены средний размер наночастиц и их размерное распределение (Рисунок 4.2). Отметим, что в образцах P60 и P80 присутствуют скопления частиц в виде агломератов размером не более 10 нм. При увеличении температуры реакционной среды на 20°C (от 60 до 80°C) средний размер НЧ незначительно уменьшается (Таблица 4.1), а размерная дисперсия сужается (Рисунок 4.2 – гистограммы размерного распределения НЧ).

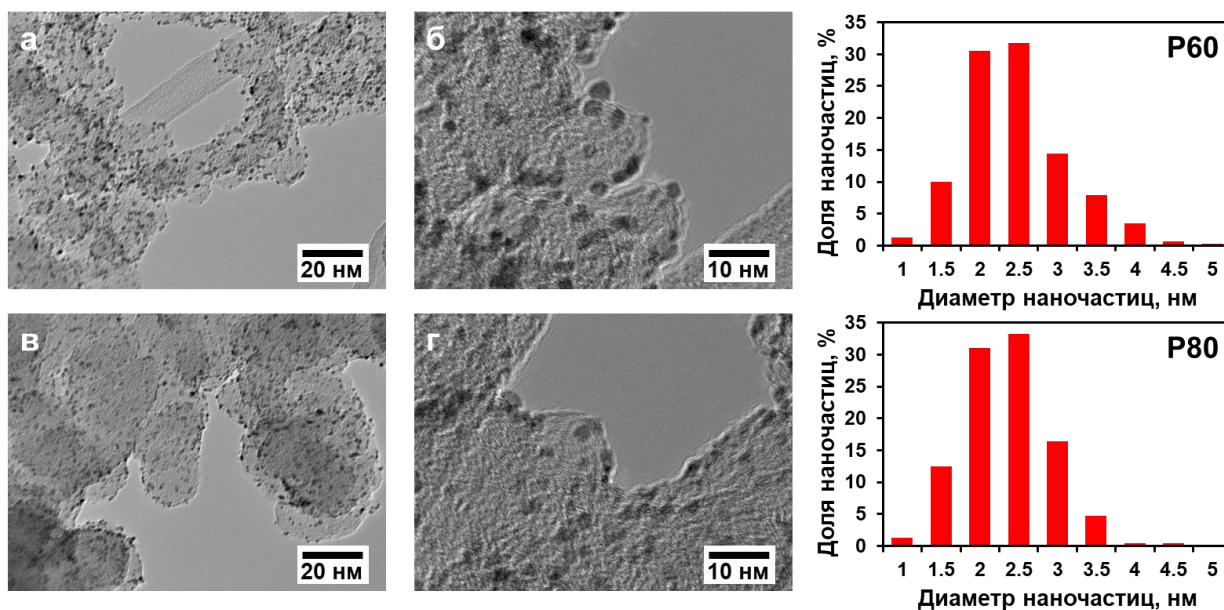


Рисунок 4.2 – ПЭМ-фотографии Pt/C материалов P60 (а, б) и P80 (в, г) и гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих материалах

Площадь электрохимически активной поверхности катализаторов является дескриптором, характеризующим средний размер НЧ Pt и степень их агрегации. Наличие агломератов даже при малом среднем размере отдельных НЧ может значительно снизить значение ЭХАП. На рисунке 4.3а представлены циклические вольтамперограммы полученных платиноуглеродных образцов. Значения токов в водородной области (0.04–0.35 В (ОВЭ)) и ЭХАП незначительно увеличиваются в ряду $P60 < P70 \leq P80 \leq P90$, что коррелирует с уменьшением среднего размера кристаллитов платины (Таблица 4.1, Рисунок 4.3).

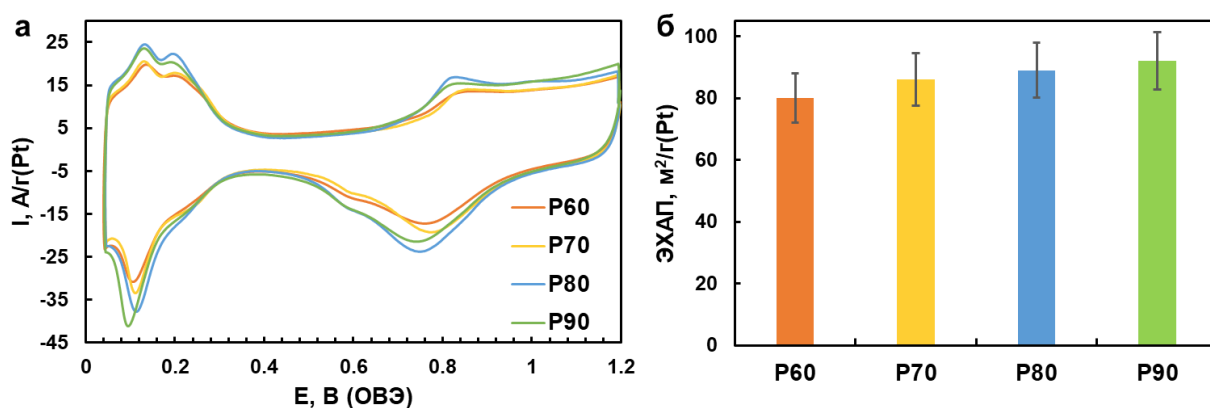


Рисунок 4.3 – (а) Циклические вольтамперограммы образцов синтезированных Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 HClO₄, насыщенный Ar. (б) Гистограмма значений ЭХАП для исследованных катализаторов

Обнаруженный эффект влияния температуры в жидкофазном формальдегидном синтезе в условиях гомогенной нуклеации позволяет выбрать оптимальную температуру, соответствующую диапазону 80–90°C, для получения электрокатализаторов с высокими значениями ЭХАП. При дальнейшем проведении синтезов Pt/C использовали температурный режим 80–90°C.

4.2 Влияние присутствия углеродного носителя в реакционной среде на характеристики наночастиц платины и свойства Pt/C катализаторов

Чтобы оценить возможное влияние гомогенной и гомогенно-гетерогенной нуклеации наночастиц платины на структурно-морфологические характеристики и электрохимическое поведение Pt/C были проведены синтезы Pt/C материалов жидкофазными способами, в которых углеродный носитель вносили в систему до начала и после завершения образования наночастиц платины.

Таким образом Pt/C образцы были получены при добавлении углерода в реакционную среду как после завершения синтеза (P80 и PA80), так и до его начала (P80C и PA80C). Материалы P80 и P80C получены с использованием в

качестве восстановителя формальдегида, а РА80 и РА80С – муравьиной кислоты. Массовая доля платины в полученных образцах, определенная методом термогравиметрии, составляла от 17 до 20% (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Структурно-морфологические и электрохимические характеристики полученных Pt/C материалов

Образец	$D_{кр}$, нм	$D_{нч}$, нм	$\omega(Pt)$, %	ЭХАП, $м^2/г(Pt)$	ЭХАП _{геом} , $м^2/г(Pt)$	Степень агрегации, %
P80	1.4	2.3	17.0	89	122	30
P80C	1.4	2.4	18.0	101	117	13
РА80	3.1	3.7	20.0	27	76	64
РА80С	2.7	3.4	18.5	59	82	30

Для Pt/C электрокатализаторов, полученных муравьинокислотным методом (РА80 и РА80С), наиболее интенсивный пик отражения грани Pt 111 несколько уже, чем для материалов P80 и P80С, полученных формальдегидным способом (Рисунок 4.4). Такой результат свидетельствует о большем размере кристаллитов образцов серии РА, то есть о превалирующей роли природы восстановителя и рН реакционной среды. При муравьинокислотном синтезе в углеродной суспензии (образец РА80С) размер кристаллитов платины оказался примерно на 0.4 нм меньше по сравнению с образцом РА. При формальдегидном синтезе образцов серии Р, содержащих наночастицы очень маленького размера, средний размер кристаллитов практически не изменился (Таблица 4.2).

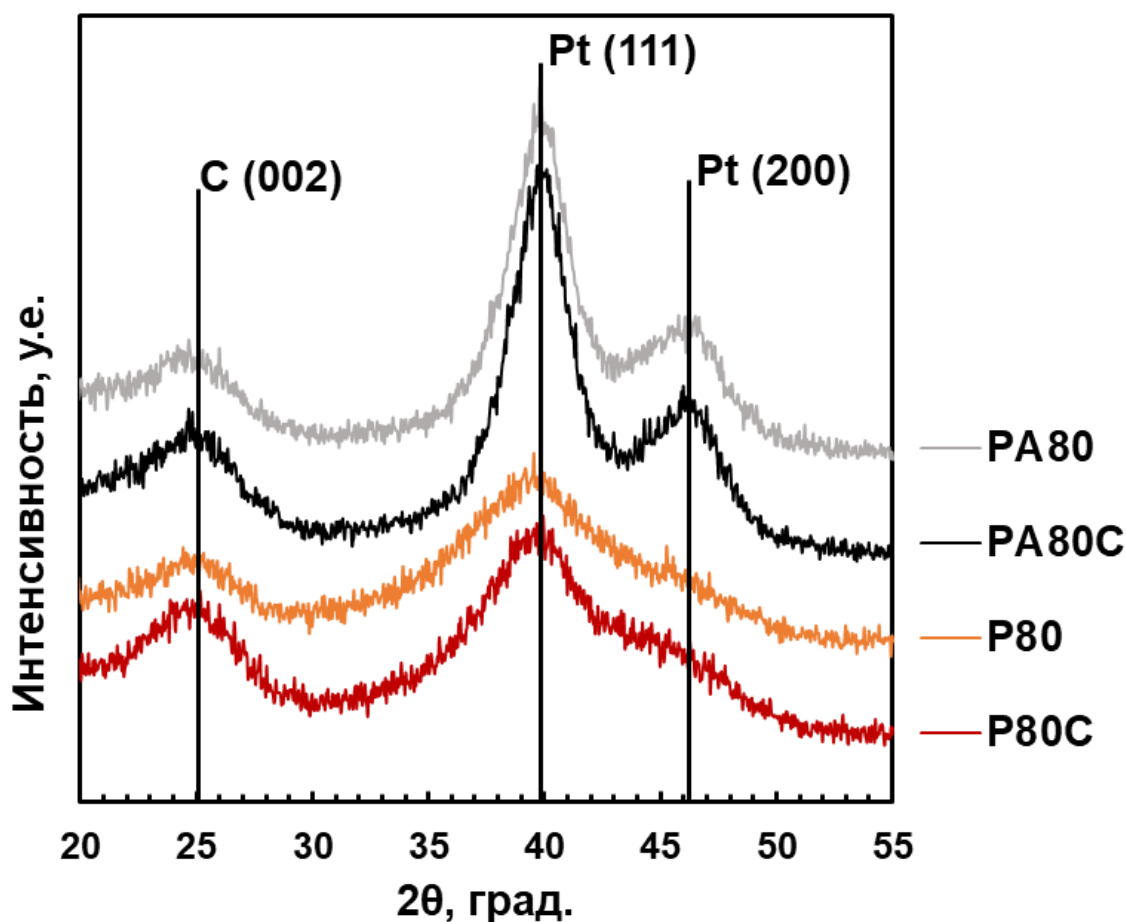


Рисунок 4.4 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов

Большой размер НЧ Pt в образцах PA80 и PA80C по сравнению с P80 и P80C материалами также подтверждается методом ПЭМ. Размерная дисперсия для них оказалась практически в 1.5 раза шире, а средний размер частиц – на 1–1.4 нм выше, чем у материалов, синтезированных формальдегидным способом (Рисунок 4.5). Отметим, что катализаторы, полученные формальдегидным способом синтеза, характеризуются меньшим средним размером НЧ платины по сравнению с коммерческим аналогом HiSPEC 3000 (Рисунок 3.2 глава 3 и Рисунок 4.5). Отсутствие изменений в размере НЧ образцов P80 и P80C косвенно свидетельствует о том, что в системах, содержащих формальдегид, не наблюдается существенного вклада гетерогенной нуклеации. В то же время присутствие углеродного носителя в исходной реакционной среде способствует быстрой сорбции образующихся НЧ платины, что препятствует формированию крупных агломератов [127].

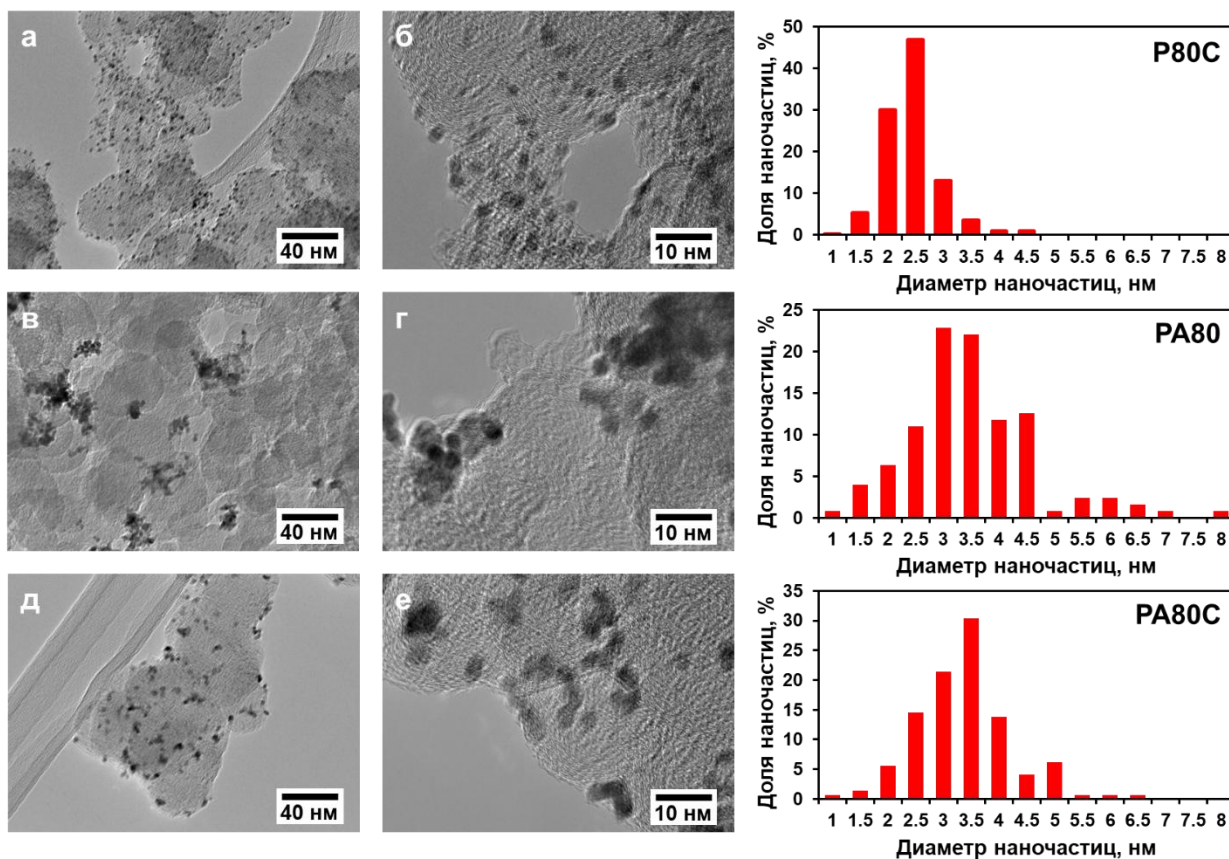


Рисунок 4.5 – ПЭМ-фотографии полученных Pt/C образцов и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах P80C (а, б), PA80 (в, г) и PA80C (д, е)

У образца PA80C, полученного методом муравьинокислотного синтеза в углеродной суспензии, размер НЧ Pt меньше, чем у PA80 (Таблица 4.2). Это может быть отражением вклада гетерогенной нуклеации в процесс фазообразования наночастиц платины. Известно, что в условиях гетерогенной нуклеации снижается энергия активации образования зародыша новой фазы [165]. Это обусловлено уменьшением затрат энергии на образование новых поверхностей раздела при формировании зародышей на уже имеющейся межфазной границе.

Дополнительно по ПЭМ фотографиям нами было проведено исследование равномерности распределения НЧ платины по поверхности носителя [42,166]. Для образцов, полученных с добавлением углеродного носителя в реакционную смесь до начала восстановления (гетерогенная

нуклеация), наблюдается более высокая доля одиночных НЧ по сравнению с образцами полученными при последующем осаждении НЧ из коллоидного раствора на углеродный носитель (Рисунок 4.6).

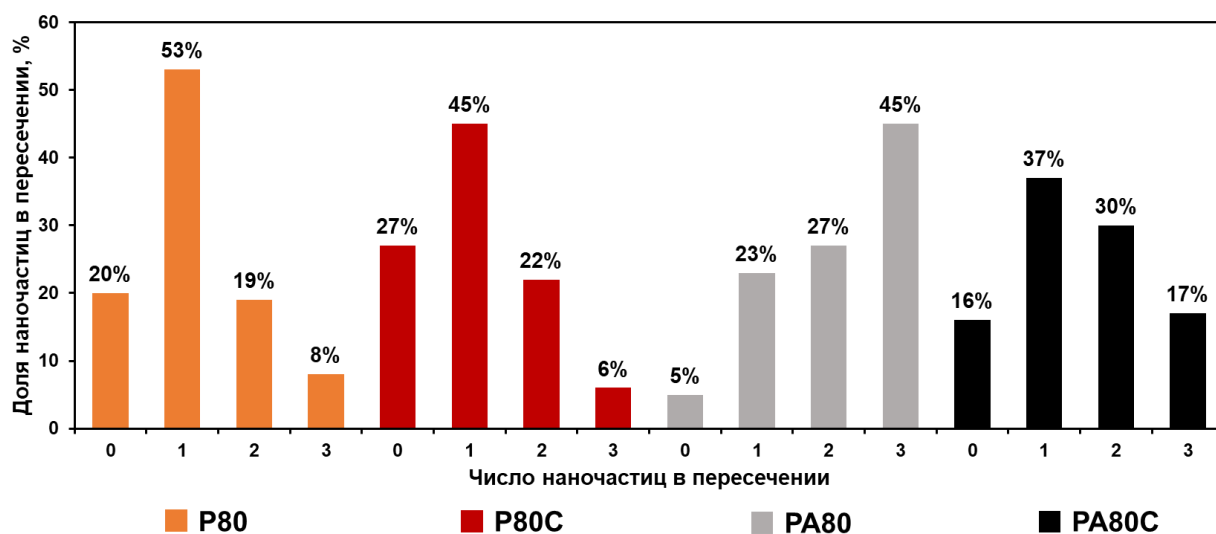


Рисунок 4.6 – Гистограммы распределения наночастиц по числу пересечений с их «соседями» для образцов P80, P80C, PA80, PA80C

На рисунке 4.7 представлены циклические вольтамперограммы Pt/C материалов, полученных муравьинокислотным и формальдегидным методами. Проведение синтеза в углеродной суспензии с использованием обоих методов привело к получению образцов, характеризующихся более высокими значениями ЭХАП по сравнению с аналогами, при получении которых углеродный носитель добавляли в реакционную среду после завершения реакции (Таблица 4.2, Рисунок 4.7). При этом степень агрегации частиц (Таблица 4.2), рассчитанная по соотношению значений экспериментально определенной ЭХАП и геометрической площади поверхности платины [127,167], уменьшилась, когда синтез проводился в углеродной суспензии (Таблица 4.2).

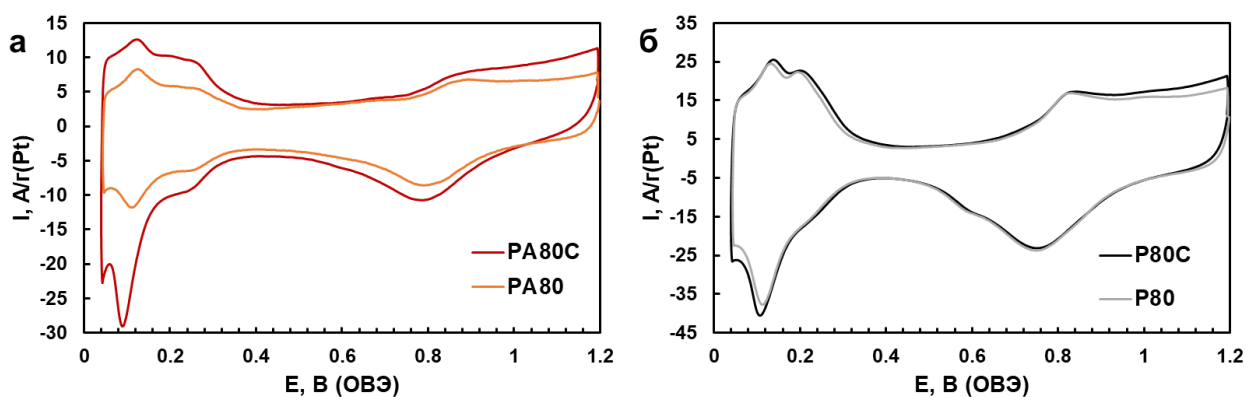


Рисунок 4.7 – Циклические вольтамперограммы синтезированных Pt/C образцов PA80 и PA80C (а), P80 и P80C (б). Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 HClO₄, насыщенный Ar

Полученные результаты, свидетельствующие о снижении агрегации наночастиц платины при проведении жидкофазного синтеза в углеродных суспензиях, коррелируют с результатами работы [168], авторы которой использовали в качестве восстанавливающего агента лимонную кислоту.

Отметим, что формальдегидный и муравьинокислотные методы получения электрокатализаторов отличаются не только природой восстанавливающего агента, но и кислотностью среды в которой протекает процесс восстановления Pt(IV). При формальдегидном синтезе используется щелочная среда. В работах [135,141] отмечено, что присутствие OH⁻ ионов может затруднять процессы роста и агломерации наночастиц.

4.3 Влияние облучения реакционной среды и углеродного носителя ультрафиолетом в процессе жидкофазного синтеза на морфологию и электрохимическое поведение Pt/C катализаторов

Известно, что процессы нуклеации и роста наночастиц платины при жидкофазном синтезе могут быть чувствительны к облучению реакционной среды [129,140]. В нескольких работах исследователями была продемонстрирована возможность получения наночастиц металлов и их оксидов с узкой размерной дисперсией [139,140] под влиянием излучения

различной длины волны и мощности. Воздействие УФ-излучения может оказывать влияние на процессы нуклеации/роста НЧ платины в жидкой фазе, приводя к изменению среднего размера и дисперсии размерного распределения НЧ. По данным работы Харада М. [139] облучение реакционной среды ультрафиолетом в процессе синтеза позволило получить коллоид наночастиц платины размером около 1.8 нм. При этом восстановление металла происходило в присутствии фотоактиваторов (бензоина, бензофенона и ацетофенона), радикалы которых способствовали восстановлению. В работах [169,170] исследована возможность восстановления ионов платины этиленгликолем при дневном свете, а для ускорения этого процесса предложено использование более специфического излучения – ультрафиолета. В работах [126,141] показано, что УФ-облучение может быть использовано вместо традиционного нагрева, инициируя процесс восстановления, подобно микроволновым методам синтеза. При этом температура реакционной смеси возрастала от 18 до 50°C [141]. Методами синтеза с использованием УФ-облучения авторы чаще всего получают коллоиды Pt, а не готовые Pt/C катализаторы [141].

Возможности применения ультрафиолетового облучения также были продемонстрированы при синтезе наночастиц Pt на носителе TiO₂ [171]. Исследователи использовали оксид титана (IV) в качестве фотокатализатора для фотовосстановления Pt(IV). При облучении ультрафиолетом на поверхности TiO₂ из адсорбированной воды образуются гидроксил радикалы (•OH), ускоряющие процесс окисления метанола, а высвободившиеся электроны расходуются на восстановление ионов платины. Полученные Pt/TiO₂ материалы характеризовались размерной дисперсией НЧ от 2 до 6 нм и ЭХАП около 75 м²/г.

К сожалению, исследования, посвященные влиянию УФ-излучения на кинетику формирования/роста НЧ платины, состав и структуру получаемых Pt/C материалов не носят систематического характера. Обнаруживая сам факт влияния, полученные в них результаты не позволяли дать рекомендации по

использованию УФ-излучения для управления структурой Pt/C катализаторов при ЖФ синтезе. Между тем перспектива использования слабых энергетических воздействий для управления процессом и результатом фазообразования в платиносодержащих средах представляет, на наш взгляд, большой практический интерес.

Для получения Pt/C материалов с существенно различающимся размером НЧ платины нами были выбраны известные способы синтеза, использующие в качестве восстановителя формальдегид, молочную и муравьиную кислоты [122,172]. Для каждого из них было изучено влияние ультрафиолетового излучения как на закономерности процессов нуклеации/роста НЧ, так и на структурно-морфологические характеристики Pt/C материалов.

4.3.1 Влияние ультрафиолетового облучения реакционной среды в процессе синтеза Pt/C на процессы нуклеации/роста НЧ и на структурно-морфологические характеристики финальных Pt/C материалов

Первоначально синтез НЧ платины проводили в растворах, не содержащих углерода. Это позволило наблюдать за характерным изменением окраски реакционной среды [121,173], связанным с превращением Pt(IV) (светло-желтый раствор) в Pt(0) и последующим образованием темного непрозрачного коллоидного раствора НЧ платины. По завершении превращения прекурсора в НЧ платины в раствор добавляли рассчитанное количество углеродной сажи, на поверхности и в порах которой сорбировались образовавшиеся НЧ. Массовая доля платины в полученных таким образом Pt/C материалах составила около 20% (Таблица 4.3), что соответствует расчету, проведенному по загрузке $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и углерода.

На рисунке 4.8 приведены рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов, полученных формальдегидным и муравьинокислотным методами синтеза. Независимо от способа и условий (при действии УФ облучения или без него) синтеза, на рентгенограммах Pt/C материалов присутствуют

отражения при значениях 2θ около 39.9 и 46 градусов, характерные для фазы платины.

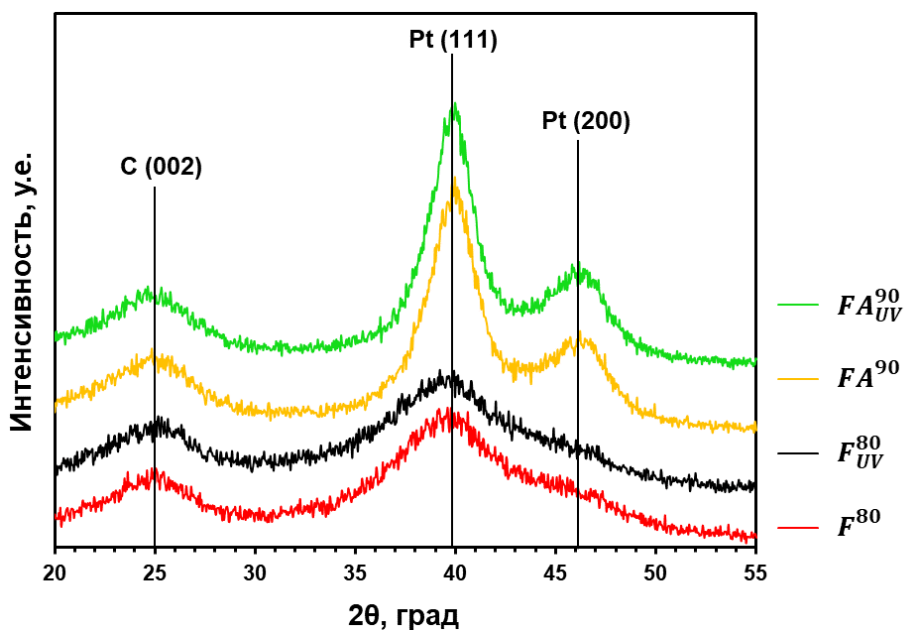


Рисунок 4.8 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов, полученных муравьинокислотным и формальдегидным способами синтеза при облучении ультрафиолетом (нижний индекс UV в названии) и без него

Уширение отражений, обусловленное малым размером кристаллитов платины, как и ожидалось, наиболее выражено для образцов, полученных формальдегидным методом синтеза. В таблице 4.3 представлены состав и средний размер кристаллитов Pt в соответствующих Pt/C образцах.

Таблица 4.3 – Параметры, характеризующие продолжительность стадии образования/роста НЧ платины, состав и структуру Pt/C катализаторов

Образец	$D_{кр}$, нм	ω (Pt), %	Продолжительность индукционного периода, мин	Продолжительность стадии нуклеации/роста НЧ, мин
F^{80}	1.4	19.7 ± 0.6	12.7 ± 1	5.5 ± 1
F_{UV}^{80}	1.3	19.4 ± 0.6	12.0 ± 1	5.0 ± 1
FA^{90}	3.3	17.6 ± 0.5	14.5 ± 1	2.2 ± 1
FA_{UV}^{90}	3.6	18.2 ± 0.6	13.3 ± 1	2.0 ± 1

Независимо от способа синтеза, процесс последовательного восстановления Pt(IV) до Pt(0) и формирования коллоидного раствора НЧ платины сопровождается характерными изменениями окраски и прозрачности растворов. Некоторое время раствор остается прозрачным, изменяя цвет от светло-желтого (присутствие анионов $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{2-}$) до коричневого, затем прозрачность раствора снижается и в итоге он приобретает стабильную черную окраску (Рисунок 4.9).

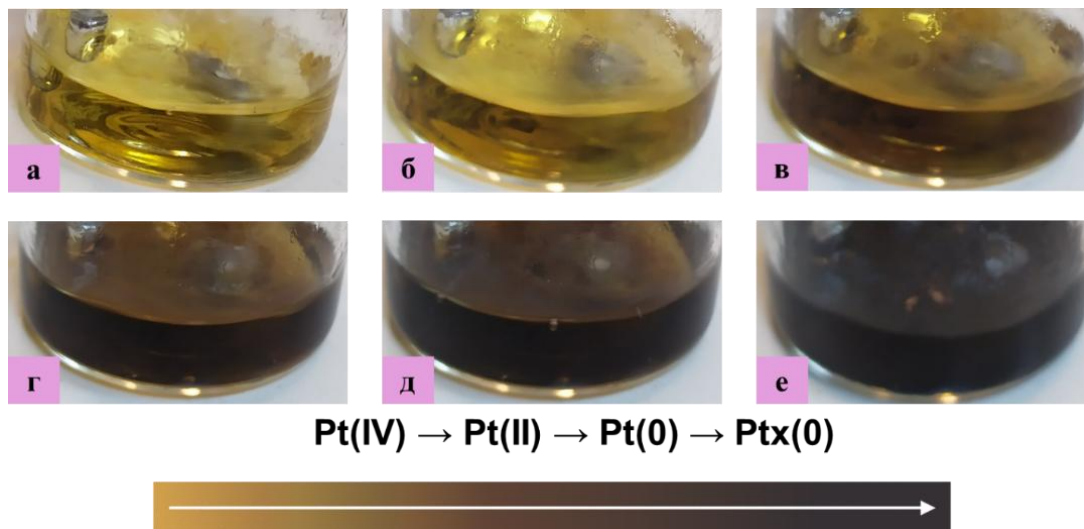


Рисунок 4.9 – Изменение окраски реакционной среды в процессе муравьинокислотного синтеза при 90°C в отсутствии углеродного носителя. При достижении 90°C (а), через 30 с (б), 50 с (в), 60 с (г), 90 с (д) и 120 с (е) от достижения температуры. И графическое отображение зависимости изменения цветовой компоненты относительно изменения состояния Pt

Считая, что периоды сохранения прозрачности раствора и её последующего снижения соответствуют индукционному периоду и процессу формирования-роста НЧ платины (смотрите «Экспериментальную часть»), мы определили продолжительность этих периодов для разных способов и условий синтеза (Таблица 4.3, Рисунок 4.10). Оказалось, что под действием УФ-облучения продолжительность индукционного периода уменьшается для муравьинокислотного способа синтеза. Для формальдегидного метода сокращение индукционного периода незначительно (в пределах погрешности).

При этом для каждого из методов продолжительность периода нуклеации/роста фазы платины практически не меняется (Таблица 4.3). Таким образом, облучение жидкой фазы ультрафиолетом в процессе химического восстановления Pt(IV) несколько сокращает индукционный период, предшествующий стадии нуклеации/роста наночастиц платины.

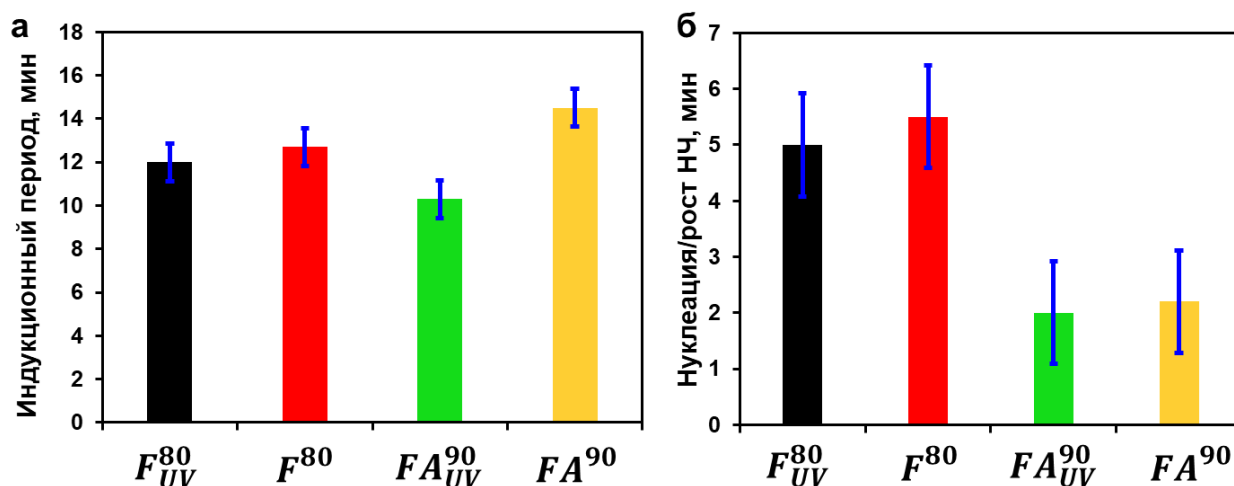


Рисунок 4.10 – Продолжительность индукционного периода реакции образования (а) и периода нуклеации/роста наночастиц платины (б) в стандартных условиях и под действием УФ-облучения

Для полученных таким образом Pt/C материалов были измерены значения площади электрохимически активной поверхности и активность в РВК. Различия циклических вольтамперограмм, а также величины рассчитанных по ним значений ЭХАП для каждой пары образцов без облучения и в условиях облучения УФ оказались невелики (Рисунок 4.11а, Таблица 4.4).

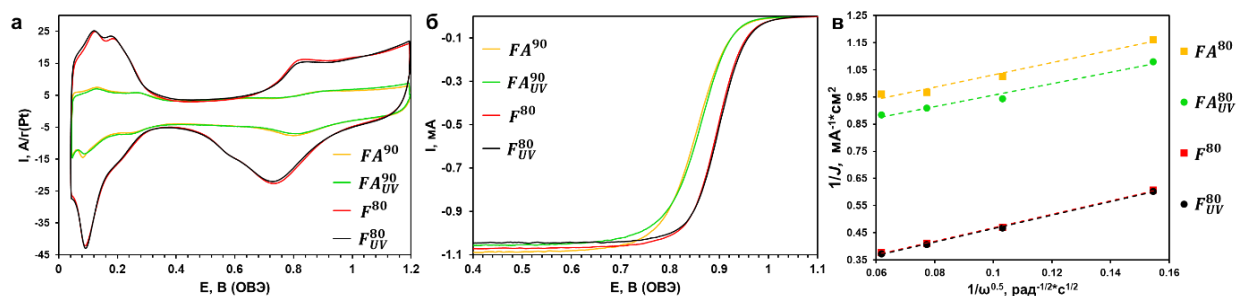


Рисунок 4.11 – (а) Циклические вольтамперограммы синтезированных Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 HClO₄,

насыщенный Ar. (б) Вольтамперограммы РВК с линейной разверткой потенциала. Скорость вращения дискового электрода 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М HClO₄. Атмосфера O₂. (в) Зависимость силы тока (J) от скорости вращения дискового электрода в координатах

Коутецкого–Левича при 0.9 В

Активность катализаторов в РВК была определена по результатам анализа прямолинейных отрезков в координатах Коутецкого–Левича, построенных на основании вольтамперограмм, измеренных при разных скоростях вращения электрода. Сравнение активности в РВК (Рисунок 4.11 б, в) также не показало существенной разницы между материалами, синтезированными без и под действием УФ. С учетом погрешности метода определения масс-активности для материалов F^{80} и F_{UV}^{80} близка и составляет около 179 А/г(Pt), а для FA^{90} и FA_{UV}^{90} – около 66 А/г(Pt) (Таблица 4.4).

Полученные нами результаты свидетельствуют об отсутствии существенного влияния УФ-облучения на нуклеацию/рост наночастиц платины при их синтезе в виде коллоидного раствора, то есть в отсутствие углеродного носителя. При осаждении уже сформировавшихся НЧ на углеродную подложку происходит коалесценция частиц, их распределение по поверхности оказывается менее равномерным, чем при синтезе в суспензиях, изначально содержащих диспергированные частицы углерода.

Таблица 4.4 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C материалов, полученных формальдегидным и муравьинокислотным синтезами без воздействия и под УФ-облучением реакционной среды

Образец	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В	Число $\bar{e}$	I _{кин} , мА	I _{масс} , А/г(Pt)
F^{80}	100	0.89	3.7	0.85	176
F_{UV}^{80}	102	0.89	3.7	0.87	181
FA^{90}	25	0.86	4.0	0.24	64
FA_{UV}^{90}	23	0.86	4.0	0.26	68

Вышеописанные закономерности связаны с процессом нуклеации/роста НЧ платины, реализующимся в гомогенной среде, первоначально не содержащей частиц твердой фазы. При получении реальных катализаторов в среде, как правило, изначально находится дисперсный углеродный носитель. Полученные нами ранее результаты и литературные данные свидетельствуют о том, что частицы носителя могут оказывать заметное влияние на кинетику/механизм процессов, происходящих во время жидкофазного синтеза платиновых катализаторов [121]. При синтезе в углеродных суспензиях нуклеация новой фазы может происходить не только по гомогенному, но и по гетерогенному механизму. Для реализации последнего большое значение могут иметь природа и количество активных центров, находящихся на поверхности углерода. Состояние поверхности углерода также может влиять и на процессы сорбции наночастиц, сформировавшихся в растворе. Принимая это во внимание, мы осуществили эксперимент, в котором УН вносили в реакционную среду изначально, а синтез материалов F и F_{UV} останавливали через 5, 15 и 30 минут после его начала, точнее – при отсчете времени с момента достижения температуры реакционной среды 80°C. Методом гравиметрии определяли массовую долю Pt и по рентгеновским дифрактограммам – средний размер кристаллитов в полученных Pt/C материалах (Таблица 4.5).

Кроме того, через 5, 15 и 30 минут после начала синтеза из реакционной среды, содержащей углеродный носитель, отбирали аликвоты реакционной смеси, которые наносили на медные сеточки и исследовали методом ПЭМ. В ходе исследования оценивали такие параметры, как наличие/отсутствие наночастиц платины, средний размер наночастиц ($D_{нч}$), дисперсии их размерного и пространственного (по поверхности углеродного носителя) распределения.

Для образцов, извлеченных из реакционной среды через 5 минут после начала синтеза, характерна низкая массовая доля платины. К этому времени только часть прекурсора успела восстановиться до Pt(0) и/или образовавшиеся

наночастицы платины ещё не осели на углеродный носитель (Таблица 4.5). Массовая доля платины в материале F_{UV}–5 (через 5 мин) оказалась выше, чем в образце F–5 (Таблица 4.5), что может быть связано с увеличением доли активных/сорбционных центров на поверхности УН и/или раньше наступившей стадией нуклеации/роста НЧ (сокращением индукционного периода), обусловленных УФ-облучением.

Таблица 4.5 – Массовая доля платины, средние размеры кристаллитов и наночастиц для каждого Pt/C материала на разных этапах синтеза

Образец	Спустя 5 мин			Спустя 15 мин			Спустя 30 мин		
	$\omega(\text{Pt})$, %	D _{кр} , нм	D _{нч} , нм	$\omega(\text{Pt})$, %	D _{кр} , нм	D _{нч} , нм	$\omega(\text{Pt})$, %	D _{кр} , нм	D _{нч} , нм
F	6.0	2.3	2.4	14.9	1.6	2.0	19.0	1.4	2.2
F _{UV}	10.0	1.8	1.7	17.0	1.5	1.8	18.9	1.2	1.9

Для образцов Pt/C материалов, полученных через 15 и 30 минут после начала синтеза, характерно постепенное, от 15 к 30 минутам, увеличение массовой доли платины (Таблица 4.5). При синтезе без УФ-облучения увеличение массовой доли Pt в Pt/C происходит медленнее, чем в условиях облучения УФ (Таблица 4.5).

Отметим, что на некоторых ПЭМ-фотографиях случайных участков образца F–5 встречаются наночастицы размером 3–4 нм (Рисунок 4.12а, б), которые «искусственно» завышают средний размер НЧ (Таблица 4.5).

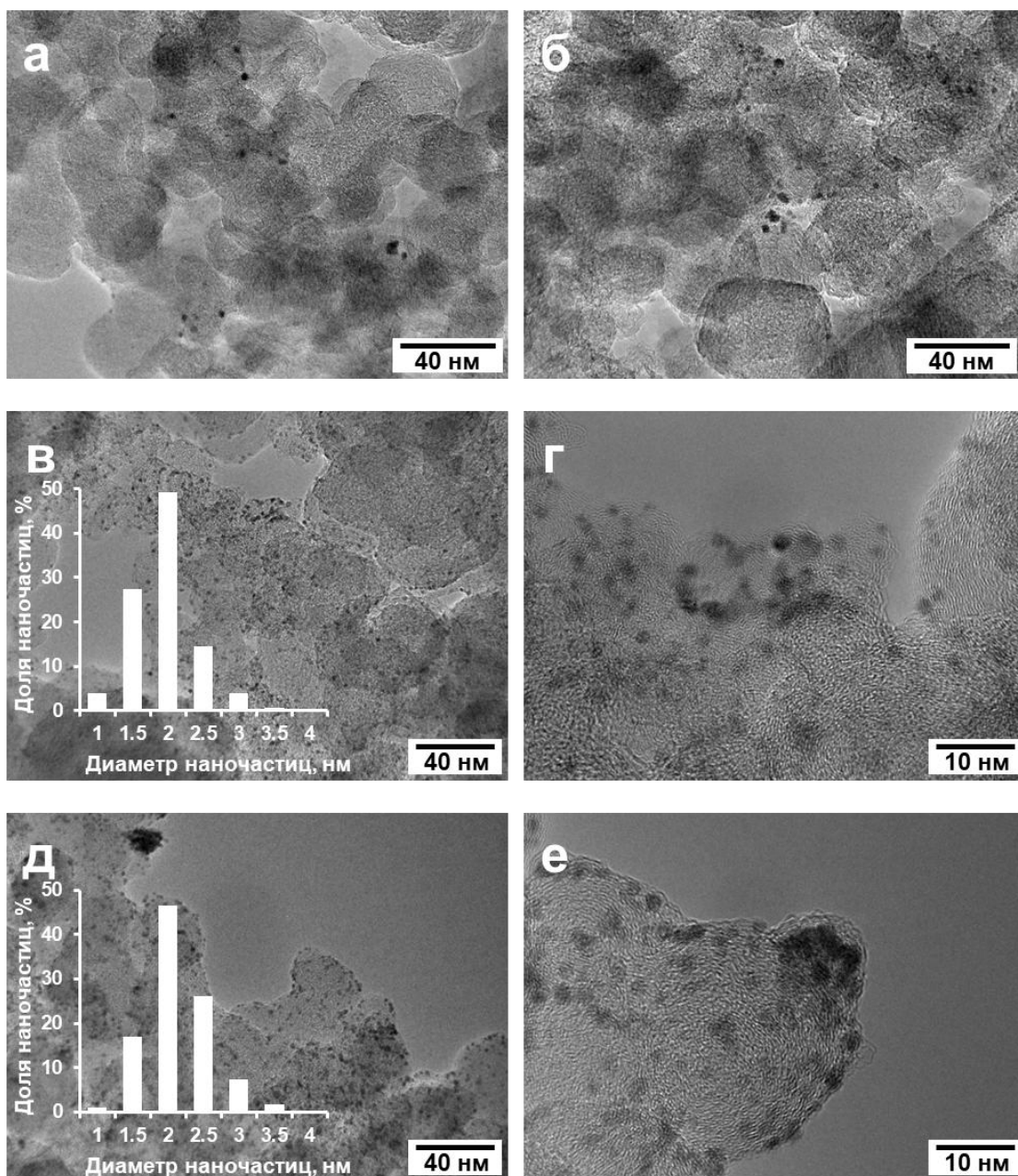


Рисунок 4.12 – ПЭМ-фотографии материала F в образцах, отобранных в процессе его синтеза через (а, б) 5 мин (F-5), (в, г) 15 мин (F-15) и (д, е) 30 мин (F-30). На фотографиях образцов, отобранных через 15 и 30 минут от начала синтеза, представлены гистограммы размерного распределения наночастиц

На ПЭМ-фотографиях образца F_{UV-5} наблюдается небольшое число наночастиц среднего размера 1–2 нм, соответственно (Рисунок 4.13а, б).

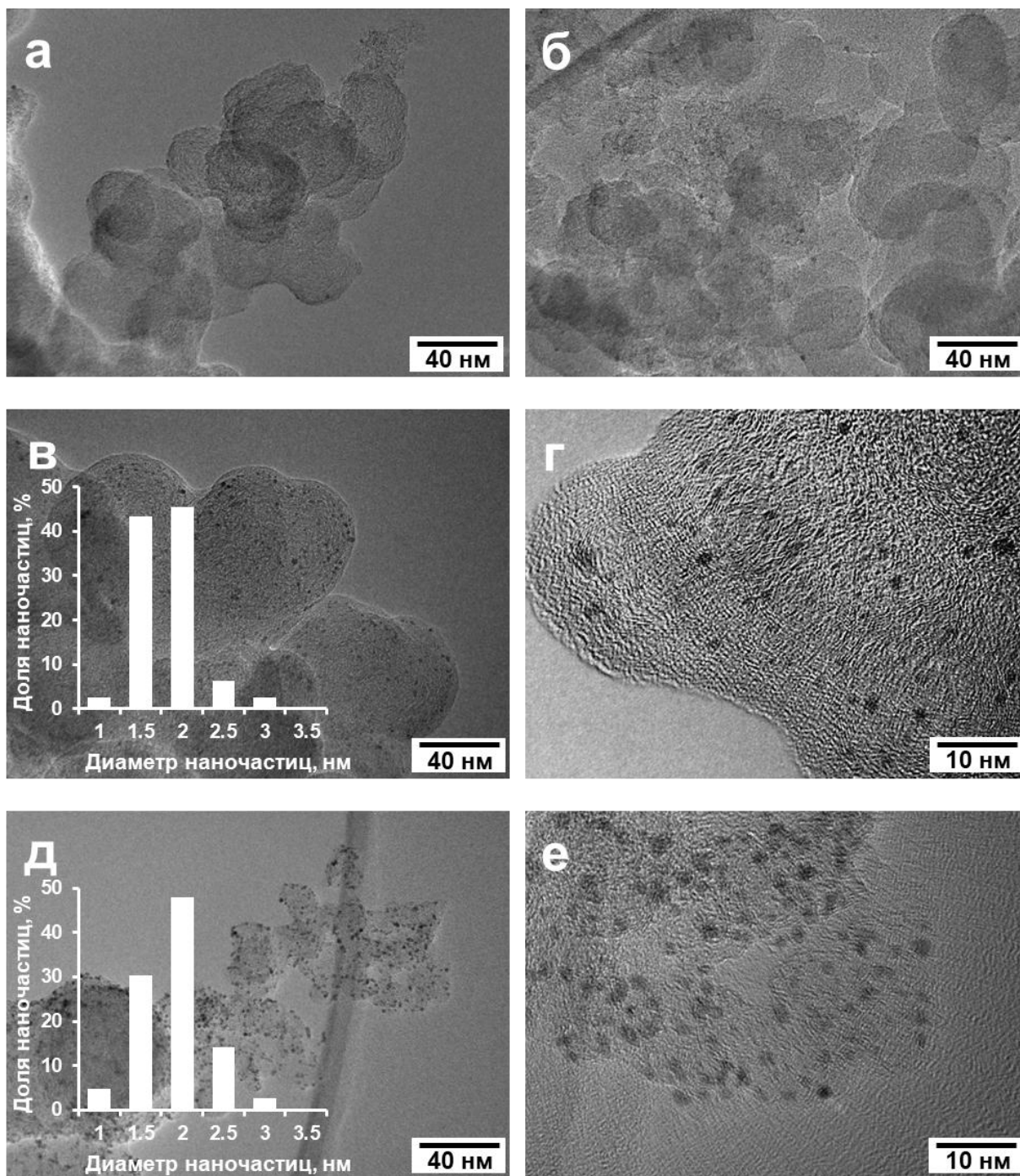


Рисунок 4.13 – ПЭМ-фотографии материала F_{UV} в образцах, отобранных в процессе его синтеза через (а, б) 5 (F_{UV-5}), (в, г) 15 мин (F_{UV-15}) и (д, е) 30 мин (F_{UV-30}). На фотографиях образцов, отобранных через 15 и 30 минут от начала синтеза, представлены гистограммы размерного распределения наночастиц

Микроструктура образцов, извлеченных из реакционной среды через 15 и 30 минут, зависит от условий их синтеза. Для $F-15$ и $F-30$ характерно

наличие наночастиц размером 1–3 нм и агломератов размером 7–10 нм. Количество и тех, и других увеличивается при переходе от F–15 к F–30 (4.12в-е). Для образцов F_{UV}–15 и F_{UV}–30 характерно более равномерное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя, отсутствие агломератов (Рисунок 4.13в-е). При этом при переходе от F–5 к F–15 наблюдается снижение среднего размера наночастиц (Таблица 4.5). Это связано с осаждением некоторого количества крупных наночастиц в первый момент формальдегидного синтеза (Рисунок 4.12а, б, Таблица 4.5).

На основании проведенного ПЭМ-исследования можно сделать вывод о важных особенностях процессов образования наночастиц в условиях стандартного формальдегидного синтеза и под действием УФ-облучения. Возможно, высокая равномерность распределения наночастиц платины в Pt/C материалах, полученных формальдегидным способом в условиях УФ-облучения, обусловлена формированием дополнительных активных центров сорбции/нуклеации наночастиц платины на поверхности частиц углеродного носителя. Для материалов, полученных на каждом этапе синтеза в условиях УФ-облучения, характерно более равномерное распределение наночастиц на поверхности носителя.

Поглощающая способность углеродной сажи по отношению к квантам УФ-излучения может быть весьма высока. Результатом поглощения энергии может быть активация имеющихся или образование новых активных центров на поверхности частиц носителя. Мы полагаем, что такие центры становятся местами сорбции НЧ платины или центрами их нуклеации/роста в случае гетерогенного механизма фазообразования. Увеличение числа центров нуклеации/роста и сорбции НЧ платины должно вести к снижению среднего размера НЧ и повышению равномерности их распределения по поверхности углеродного носителя. Чтобы подтвердить данную гипотезу, методом муравьинокислотного синтеза при 90°C были проведены синтезы Pt/C образцов без дополнительного облучения (FA) и с предварительным облучением ультрафиолетом водной углеродной суспензии (FA_{UV} облучение С до

синтеза), в которую спустя 1 час облучения добавляли необходимые количества HCOOH для достижения 0.1 М концентрации, 10 мл этиленгликоля и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для получения в результате синтеза Pt/C материала с 20% загрузкой Pt. Интервал между окончанием облучения углерода и началом синтеза составлял 15 мин, в процессе облучения температура углеродной суспензии была не выше 25°C.

Материалы, получаемые муравьинокислотным методом синтеза, характеризуются большим размером НЧ и меньшими значениями ЭХАП (материал PA80C, глава 4.2, материалы FA^{90} и FA_{UV}^{90}) по сравнению с Pt/C, синтезированными формальдегидным методом. Поэтому изменения в размере НЧ и значениях ЭХАП, обусловленные действием УФ, легче зафиксировать именно для муравьинокислотного синтеза.

Рентгеновские дифрактограммы полученных Pt/C образцов приведены на рисунке 4.14а. Расчет, проведенный по уравнению Шеррера, показал, что средний размер кристаллитов платины в случае облучения углеродной суспензии до начала синтеза – около 3.4 нм (образец FA_{UV} облучение С до синтеза), а без дополнительного облучения – около 3.5 нм (образец FA). Вид циклических вольтамперограмм данных материалов закономерно различается (Рисунок 4.14б).

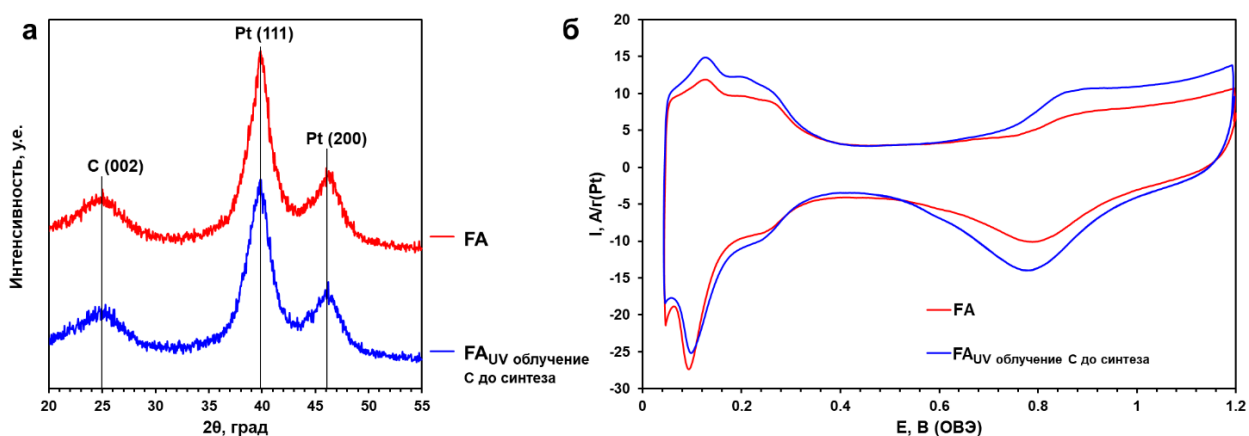


Рисунок 4.14 – (а) Рентгеновские дифрактограммы Pt/C материалов. (б) Циклические вольтамперограммы синтезированных Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1 HClO_4 , насыщенный Ag

На ЦВА материала FA_{UV} облучение C до синтеза наблюдаются большие токи в водородной и кислородной областях по сравнению с ЦВА материала FA. Значение ЭХАП, рассчитанные по количеству электричества затраченному на адсорбцию и десорбцию монослоя атомарного водорода, для образца, полученного с предварительным облучением углеродной суспензии УФ, составляет 61 м²/г(Pt), что на 16 м²/г(Pt) выше по сравнению с материалом FA (45 м²/г(Pt)).

Повышение значений ЭХАП при незначительном изменении среднего размера кристаллитов указывает на уменьшение коалесценции НЧ. По-видимому, облучение ультрафиолетовом углеродной суспензии до синтеза позволяет повысить долю центров сорбции НЧ металла, что приводит к их более равномерному распределению по поверхности носителя. Поэтому нами было продолжено влияние УФ облучения, но уже не до синтеза в суспензии, а непосредственно в ходе его реализации.

4.3.2 Изучение влияния УФ-облучения на процессы образования Pt/C материалов при различных методах синтеза

В предыдущем разделе 4.3.1 мы показали, что УФ-облучение углеродного носителя позволяет активировать на его поверхности дополнительные центры нуклеации/сорбции наночастиц платины. В настоящем разделе приводятся данные систематического исследования универсальности эффекта ультрафиолетового облучения реакционной среды при использовании различных восстанавливающих агентов. Важно было оценить электрохимическое поведение электрокатализаторов, полученных разными методами, и выявить наиболее перспективные для использования в ПОМТЭ. Отметим, что при получении материалов УФ-облучение реакционной среды велось постоянно в течение всего синтеза, но без дополнительных вмешательств в его процессе.

Для проверки универсальности позитивного воздействия УФ и выявления условий получения катализаторов с наибольшими значениями

ЭХАП и активностью в РВК Pt/C материалы получали в реакционной среде, изначально содержащей УН, с использованием и без использования УФ-облучения. В качестве восстанавливающих агентов были выбраны: муравьиная (FA и FA_{UV}) и молочная (LA и LA_{UV}) кислоты, формальдегид (F и F_{UV}).

Pt/C материалы, полученные разными методами синтеза, характеризуются массовой долей платины от 16 до 20%, что близко к расчетной – 20% Pt (Таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Размер кристаллитов, наночастиц и состав Pt/C катализаторов

Образец	$\omega(\text{Pt}), \%$	$D_{\text{кр}}, \text{нм}$	$D_{\text{нч}}, \text{нм}$
FA	16.0	3.4	3.3
FA _{UV}	18.9	2.2	2.6
LA	18.5	2.5	–
LA _{UV}	18.3	2.2	–
F	19.5	1.4	2.3
F _{UV}	20.0	1.3	2.0
HiSPEC 3000	20.0	2.5	2.7

Рентгеновские дифрактограммы некоторых Pt/C материалов, полученных при проведении синтеза в углеродных суспензиях приведены на рисунке 4.15. Расчет, проведенный по уравнению Шеррера, показал, что в случаях муравьинокислотного и молочнокислотного синтезов, проведенных при 90 °С в реакционной среде, изначально содержащей углеродный носитель, средний размер кристаллитов платины под действием ультрафиолета снижается от 3.4 и 2.5 нм, соответственно, до 2.2 нм. Таким образом, влияние ультрафиолетового излучения на структурно-морфологические характеристики Pt/C материалов усиливается при проведении синтеза в углеродной суспензии (Таблица 4.6). В то же время, в условиях формальдегидного синтеза, протекающего с образованием малоразмерных НЧ

платины, средний диаметр кристаллитов изменился в меньшей степени: от 1.4 нм до 1.3 нм.

Отметим, что в случае муравьинокислотного синтеза, когда УФ-облучению подвергался только углеродный носитель (Раздел 4.3.1 образец FA_{UV} облучение C до синтеза), средний размер кристаллитов практически не менялся по сравнению с аналогом, полученным без УФ-облучения. В условиях постоянного облучения реакционной среды в течение всего синтеза средний размер кристаллитов уменьшился до 2.2 нм (образец FA_{UV}, таблица 4.6), что свидетельствует о необходимости поддержания высокой концентрации или непрерывности образования новых центров сорбции/нуклеации.

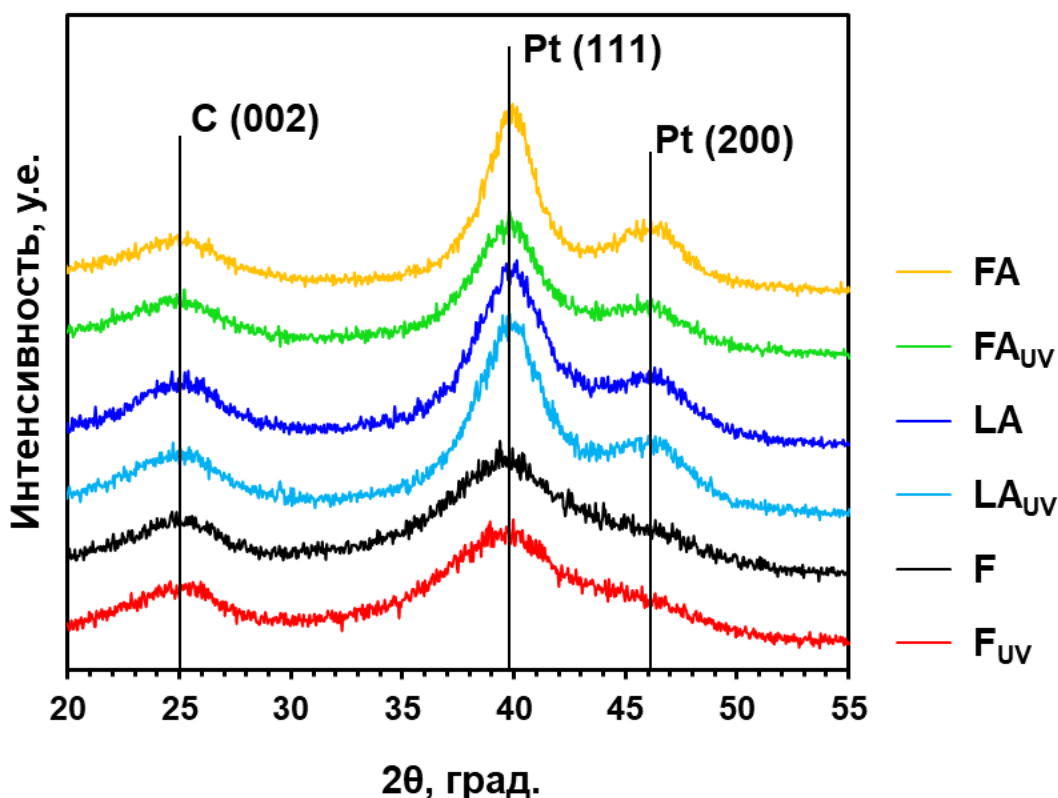


Рисунок 4.15 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C образцов, синтезированных в углеродных суспензиях

Выборочный контроль среднего размера наночастиц, проведенный методом просвечивающей электронной микроскопии для образцов FA, FA_{UV}, F и F_{UV} (Рисунок 4.16), подтвердил вывод о влиянии УФ-облучения на

структурно-морфологические характеристики Pt/C катализаторов (Таблица 4.6).

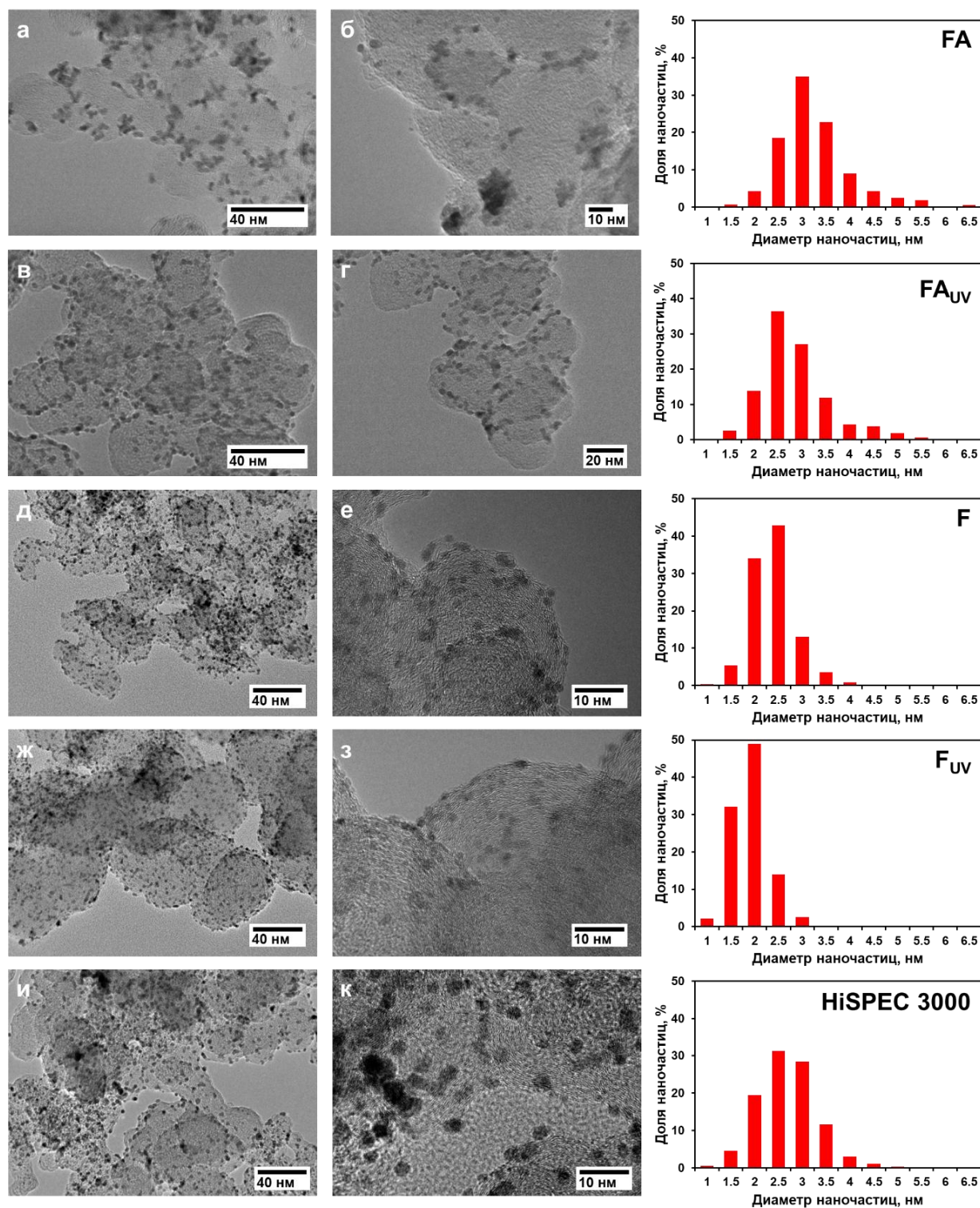


Рисунок 4.16 – ПЭМ-фотографии образцов Pt/C катализаторов и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах FA (а, б), FA_{UV} (в, г), F (д, е), F_{UV} (ж, з) и HiSPEC 3000 (и, к)

Для образцов FA_{UV} и F_{UV} характерно не только сужение дисперсии размерного распределения НЧ платины, но и упорядочение их пространственного распределения по сравнению с FA и F, соответственно (Рисунок 4.16). При этом на микрофотографиях образца FA заметно значительное количество агрегатов (Рисунок 4.16а, б), в то время как в образце FA_{UV} НЧ платины распределены более равномерно (Рисунок 4.16в, г). Оценка равномерности распределения НЧ платины по поверхности носителя по ПЭМ-фотографиям показала увеличение доли одиночных наночастиц Pt в образцах FA_{UV} и F_{UV} по сравнению с их аналогами, полученными без УФ-воздействия в процессе синтеза, – образцами FA и F, соответственно. Наименьшую долю НЧ, не имеющих пересечений с соседями, а именно 31 % и 34 %, соответственно, имеют материалы FA и F (Рисунок 4.17).

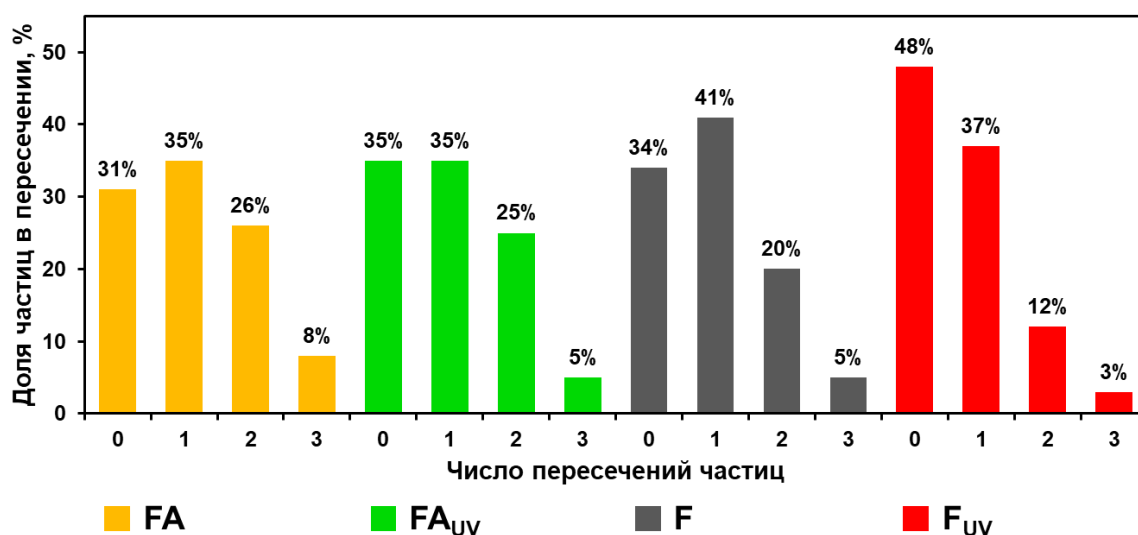


Рисунок 4.17 – Доли наночастиц, перекрывающиеся с 0, 1, 2 и 3мя «соседями» в синтезированных Pt/C материалах

Образцы FA_{UV} и F_{UV}, несмотря на меньший размер, а значит большее количество НЧ, характеризуются их более равномерным распределением по поверхности углеродного носителя. Они содержат 35 % и 48 % наночастиц, неперекрывающихся с соседом, соответственно (Рисунок 4.17). Это подтверждает гипотезу о том, что ультрафиолетовое облучение углеродной суспензии в ходе жидкофазного синтеза активирует на поверхности

микро/наночастиц углерода дополнительные центры сорбции/нуклеации НЧ платины, что способствует равномерному распределению наночастиц платины [133]. Результаты микроскопического исследования свидетельствует об увеличении равномерности распределения НЧ по поверхности носителя в материалах FA_{UV} и F_{UV} .

Важно отметить, что полученный электрокатализатор F_{UV} характеризуется меньшим средним размером НЧ платины, более узкой размерной дисперсией и более равномерным пространственным распределением частиц по сравнению с коммерческим аналогом HiSPEC 3000 (Рисунок 4.16 и, к).

Для катализаторов с близкой загрузкой Pt ЭХАП тем выше, чем меньше размер НЧ и чем равномернее их пространственное распределение [128]. Расчет значений ЭХАП по циклическим вольтамперограммам (Рисунок 4.18) Pt/C материалов, полученных в углеродных суспензиях по стандартным методикам и в условиях УФ-облучения, показал, что при всех способах синтеза облучение реакционной среды ультрафиолетом приводит к повышению значений ЭХАП (Таблица 4.7).

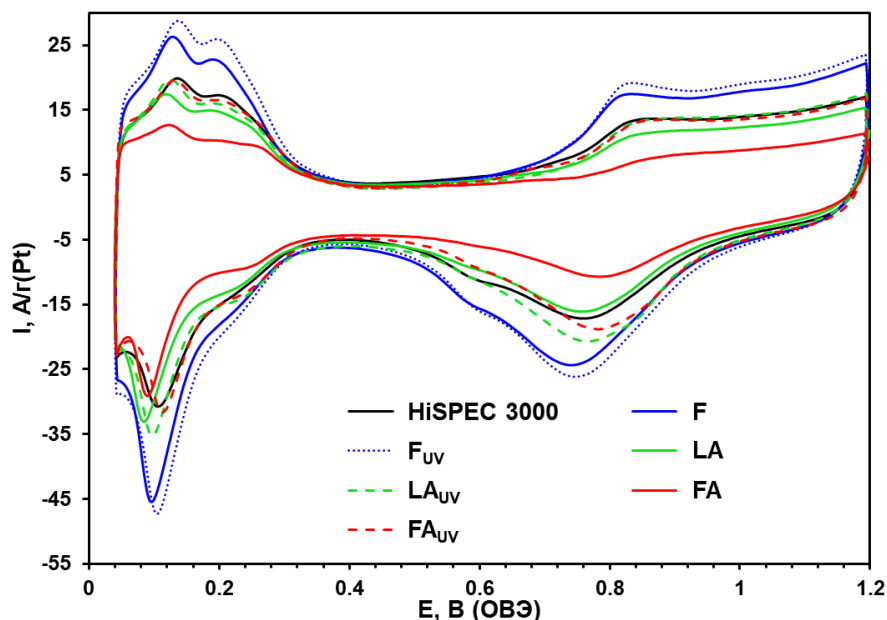


Рисунок 4.18 – Циклические вольтамперограммы Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1М раствор $HClO_4$, насыщенный Ar при атмосферном давлении

При этом наибольший позитивный эффект (рост ЭХАП на 80%) достигается в условиях муравьинокислотного синтеза, а наименьший (рост ЭХАП на 10%) – при формальдегидном синтезе, когда размер формируемых НЧ платины минимален.

Таблица 4.7 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C катализаторов. Параметры, характеризующие РВК, определены при потенциале 0.90 В

Образец	ЭХАП, м ² /г(Pt)	E _{1/2} , В (ОВЭ)	I _{кин} , мА	I _{масс} , А/г (Pt)
FA	45 ± 5	0.86	0.34	78
FA _{UV}	81 ± 8	0.89	0.80	185
LA	71 ± 7	0.89	0.79	163
LA _{UV}	83 ± 8	0.90	1.06	247
F	106 ± 11	0.90	1.39	274
F _{UV}	118 ± 12	0.91	1.45	326
HiSPEC 3000	82 ± 8	0.90	1.34	257

Значения ЭХАП для FA_{UV} и LA_{UV} образцов практически равны таковому у коммерческого катализатора HiSPEC 3000. Для образцов F и F_{UV} характерны наиболее высокие значения ЭХАП по сравнению со всеми исследованными материалами (Таблица 4.7).

Сравнительное изучение кинетики электровосстановления кислорода на различных катализаторах проводили с использованием вращающегося дискового электрода. На рисунке 4.19 представлены линейные вольтамперограммы при вращении ВДЭ со скоростью 1600 об/мин. Значения E_{1/2}, определенные на линейных вольтамперограммах, для материалов, полученных под дополнительным УФ-воздействием, больше по сравнению с аналогами, синтезированными без облучения (Рисунок 4.19а, Таблица 4.7). Это свидетельствует о большей каталитической активности в РВК Pt/C образцов, полученных под УФ-облучением по сравнению со стандартными аналогами. При этом E_{1/2} увеличивается в ряду FA < FA_{UV} = LA < LA_{UV} =

$\text{HiSPEC 3000} = F < F_{\text{UV}}$. Судя по наклону линейных зависимостей в координатах Коутецкого–Левича (Рисунок 4.19 б), на всех полученных материалах реакция протекает по 4х-электронному механизму (таблица 4.7).

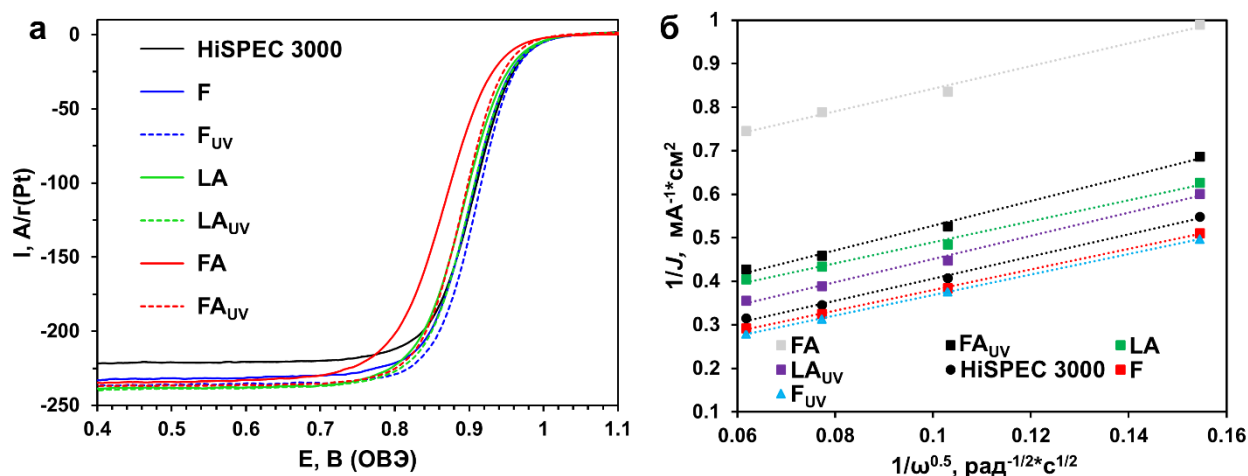


Рисунок 4.19 – (а) Потенциодинамические поляризационные кривые РВК.

Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. 0.1 М HClO_4 .

Атмосфера O_2 . (б) Зависимость силы тока от скорости вращения дискового электрода в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В

Значения кинетического тока в РВК, определенного по формуле Коутецкого–Левича при 0.9 В, увеличиваются в ряду $\text{FA} < \text{LA} \leq \text{FA}_{\text{UV}} < \text{LA}_{\text{UV}} < \text{HiSPEC 3000} < \text{F} < \text{F}_{\text{UV}}$ (таблица 4.7). При этом масс-активность растет в ряду $\text{FA} < \text{LA} < \text{FA}_{\text{UV}} < \text{LA}_{\text{UV}} \leq \text{HiSPEC 3000} < \text{F} < \text{F}_{\text{UV}}$ (таблица 4.7), что хорошо коррелирует с ростом ЭХАП (Рисунок 4.19а, б). Интересно, что масс-активность коммерческого катализатора HiSPEC 3000 выше, чем у синтезированного FA_{UV} , несмотря на близкие средний размер НЧ Pt и ЭХАП (Таблицы 4.6, 4.7). По-видимому, это связано с различием долей поверхности, принадлежащей разным граням наночастиц платины в соответствующих катализаторах [41].

В целом, влияние УФ-облучения на структурно-морфологические характеристики катализаторов, синтезированных в углеродных суспензиях, позитивно и приводит и к увеличению масс-активности соответствующих материалов в РВК. Такое влияние в наибольшей степени проявляется при

формировании НЧ относительно большого размера в условиях муравьинокислотного синтеза и снижается по мере уменьшения размера наночастиц (муравьинокислотный → молочнокислотный → формальдегидный способы синтеза)

Формальдегидный синтез катализаторов с использованием УФ-облучения реакционной смеси мы масштабировали для получения 1 грамма 20% масс. Pt катализатора за один производственный цикл. Синтезированный в граммовых количествах Pt/C катализатор продемонстрировал значения ЭХАП и масс-активности всего лишь на 3–4% меньше, чем образец F_{UV} . Такой результат подтверждает возможности успешного масштабирования оптимизированной технологии синтеза.

5 УСТОЙЧИВОСТЬ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ К ДЕГРАДАЦИИ В АКТУАЛЬНЫХ ПРОТОКОЛАХ СТРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЯ

5.1 Исследование деградации Pt/C электрокатализаторов в трехэлектродной ячейке

Известно, что катализаторы с наиболее высокой каталитической активностью зачастую оказываются наименее устойчивыми к деградации [36,37], поэтому получение материалов с оптимальным сочетанием каталитической активности и стабильности является актуальной задачей. При этом создание катализаторов с высокой устойчивостью к деградации требует использования адекватных методов ее оценки. Проведение ресурсных испытаний в мембранно-электродном блоке является длительным, трудозатратным процессом. Поэтому для экспресс-оценки устойчивости катализаторов к деградации в лабораторных условиях применяются различные протоколы ускоренного стресс-тестирования (УСТ) на вращающемся дисковом электроде в трехэлектродной ячейке. В качестве основных электрохимических характеристик, изменение которых отражает деградацию, в таких тестах часто рассматривают площадь электрохимически активной поверхности платины и реже каталитическую активность материалов в РВК, измеренные до и после УСТ. Важно понять, позволяют ли разные протоколы ускоренного стресс-тестирования катализатора выявить значимые особенности его электрохимического поведения в разных условиях или же результаты всех стресс-тестов коррелируют между собой, а, следовательно, для оценки стабильности катализатора может быть использован любой протокол?

5.1.1 Изменение структурно-морфологических характеристик Pt/C катализаторов после стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке

Полученные Pt/C электрокатализаторы F и F_{UV}, характеризующиеся наибольшими значениями ЭХАП и активности в РВК среди синтезированных

материалов (раздел 4.3.2), и коммерческий аналог HiSPEC 3000 были подвергнуты ускоренному стресс-тестированию в различных протоколах (раздел 2.4.5).

На рисунке 5.1 представлены ПЭМ-фотографии Pt/C материалов после различных УСТ. На фотографиях всех материалов, подвергшихся стресс-тестированию, наблюдается появление большого числа агломератов. Сравнение гистограмм размерного распределения наночастиц в катализаторах до и после УСТ указывает на уширение размерной дисперсии после стресс-тестирования.

После УСТ $C_{1.0}^{Ar}$ средний размер НЧ увеличился для всех образцов примерно на 1.3 ± 0.2 нм по сравнению с исходным значением. Важно заметить, что после стресс-тестирования в материале F_{UV} сохраняется более 50% частиц размером менее 3.5 нм, в то время как в образцах F и HiSPEC 3000 – менее 30%. При этом на гистограммах размерного распределения наночастиц материалов F и HiSPEC 3000 значительно увеличился «хвост» в сторону больших размеров (Рисунок 5.1 в, и), что может быть следствием процессов агломерации наночастиц и переосаждения платины [174]. При этом образец F_{UV} сохранил более узкое размерное распределение НЧ по сравнению с F и HiSPEC 3000 после завершения стресс-теста (Рисунок 5.1 е).

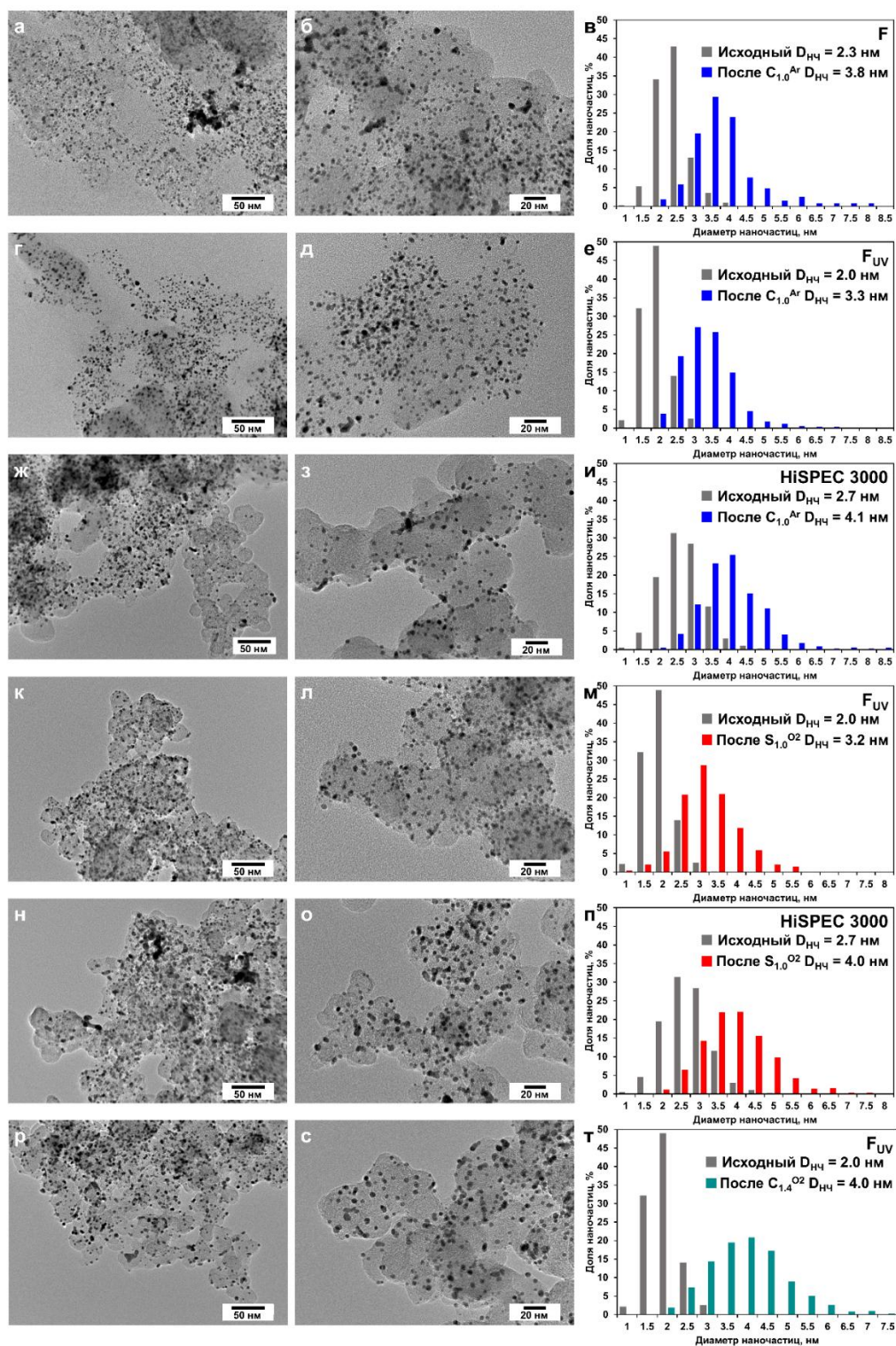


Рисунок 5.1 – Фотографии ПЭМ Pt/C образцов F (а, б), F_{UV} (в, г, к, л, р, с) и HiSPEC 3000 (ж, з, н, о) после различных протоколов ускоренных стресс-тестирований. Гистограммы размерного распределения наночастиц в материалах F (в), F_{UV} (е) и HiSPEC 3000 (и) после стресс-тестирования $C_{1.0}^{Ar}$, F_{UV} (м) и HiSPEC 3000 (п) после стресс-тестирования $S_{1.0}^{O_2}$, F_{UV} (т) после стресс-тестирования $C_{1.4}^{O_2}$. На гистограммах серым цветом обозначены

размерные распределения для исходных образцов, синим цветом – $C_{1.0}^{Ar}$,
красным цветом – $S_{1.0}^{O_2}$ и бирюзовым цветом – $C_{1.4}^{O_2}$

Оценка количества взаимных перекрытий наночастиц платины, закрепленных на поверхности углеродного носителя, до и после стресс-тестирования, представлена на рисунке 5.2.

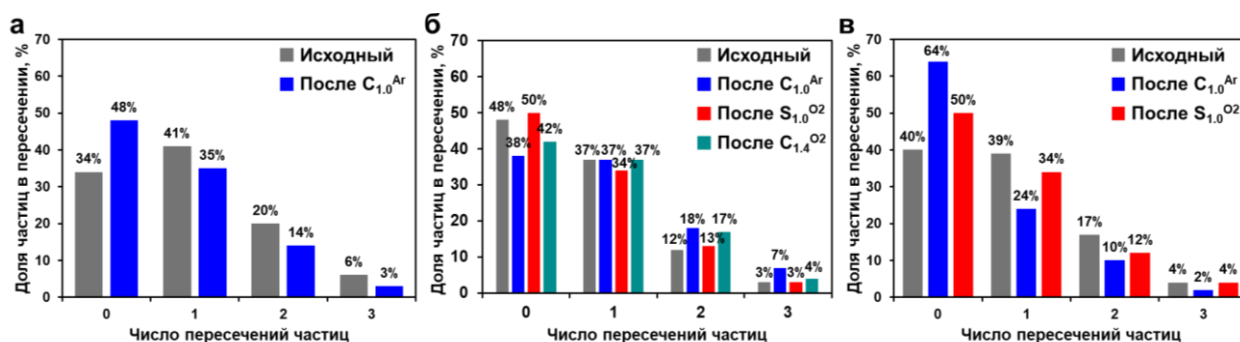


Рисунок 5.2 – Доли пересечений наночастиц с 0, 1, 2 и 3мя «соседями» для образцов F (а), F_{UV} (б) и HiSPEC 3000 (в) до и после УСТ. Доля пересечений наночастиц до (серый цвет), после $C_{1.0}^{Ar}$ (синий цвет), после $S_{1.0}^{O_2}$ (красный цвет) и после $C_{1.4}^{O_2}$ (бирюзовый цвет) протоколов УСТ

Отметим, что после стресс-тестирования в двух катализаторах увеличилась доля НЧ платины, не перекрывающихся с соседями: от 34 % до 48 % в образце F и от 40 % до 64 % в образце HiSPEC 3000 (Рисунок 5.2). Это обусловлено активным переосаждением платины с маленьких НЧ на большие, а также слиянием перекрывающихся «соседей» в единую НЧ. В образце F_{UV}, который изначально содержал наибольшее число НЧ, не перекрывающихся с соседями, стресс-тест вызвал уменьшение их доли на 10% (Рисунок 5.2). По-видимому, это следствие наибольшей размерной и пространственной однородности НЧ платины в этом образце, затрудняющей переосаждение платины с маленьких на большие НЧ. Рядом с маленькими НЧ просто нет больших соседей. При этом наблюдается перекрывание некоторых близко расположенных НЧ, что может указывать на более выраженный процесс их агломерации по сравнению с материалами F и HiSPEC 3000, для которых в

данном протоколе стресс-тестирования, по-видимому, преобладающим механизмом деградации является переосаждение платины.

Аналогичные явления в изменении морфологии наблюдаются для материалов F_{UV} и HiSPEC 3000 после поведения УСТ в атмосфере кислорода (протокол $S_{1.0}^{O_2}$) (Рисунок 5.1 к-п). Средний размер наночастиц после стресс-теста также увеличился примерно на 1.2–1.3 нм, а размерная дисперсия уширилась по сравнению с таковой для исходного состояния катализаторов. При этом после $S_{1.0}^{O_2}$ в материале F_{UV} сохраняется более 55% частиц размером менее 3.5 нм, в то время как в HiSPEC 3000 – менее 25%. Оценка равномерности распределения наночастиц после $S_{1.0}^{O_2}$ показала, что доля НЧ платины, не перекрывающихся с соседями, увеличилась в образце HiSPEC 3000 от 40 % до 50 % (Рисунок 5.2 в), в то время как в образце F_{UV} стресс-тест вызвал незначительное изменение их доли. Таким образом, после УСТ $S_{1.0}^{O_2}$ доля наночастиц, не перекрывающихся с соседями, в образце F_{UV} практически не меняется, а в HiSPEC 3000 изменяется в меньшей степени, чем после $S_{1.0}^{Ar}$. Можно предположить, что в режиме УСТ $S_{1.0}^{O_2}$ пассивация НЧ платины кислородом выражена больше (или происходит быстрее), чем в вольтамперометрическом режиме $S_{1.0}^{Ar}$, проводимом в инертной атмосфере. Следствием этого является меньший вклад процесса растворения платины в деградацию катализатора.

На рисунке 5.1 р-т представлены результаты ПЭМ-исследования материала F_{UV} после УСТ $S_{1.4}^{O_2}$. Средний размер и доля НЧ размером более 4 нм оказались выше, чем после $S_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$ тестирований (Рисунок 5.1). При этом гистограмма размерного распределения оказалась сопоставима с таковыми для образцов F и HiSPEC 3000, протестированных в менее «жестких» условиях $S_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$. Большее уширение размерной дисперсии и увеличение среднего размера НЧ после тестирования в протоколе $S_{1.4}^{O_2}$ по сравнению с $S_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$ протоколами связано с более активными процессами переосаждения и агломерации НЧ, а также с отрывом от поверхности носителя мелких НЧ, что обусловлено увеличением верхнего предельного потенциала

УСТ. Отметим, что при переходе через значение потенциала, соответствующего началу окисления платины до оксида (при положительном сканировании) и его восстановлению (при отрицательном сканировании) процесс растворения платины ускоряется [69,71,72]. Увеличение размера НЧ за счет агломерации в этом случае также может быть обусловлено окислением углеродного носителя (а точнее уменьшением адгезии НЧ к поверхности из-за окисления носителя), активно протекающим при потенциалах выше 1.0 В и в атмосфере кислорода [92], на что указывает уменьшение доли одиночных наночастиц после стресс-тестирования (Рисунок 5.2б).

Сравнение микроструктуры катализаторов до и по завершении УСТ показало, что увеличение среднего размера, изменение размерного и пространственного (по поверхности носителя) распределений НЧ наблюдается после выполнения различных УСТ. При этом материал F_{UV} в наибольшей степени сохраняет однородность размерного и пространственного распределений.

5.1.2 Электрохимическое поведение Pt/C электрокатализаторов после стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке

После проведения стресс-тестов с использованием протоколов $S_{1.0}^{Ag}$, $S_{1.0}^{O_2}$ и $S_{1.4}^{O_2}$ оценивали остаточные значения ЭХАП и активности в реакции восстановления кислорода методами циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. При этом в процессе стресс-тестирования $S_{1.0}^{Ag}$ дополнительно, каждые 2000 циклов, регистрировали две циклические вольтамперограммы, по которым рассчитывали промежуточные значения ЭХАП (Таблица 5.1).

После завершения стресс-теста для всех материалов характерно снижение токов в водородной и кислородных областях ЦВА (Рисунок 5.3 а, б, в), обусловленное увеличением среднего размера НЧ Pt и появления агломератов.

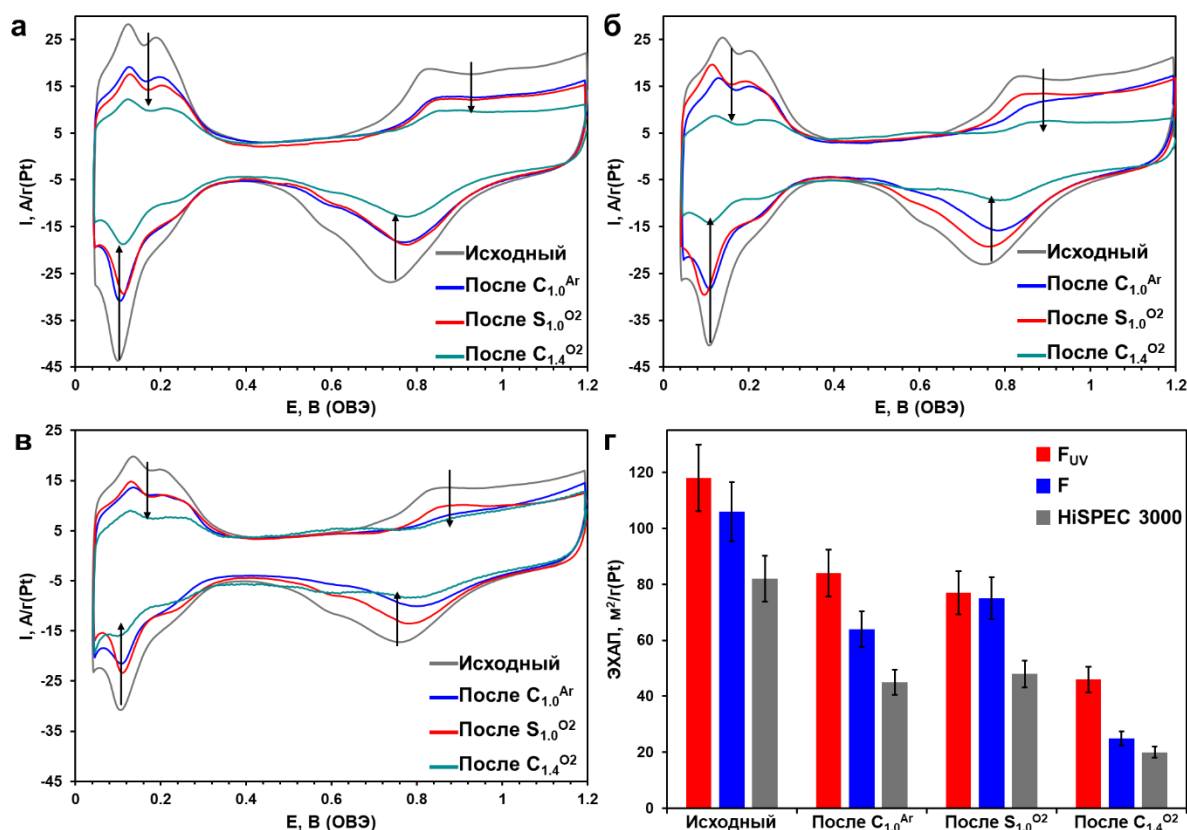


Рисунок 5.3 – Циклические вольтамперограммы Pt/C катализаторов F_{UV} (а), F (б) и HiSPEC 3000 (в) в исходном состоянии (серый цвет) и после $C_{1.0}^{Ar}$ (синий цвет), $S_{1.0}^{O2}$ (красный цвет) и $C_{1.4}^{O2}$ (бирюзовый цвет) протоколов УСТ. Гистограмма значений ЭХАП (г) для F_{UV} (красный цвет), F (синий цвет) и HiSPEC 3000 (серый цвет)

Использование протоколов УСТ $C_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O2}$ приводит к сходным результатам в изменении значений ЭХАП в каждом материале (в пределах 10% погрешности метода) (Рисунок 5.3 г, Таблица 5.2). Это связано с близким изменением размера наночастиц в каждом образце. Так для материала F_{UV} после данных УСТ средний размер увеличивается до 3.2–3.3 нм, а для HiSPEC 3000 – до 4.0–4.1 нм (Рисунок 5.1). Отметим, что продолжительность режима УСТ $S_{1.0}^{O2}$ практически в 3 раза меньше по сравнению с $C_{1.0}^{Ar}$.

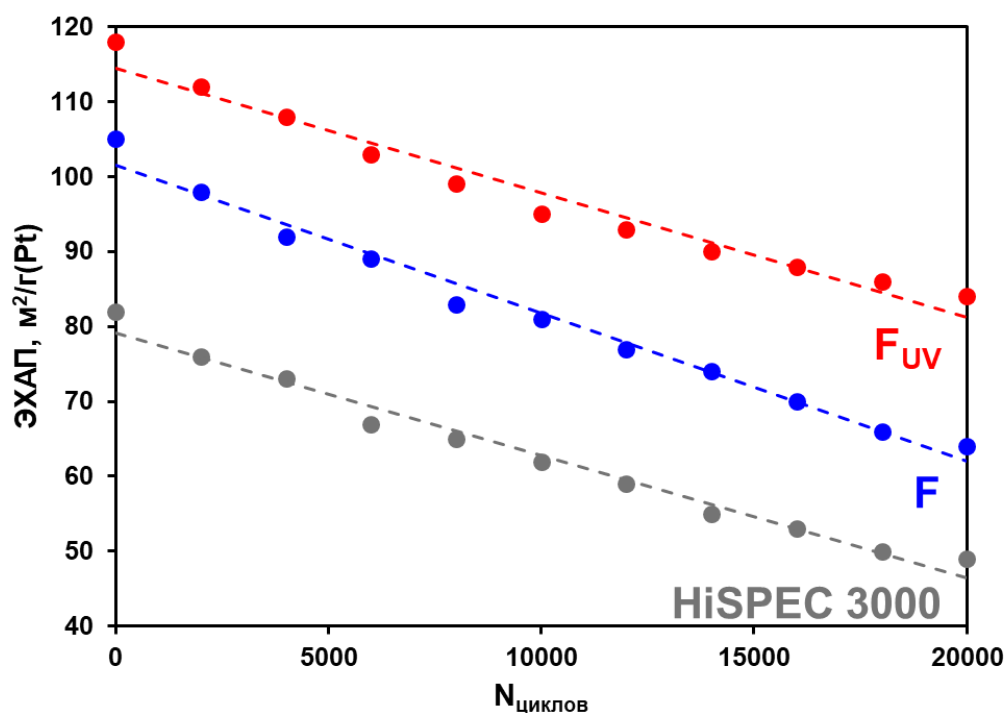


Рисунок 5.4 – Зависимость ЭХАП катализаторов от количества циклов ($N_{\text{цикла}}$) стресс-тестирования $C_{1.0}^{\text{Ar}}$

Для всех катализаторов значения ЭХАП, измеренные в процессе $C_{1.0}^{\text{Ar}}$ тестирования, снижались практически линейно (Рисунок 5.4). Скорости снижения ЭХАП, оцененные по тангенсам наклона прямых (k) на рисунке 5.4, в пределах ошибки опыта оказались близки для материалов F_{UV} и HiSPEC 3000 и меньше по сравнению с таковыми для образца F (Таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Значения скорости деградации ЭХАП катализаторов ($-k$) в режиме $C_{1.0}^{\text{Ar}}$ и коэффициент корреляции прямых

Образец	$-k \cdot 10^4$, $\text{м}^2/(\text{г(Pt)} \cdot N_{\text{циклов}})$	Коэффициент корреляции, R^2
F	19.8	0.984
F_{UV}	16.6	0.969
HiSPEC 3000	16.3	0.980

На циклических вольтамперограммах материалов F и HiSPEC 3000 после стресс-теста $C_{1.4}^{\text{O}_2}$ (Рисунок 5.3 б, в) наблюдается уширение области

заряжения/разряжения двойного электрического слоя, что может быть следствием увеличения пористости и дефектности поверхности носителя вследствие его окисления [175]. Величина токов в двойнослойной области ЦВА (примерно 0.35–0.6 В) пропорциональна удельной поверхности Pt/C материала. После $C_{1.4}^{O_2}$ на ЦВА появляются псевдоемкостные пики, локализованные в области 0.5–0.7 В. Эти пики обусловлены наличием кислородсодержащих групп на поверхности углерода. Основываясь на результатах изучения термического окисления Pt/C материалов [111], можно было ожидать, что в условиях данного УСТ быстрее всех будет деградировать материал F_{UV} с наименьшим средним размером наночастиц, которые могут катализировать процесс окисления углеродного носителя и ввиду меньшей адгезии отрываться от носителя. Однако большая выраженность «уширения» двойнослойной области и появление псевдоемкостных пиков на ЦВА материалов F и HiSPEC 3000 по сравнению с образцом F_{UV} указывает на менее окисленную поверхность носителя и большую устойчивость к деградации последнего. Это также подтверждается меньшей степенью деградации (Таблица 5.3), рассчитанной по изменению ЭХАП: HiSPEC 3000 (76%) = F (76%) > F_{UV} (41%). При этом после УСТ $C_{1.4}^{O_2}$ образец F_{UV} характеризуется практически в 2 раза большей остаточной ЭХАП по сравнению с материалами F и HiSPEC 3000 (Рисунок 5.3 г, Таблица 5.2).

По увеличению остаточной ЭХАП после стресс-тестирования во всех протоколах $C_{1.0}^{Ar}$, $S_{1.0}^{O_2}$ и $C_{1.4}^{O_2}$ катализаторы располагаются примерно в один и тот же ряд: HiSPEC 3000 < F < F_{UV} (Рисунок 5.4 г, Таблица 5.2).

После завершения каждого стресс-теста была измерена активность катализаторов в реакции электровосстановления кислорода. Для всех образцов, прошедших УСТ, кислородная «волна» на линейных вольтамперограммах и значение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) смещаются в сторону меньших значений потенциала (Рисунок 5.5 а, б, в, Таблица 5.2). Для всех материалов наиболее значительный сдвиг кривых РВК в сторону

меньших значений потенциала и, как следствие, увеличение разницы потенциалов полуволны (ΔE) наблюдается после тестирования в самом «жестком» протоколе $C_{1.4}^{O_2}$ (Рисунок 5.5 а, б, в, Таблица 5.2). Также уменьшаются значения масс-активности в РВК, рассчитанные по уравнению Коутецкого–Левича (Рисунок 5.7 вставки на а, б и в). При этом расположение материалов в ряду по увеличению масс-активности в РВК не меняется: $HiSPEC\ 3000 < F < F_{UV}$ (Таблица 5.2, Рисунок 5.5 г).

Таблица 5.2 – Электрохимические характеристики Pt/C материалов после стресс-тестирования

Образец	Протокол УСТ	ЭХАП _{после} , м ² /г(Pt)	Степень деградации (ЭХАП), %	ΔE , мВ	$I_{\text{масс}}^{\text{после УСТ}}$, А/г(Pt)	Степень деградации ($I_{\text{масс}}$), %
F_{UV}	$C_{1.0}^{Ar}$	84	29	8	248	24
	$S_{1.0}^{O_2}$	77	35	9	223	32
	$C_{1.4}^{O_2}$	46	41	19	157	52
F	$C_{1.0}^{Ar}$	64	40	15	161	41
	$S_{1.0}^{O_2}$	75	29	10	171	38
	$C_{1.4}^{O_2}$	25	76	28	116	58
HiSPEC 3000	$C_{1.0}^{Ar}$	45	45	20	152	41
	$S_{1.0}^{O_2}$	48	42	14	163	37
	$C_{1.4}^{O_2}$	20	76	31	113	56

Отметим, что после стресс-тестов наблюдается незначительное снижение значений предельных диффузионных токов на вольтамперограммах РВК (Рисунок 5.5 а, б, в). Согласно классической теории ВДЭ, величина предельного диффузионного тока определяется только геометрической площадью поверхности диска и скоростью вращения электрода. Однако при нанесении на электрод пористого каталитического слоя массоперенос в пределах этого слоя также влияет на величину предельного диффузионного тока. Снижение последнего после проведения стресс-тестов, наиболее сильно выраженное для F и HiSPEC 3000 электродов, подвергшихся УСТ $C_{1.4}^{O_2}$, связано с затруднением массопереноса в каталитическом слое, подвергшемся

деградации. Об этом же свидетельствует и уширение двойной области на ЦВА (Рисунок 5.3 б, в), о котором говорилось выше. Полученные результаты указывают на ускоренное окисление углеродного носителя в процессе $C_{1.4}O_2$ в материалах F и HiSPEC 3000 по сравнению с F_{UV} . Значительная деградация электрокатализаторов в условиях протокола $C_{1.4}O_2$ указывает на важность поиска высокостабильного УН.

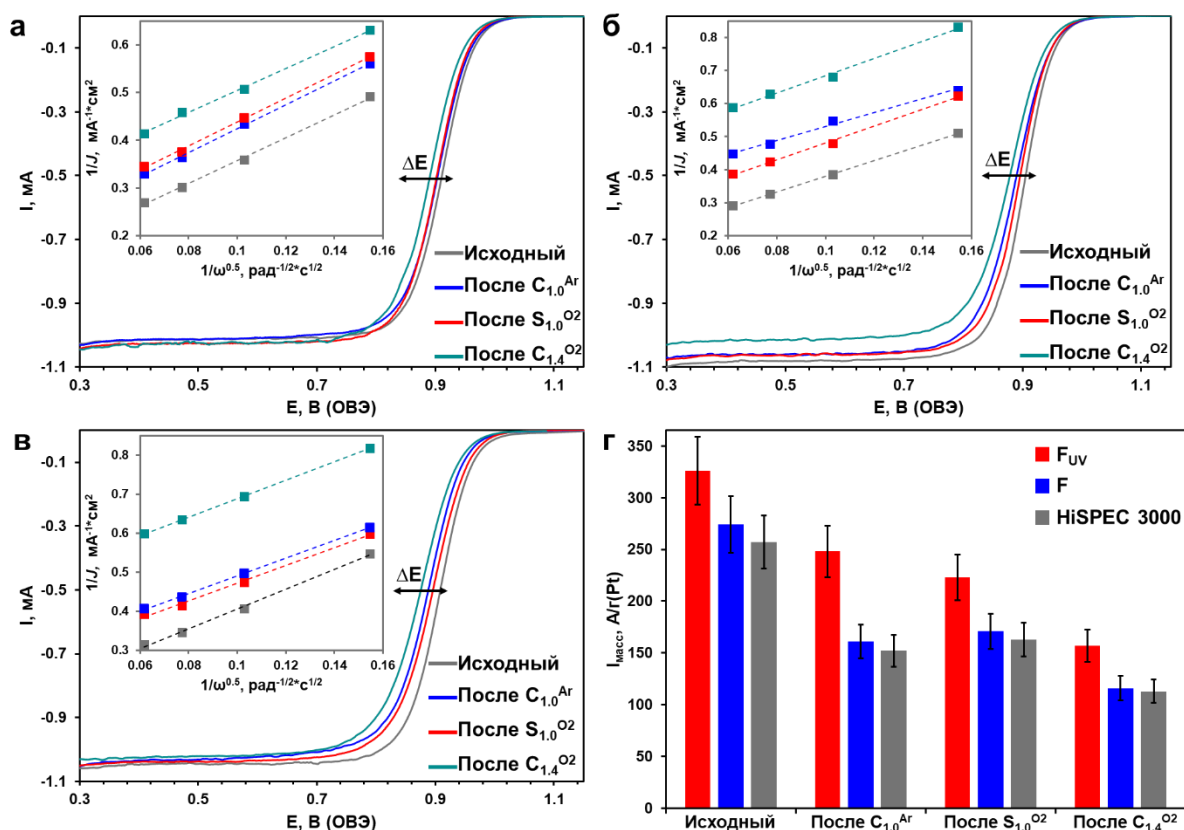


Рисунок 5.5 – Вольтамперограммы РВК с линейной разверткой потенциала катализаторов F_{UV} (а), F (б) и HiSPEC 3000 (в) до и после стресс-тестов. Вставки – зависимости в координатах Коутецкого–Левича, построенные при 0.9 В. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М $HClO_4$. Атмосфера O_2 . Гистограммы значений I_{mass} до и после различных видов УСТ (г)

Независимо от условий проведения стресс-тестирования степень деградации материала F_{UV} , оцененная по величине масс-активности, оказалась

меньше по сравнению с материалами F и HiSPEC 3000 в аналогичных протоколах УСТ (Таблица 5.2).

Рекомендуемые Департаментом энергетики США и компанией «Тойота» протоколы стресс-тестирования различны по диапазону потенциалов, форме импульса (характеру изменения) потенциала, количеству циклов и применяемой атмосфере, что затрудняет выявление оптимального протокола стресс-тестирования и проведение сравнительного анализа. В протоколах $C_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$ основными механизмами деградации, по-видимому, являются агломерация НЧ, а также растворение маленьких наночастиц с последующим переосаждением платины на большие. Вклад каждого механизма в деградацию зависит от алгоритма изменения потенциала в циклах стресс-теста и состава атмосферы. Несмотря на различие в условиях проведения стресс-тесты с верхним предельным потенциалом 1.0 В приводят к близкой деградации каждого катализатора. Учитывая меньшую (практически в 3 раза) продолжительность стресс-тестирования $S_{1.0}^{O_2}$ (16.7 ч) по сравнению с $C_{1.0}^{Ar}$ (44.4 ч), протокол $S_{1.0}^{O_2}$ можно определить как оптимальный для ускоренного тестирования в трехэлектродной ячейке. «Выход» в диапазон высоких потенциалов ($C_{1.4}^{O_2}$) не только ускоряет деградацию по вышеупомянутым механизмам, но также вызывает окисление углеродного носителя, следствием чего является резкое, с учетом малой продолжительности стресс-теста, ускорение деградации. Ускорение таких явлений, как агломерация, окисление носителя с отрывом НЧ, растворение платины с последующим переосаждением на наночастицы большего размера, обусловленное повышением потенциала, также описано в литературе [63,77,78,80]. Данный протокол стресс-тестирования целесообразно использовать при сравнении материалов, содержащих разные носители, или для оценки устойчивости к деградации катализаторов, которые будут использоваться в МЭБах при высоких плотностях тока или в условиях частого включения/выключения.

5.2 Получение Pt/C электрокатализаторов с 40% загрузкой платины и исследование их электрохимического поведения в мембранно-электродном блоке

Pt/C материал, полученный формальдегидным методом синтеза с использованием УФ-облучения реакционной смеси и имеющий массовую долю платины около 20%, продемонстрировал наиболее высокие функциональные характеристики среди исследованных катализаторов. Однако в современных коммерчески доступных водородо-воздушных топливных элементах с протонообменной мембраной применяются платиноуглеродные электрокатализаторы с массовой долей платины около 40%. Также, согласно литературным данным, оптимальная массовая доля платины составляет от 35 до 40%, что обеспечивает высокую производительность и устойчивость к деградации в мембранно-электродном блоке [37,107]. Поэтому для подтверждения эффективности разработанной методики синтеза высокоактивных и устойчивых к деградации электрокатализаторов нами был получен материал F40-UV с массовой долей платины около 40%. В качестве катализаторов сравнения использовали F40, полученный формальдегидным методом, и коммерческий аналог HiSPEC 4000 с близкой массовой долей платины.

По результатам термогравиметрии фактическая загрузка платины в материалах F40 и F40-UV оказалась 35.8 и 37.2 %, соответственно, что близко к расчетной (по количеству прекурсоров) загрузке металла при синтезе. При этом площадь поверхности Pt/C электрокатализаторов, определенная методом БЭТ, составила 99.8 и 158.7 м²/г, а УН Vulcan XC72 - 210.5 м²/г. Меньшая площадь поверхности катализаторов по сравнению с площадью носителя обусловлена заполнением части мезо/микропор углерода наночастицами платины. Интересно, что площадь поверхности материала F40-UV в 1.6 раз выше, чем у образца F40. По-видимому, при облучении реакционной среды ультрафиолетом в процессе синтеза НЧ Pt преимущественно сорбируются/образуются на поверхности носителя, а не в его порах.

На фотографиях Pt/C материалов, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, отчетливо видны плотно заполняющие поверхность УН сферические наночастицы Pt (Рисунок 5.6).

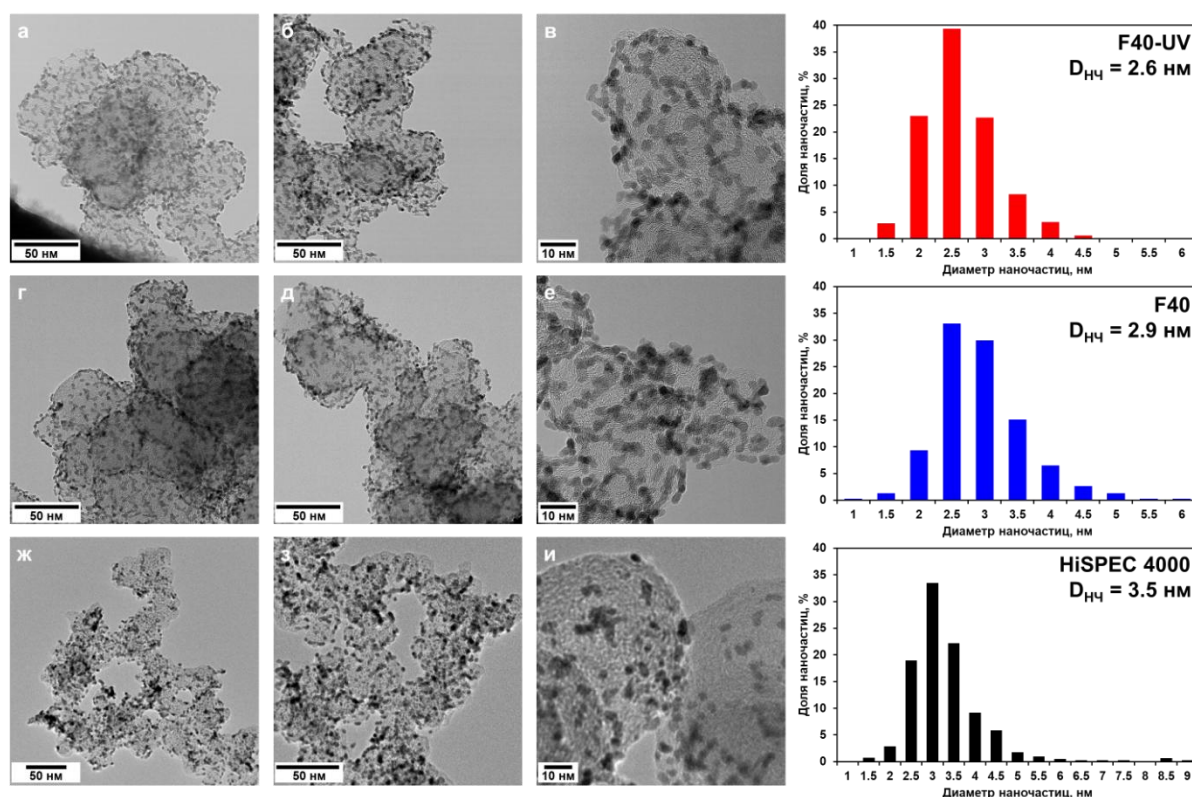


Рисунок 5.6 – ПЭМ-фотографии Pt/C материалов F40-UV (а, б, в), F40 (г, д, е) HiSPEC 4000 (ж, з, и) и соответствующие гистограммы размерного распределения

Для материалов F40 и F40-UV идентифицируется небольшое количество агломератов размером не более 7–15 нм. Результат обработки ПЭМ-фотографий представлен в виде гистограмм размерного распределения на рисунке 5.6. Наиболее узкой размерной дисперсией характеризуется материал F40-UV, содержащий более 50% наночастиц размером 1–2.5 нм. Средний размер НЧ в материале F40-UV оказался около 2.6 нм, что меньше, чем у F40 (2.9 нм) и коммерческого катализатора HiSPEC 4000 (3.5 нм) (Рисунок 5.6).

На рисунке 5.7 приведены результаты вольтамперометрии с циклической и линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде для катализаторов F40, F40-UV и коммерческого HiSPEC 4000.

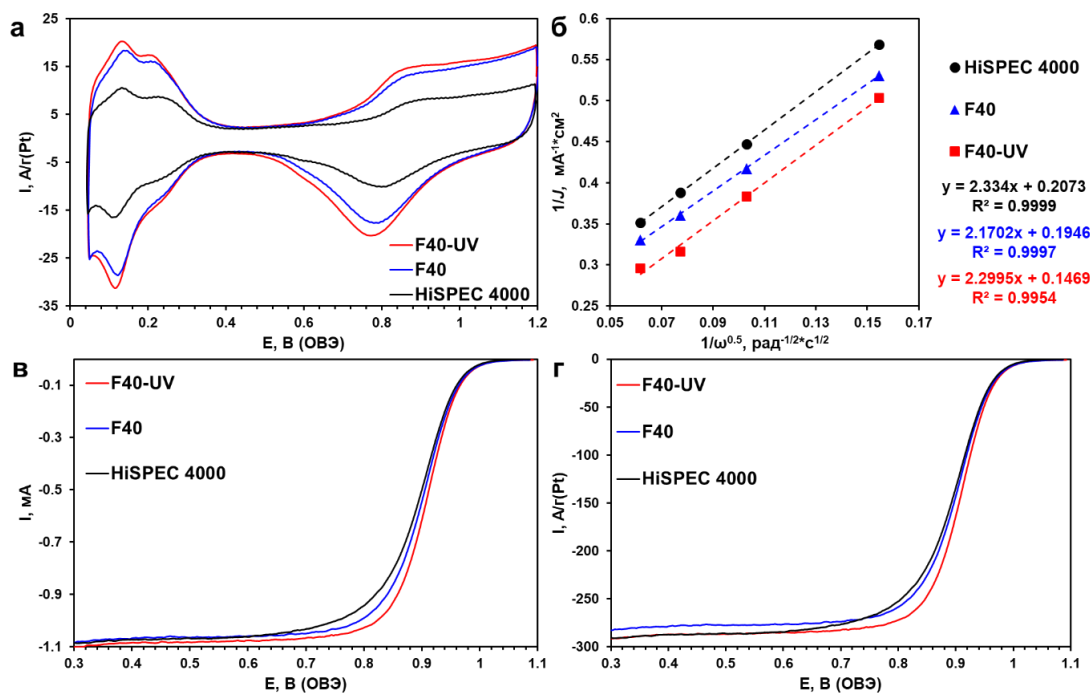


Рисунок 5.7 – (а) Циклические вольтамперограммы Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – 0.1М раствор HClO_4 , насыщенный Ag. (б) Зависимости силы тока (J) от скорости вращения ВДЭ в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В. (в) Вольтамперограммы РВК и (г) вольтамперограммы пересчитанные на массу платины. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М HClO_4 . Атмосфера O_2

Образец F40-UV характеризуется большими значениями токов в водородной области в диапазоне потенциалов 0.04–0.35 В, что свидетельствует о большей ЭХАП по сравнению с аналогами F40 и HiSPEC 4000 (Рисунок 5.7 а). Действительно, значение ЭХАП образца F40-UV ($84 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$) на 10 и $27 \text{ м}^2/\text{г}$ больше таковых образца F40 ($74 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$) и коммерческого HiSPEC 4000 ($57 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$), соответственно, что коррелирует с величинами средних размеров НЧ платины в образцах. Интересно, что несмотря на различную площадь поверхности материалов F40 и F40-UV, определенную методом БЭТ, значения токов в области заряжения/разряжения двойного электрического слоя (0.35–0.60 В) оказываются близкими (Рисунок 5.7а). По-видимому, не вся

поверхность катализатора, определенная методом БЭТ, участвует в электрохимическом процессе ввиду неполного соприкосновения с электролитом.

По полученным потенциодинамическим кривым РВК, измеренным при разных скоростях вращения, были построены зависимости Коутецкого–Левича (Рисунок 5.7 б). По наклону прямолинейных отрезков зависимости Коутецкого–Левича было рассчитано количество $\bar{e}$, участвующих в электровосстановлении молекулы O_2 на исследуемых катализаторах. Расчетное значение составило около 4, что свидетельствует о $4\bar{e}$ -механизме РВК на всех Pt/C материалах.

Кинетический ток образца F40-UV ($I_{кин} = 1.45$ мА) оказался на 0.35 и 0.50 мА больше, чем у F40 (1.10 мА) и коммерческого аналога ($I_{кин} = 0.95$ мА). Соответственно, в пересчете на масс-активность платины ($I_{масс}$) это составило для образца F40-UV 345 А/г(Pt), что на 57 и 114 А/г(Pt) больше по сравнению с образцами F40 и HiSPEC 4000. Удельные значения кинетических токов для всех материалов оказались близки и составили около 4.0 ± 0.1 А/м²(Pt), что указывает на ключевую роль ЭХАП в определении масс-активности катализаторов в РВК.

Все материалы были подвергнуты ускоренному стресс-тестированию с использованием режима $S_{1.0}^{O_2}$ УСТ, выбранного по результатам, полученным в главе 5.1. После УСТ были определены остаточные значения ЭХАП и масс-активности в РВК.

На циклических вольтамперограммах всех катализаторов после УСТ заметно явное снижение токов в водородной и кислородных областях (Рисунок 5.8), связанное с произошедшей деградацией.

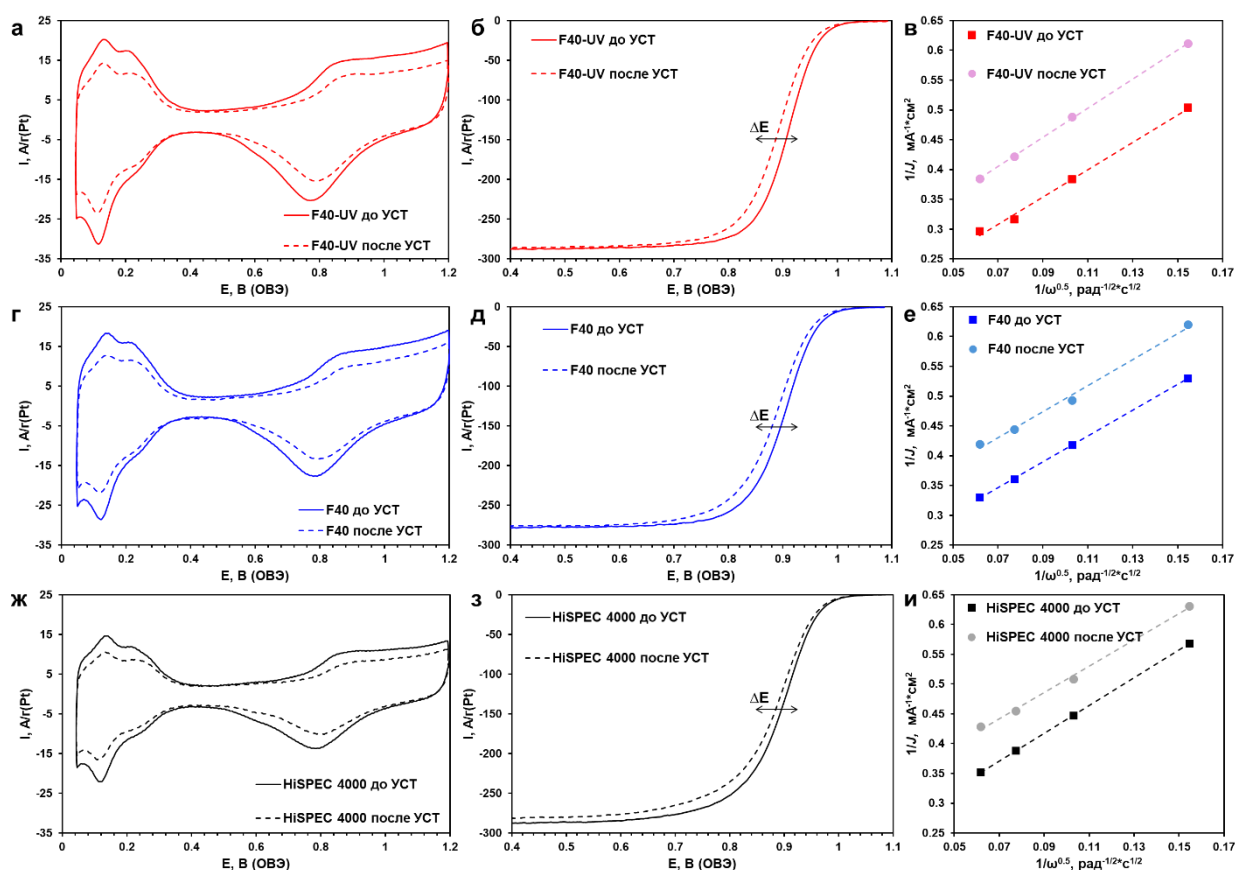


Рисунок 5.8 – (а, г, ж) Циклические вольтамперограммы Pt/C образцов до и после УСТ. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Второй цикл.

Электролит – 0.1М раствор HClO_4 , насыщенный Ag при атмосферном давлении. (б, д, з) Вольтамперограммы РВК с линейной разверткой. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. 0.1 М HClO_4 . Атмосфера O_2 . (в, е, и). Зависимость силы тока (J) от скорости вращения дискового электрода в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В

Как было показано в главе 5.1, в процессе стресс-тестирования $S_{1.0}^{O2}$ катализаторы наиболее интенсивно деградируют из-за агломерации НЧ и растворения платины с последующим ее переосаждением. В результате средний размер НЧ платины увеличивается, что ведет к уменьшению значений ЭХАП. Так, для материала F40-UV ЭХАП снижается на $21 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$, для F40 – на $22 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$ и для HiSPEC 4000 – на $17 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$. При этом степень деградации материала F40-UV меньше по сравнению с аналогами F40 и HiSPEC 4000, а

остаточное значение ЭХАП для образца F40-UV – в 1.6 раз выше по сравнению с коммерческим аналогом (Таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C материалов после ускоренного стресс-тестирования

Образец	ЭХАП после УСТ, м ² /г(Pt)	Степень деградации (ЭХАП), %	I _{кин} после УСТ, мА	I _{уд} после УСТ, А/м ² (Pt)	I _{масс} после УСТ, А/г(Pt)	Степень деградации (I _{масс}), %
F40-UV	63	25	0.79	3.5	218	37
F40	52	30	0.72	3.6	187	35
HiSPEC 4000	40	30	0.68	4.2	167	28

После проведения УСТ наблюдается сдвиг кривых РВК на 17, 15 и 11 мВ в сторону меньших потенциалов для материалов F40-UV, F40 и HiSPEC 4000, соответственно (Рисунок 5.8 б, д, з), что свидетельствует о снижении их каталитической активности. При этом значение удельного тока (I_{уд}) в образцах в образцах F40-UV и F40 снижается до 3.5–3.6 А/см². Видимо, это связано с изменением формы НЧ в процессе УСТ. Величина I_{уд} коммерческого аналога HiSPEC 4000 практически не меняется. Для всех катализаторов также наблюдается снижение масс-активности платины в РВК (I_{масс}). Наибольшей степенью деградации по изменению масс-активности в РВК характеризуются материалы F40 и F40-UV (Таблица 5.3). Тем не менее как до, так и после УСТ Pt/C катализаторы можно расположить в один и тот же ряд по увеличению I_{кин} и I_{масс}: HiSPEC 4000 < F40 < F40-UV (Таблица 5.3). Несмотря на большую степень деградации остаточные значения масс-активности синтезированного катализатора F40-UV оказались в 1.2–1.3 раза выше по сравнению с аналогами.

Характеристики образца F40-UV в качестве катодного катализатора также были оценены в единичном топливном элементе с активной поверхностью 5 см². В качестве образца сравнения был использован коммерческий катализатор HiSPEC 4000. Загрузка Pt на катоде в обоих случаях составляла около 0.3 мг(Pt)/см². В роли анодного катализатора в обоих МЭБах

использовали коммерческий образец HiSPEC 4000 (0.4 мг(Pt)/см^2) [176]. Температуру топливного элемента поддерживали на уровне 80°C при 100% влажности газов и относительном противодавлении 1.5 Бар.

На рисунке 5.9 представлены вольтамперные характеристики МЭБов на основе исследуемых образцов. Мембранно-электродный блок с образцом F40-UV в качестве катода характеризуется максимальной мощностью 560 мВт/см^2 , что на 11% выше таковой у коммерческого аналога HiSPEC 4000 (500 мВт/см^2). Значения напряжений в МЭБе с F40-UV в качестве катода при трех наиболее значимых плотностях токов больше на 4% (0.4 А/см^2), 6% (0.6 А/см^2) и 9% (0.8 А/см^2) по сравнению с HiSPEC 4000.

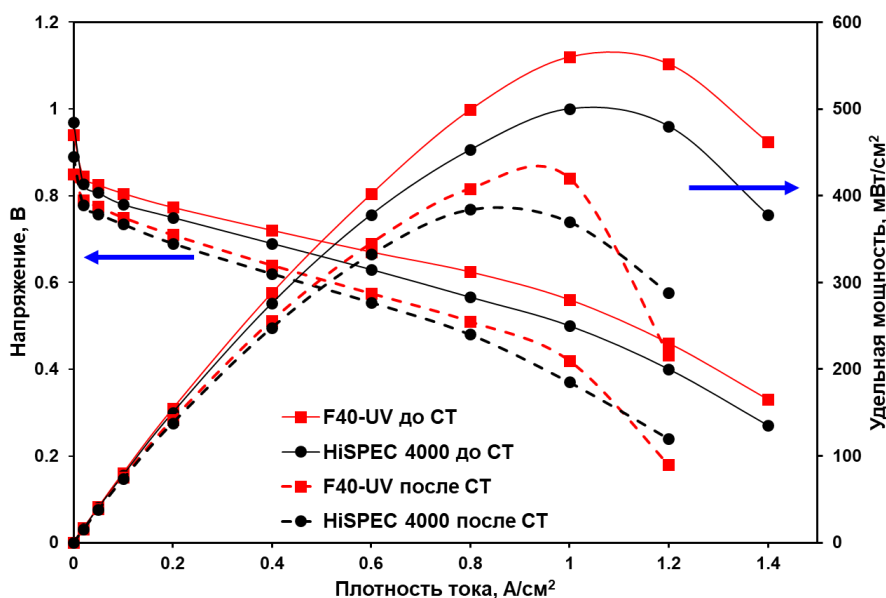


Рисунок 5.9 – Вольтамперные характеристики и изменение удельной мощности мембранного электродного блока водородо-воздушного топливного элемента на основе катодных катализаторов F40-UV и HiSPEC 4000 до и после стресс-тестов. 80°C , 100% влажность, давление 1.5 Бар, скорость подачи газов $\text{H}_2/\text{воздух}$ 0.220/0.680 л/мин. Используемая мембрана – Nafion 212.

Вольтамперная характеристика в диапазоне токов до 0.4 А/см^2 представляют собой зону активационной поляризации. Более высокое напряжение при данной плотности тока для F40-UV (0.72 В) в сравнении с HiSPEC 4000 (0.69 В) указывает на большую каталитическую активность

синтезированного материала. Максимальная удельная мощность, рассчитанная на массу Pt, образца F40-UV составляет 1867 Вт/г(Pt), что на 20% выше по сравнению с таковой у коммерческого аналога (1515 Вт/г(Pt)).

Стресс-тестирование (СТ) электрокатализаторов F40-UV и HiSPEC 4000 в составе мембранного электродного блока проводили согласно протоколу, рекомендуемому Департаментом энергетики США. СТ заключалось в попеременной 3х-секундной выдержке напряжений 0.6 и 0.95 В в течение 10000 циклов при скорости потока водорода 200 мл/мин и аргона 75 мл/мин. После стресс-тестирования наблюдается уменьшение напряжений вольтамперных кривых и мощностных характеристик обоих катализаторов (Рисунок 5.9), связанное с их деградацией, вызванной процессами агломерации и растворения платины с последующим переосаждением [109,177]. Резкое уменьшение напряжения и удельной мощности при плотности тока 1.2 А/см², наблюдаемое для МЭБа на основе F40-UV после СТ (Рисунок 5.9), связано с затоплением катодного слоя водой, образующейся в ходе электровосстановления кислорода.

В итоге потеря максимальной удельной мощности МЭБов на основе F40-UV и HiSPEC 4000 составила 25 и 23%, соответственно. При этом МЭБ на основе Pt/C катализатора, синтезированного по разработанной методике с УФ-облучением, характеризуется большей остаточной максимальной удельной мощностью (420 мВт/см²), чем МЭБ на основе коммерческого аналога (384 мВт/см²). Отметим, что результаты ресурсных испытаний катализаторов в МЭБе и УСТ на ВДЭ в трехэлектродной ячейке в целом коррелируют между собой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование позволило оптимизировать существующие и разработать новые жидкофазные способы получения платиноуглеродных электрокатализаторов, характеризующихся малыми размерами, высокой размерной и пространственной однородностью распределений наночастиц. Полученные материалы характеризуются большими значениями электрохимически активной поверхности, каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода и сопоставимой или большей устойчивостью к деградации при испытаниях как в трехэлектродной ячейке, так и в составе мембранно-электродного блока единичного топливного элемента по сравнению с коммерческими аналогами HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000.

Pt/C катализаторы, содержащие наночастицы платины малого размера, равномерно распределенные по размеру и поверхности углеродного носителя, обладают большей каталитической активностью в РВК и устойчивостью к деградации по сравнению с Pt/C аналогами, содержащими более крупные НЧ. Площадь электрохимически активной поверхности синтезированных катализаторов, содержащих около 20.4 и 39.0% масс. платины, достигает 120 и 88 м²/г(Pt), соответственно, что превышает показатели коммерческих аналогов с близким содержанием Pt производства компании Johnson Matthey HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000 на 36 и 23 м²/г(Pt). Значения масс-активности в РВК материалов, содержащих около 20.4 и 39.0% масс. платины, в 1.4 и 1.5 раз больше по сравнению с HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000, соответственно.

Сочетание высокой активности и стабильности у катализаторов на основе ультрамалых НЧ, по-видимому, обусловлено узостью их размерной дисперсии и высокой равномерностью распределения по поверхности носителя. Равномерность размерного и пространственного распределений НЧ замедляют их агломерацию и переосаждение платины, что снижает деградацию катализатора.

Исследование закономерностей формирования НЧ Pt, структурно-морфологических характеристик и электрохимического поведения Pt/C материалов при их получении тремя способами жидкофазного синтеза в стандартных условиях и при дополнительном воздействии УФ-облучения показало:

1) Увеличение температуры реакционной среды от 60 до 90°C при синтезе Pt/C электрокатализаторов жидкофазным формальдегидным методом в условиях гомогенной нуклеации наночастиц ведет к незначительному уменьшению среднего размера кристаллитов и среднего размера наночастиц платины и, как следствие, повышению ЭХАП.

2) Проведение синтеза непосредственно в углеродной суспензии способствует повышению равномерности распределения по носителю и снижению размера НЧ Pt, что находит отражение в повышении значений ЭХАП Pt/C материалов.

3) УФ-облучение углеродных суспензий до начала или в процессе синтеза позволяет активировать имеющиеся или сформировать новые активные центры на поверхности УН, являющиеся местами сорбции частиц и/или их нуклеации/роста в случае гетерогенного механизма фазообразования. Это обеспечивает снижение размера, сужение размерного и повышение равномерности пространственных распределений НЧ в Pt/C катализаторах.

4) Pt/C материалы, полученные при УФ-облучении реакционной среды, характеризуются большими ЭХАП и активностью в РВК по сравнению с аналогами, полученными по стандартным методикам. При этом Pt/C катализаторы, полученные формальдегидным способом синтеза, заметно превосходят по этим характеристикам коммерческие аналоги с 20 и 40% загрузкой платины – HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000. Pt/C материал с содержанием Pt около 40%, полученный при УФ-облучении в процессе синтеза, характеризуется большей максимальной мощностью по сравнению с коммерческим катализатором HiSPEC 4000 в мембранно-электродном блоке.

Установлено, что в протоколах стресс-тестирования, основанных на многократном циклическом и импульсном изменении потенциала с верхним предельным значением 1.0 В, основными механизмами деградации являются агломерация наночастиц и переосаждение платины. При повышении потенциала до 1.4 В ($C_{1.4}^{O_2}$) превалирующим становится окисление углеродного носителя, приводящее к отрыву и агломерации НЧ. Протоколы с верхним предельным потенциалом 1.0 В ($C_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$) показали сходство в изменении значений ЭХАП и каталитической активности катализаторов в РВК, несмотря на различия в условиях изменения потенциалов, их диапазоне и используемой при стресс-тестировании атмосфере (Ar или O_2). При повышении верхнего предельного потенциала наблюдается значительное увеличение степени деградации. Несмотря на зависимость степени деградации катализаторов от условий стресс-тестирования, применение любого из исследованных протоколов тестирования позволяет выбрать наиболее стабильный образец.

После стресс-тестирования в образце с изначально высокой размерной однородностью и равномерностью распределения НЧ сохраняется более узкая размерная дисперсия и большая доля мелких частиц по сравнению с другими образцами. Поэтому, независимо от условий УСТ, катализатор F_{UV} , синтезированный под действием УФ-излучения, продемонстрировал большие стабильность, остаточные значения ЭХАП и каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с образцами сравнения F и HiSPEC 3000. Высокая эффективность Pt/C катализатора, полученного при действии УФ и характеризующегося размерной и пространственной однородностью, подтверждается тестированием на катоде мембранно-электродного блока единичного топливного элемента как до, так и после стресс-тестирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu, S. Engineering the catalyst layers towards enhanced local oxygen transport of Low-Pt proton exchange membrane fuel cells: Materials, designs, and methods / S. Liu [et al.] // *Int J Hydrogen Energy*. — 2023. — Vol. 48. — P. 4389–4417.
2. Parkash, A. Evaluation of Novel Fuel Cell Catalysts with Ultra-Low Noble Metal Contents towards Electrochemical Catalysis / A. Parkash [et al.] // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. — 2022. — Vol. 11. — No. 091009.
3. Filippov, S.P. Hydrogen energy: development prospects and materials / S.P. Filippov, A.B. Yaroslavtsev // *Russian Chemical Reviews*. — 2021. — Vol. 90. — P. 627–643.
4. Wang, Y. Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology / Y. Wang [et al.] // *Energy and AI*. — 2020. — Vol. 1. — No. 100014.
5. Wang, Y. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang [et al.] // *Appl Energy*. — 2011. — Vol. 88. — P. 981–1007.
6. Wang, Z. Application progress of small-scale proton exchange membrane fuel cell / Z. Wang [et al.] // *Energy Reviews*. — 2023. — Vol. 2. — No. 100017.
7. Karanfil, G. Importance and applications of DOE/optimization methods in PEM fuel cells: A review / G. Karanfil // *Int J Energy Res*. — 2020. — Vol. 44. — P. 4–25.
8. Tonny, H. Progress in hydrogen fuel cell technology development and deployment in China. / H. Tonny [et al.] // *Global Challenges in Focus*. — 2022. — P. 1–27.
9. Mo, S. Recent Advances on PEM Fuel Cells: From Key Materials to Membrane Electrode Assembly / S. Mo [et al.] // *Electrochemical Energy Reviews*. — 2023. — Vol. 6. — P. 1–37.

10. Deng, X. Understanding and Engineering of Multiphase Transport Processes in Membrane Electrode Assembly of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells with a Focus on the Cathode Catalyst Layer: A Review / X. Deng [et al.] // *Energy & Fuels*. — 2020. — Vol. 34. — P. 9175–9188.
11. Durst, J. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media / J. Durst [et al.] // *J Electrochem Soc*. — 2015. — Vol. 162. — P. F190–F203.
12. Li, S. Selective oxygen reduction reaction: mechanism understanding, catalyst design and practical application / S. Li [et al.] // *Chem Sci*. — 2024. — Vol. 15. — P. 11188–11228.
13. Smiljanić, M. Electrochemical Stability and Degradation of Commercial Pd/C Catalyst in Acidic Media / M. Smiljanić [et al.] // *J Phys Chem C*. — 2021. — Vol. 125. — P. 27534–27542.
14. Nørskov, J.K. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode / J.K. Nørskov [et al.] // *J Phys Chem B*. — 2004. — Vol. 108. — P. 17886–17892.
15. Meier, J.C. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts / J.C. Meier [et al.] // *Beilstein J Nanotech*. — 2014. — Vol. 5. — P. 44–67.
16. Gasteiger, H.A. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / H.A. Gasteiger [et al.] // *Appl Catal B*. — 2005. — Vol. 56. — P. 9–35.
17. Wang, Y.J. Carbon-Supported Pt-Based Alloy Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: Particle Size, Shape, and Composition Manipulation and Their Impact to Activity / Y.J. Wang [et al.] // *Chem Rev*. — 2015. — Vol. 115. — P. 3433–3467.
18. Khodabakhshi, S. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing / S. Khodabakhshi, P.F. Fulvio, E. Andreoli // *Carbon*. — 2020. — Vol. 162. — P. 604–649.

19. Trogadas, P. Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion / P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser // *Carbon*. — 2014. — Vol. 75. — P. 5–42.
20. Zhu, J. Strongly coupled Pt nanotubes/N-doped graphene as highly active and durable electrocatalysts for oxygen reduction reaction / J. Zhu [et al.] // *Nano Energy*. — 2015. — Vol. 13. — P. 318–326.
21. Sharma, S. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review / S. Sharma, B.G. Pollet // *J Power Sources*. — 2012. — Vol. 208. — P. 96–119.
22. Padgett, E. Connecting Fuel Cell Catalyst Nanostructure and Accessibility Using Quantitative Cryo-STEM Tomography / E. Padgett [et al.] // *J Electrochem Soc*. — 2018. — Vol. 165. — P. F173.
23. Pavko, L. Toward the Continuous Production of Multigram Quantities of Highly Uniform Supported Metallic Nanoparticles and Their Application for Synthesis of Superior Intermetallic Pt-Alloy ORR Electrocatalysts / L. Pavko [et al.] // *ACS Appl Energy Mater*. — 2021. — Vol. 4. — P. 13819–13829.
24. Shin, S. Carbon-Embedded Pt Alloy Cluster Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / S. Shin [et al.] // *Adv Energy Mater*. — 2024. — Vol. 14. — No. 2400599.
25. Kluge, R.M. A trade-off between ligand and strain effects optimizes the oxygen reduction activity of Pt alloys / R.M. Kluge [et al.] // *Energy Environ Sci*. — 2022. — Vol. 15. — P. 5181–5191.
26. Strasser, P. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts / P. Strasser [et al.] // *Nat. Chem*. — 2010. — Vol. 2. — P. 454–460.
27. Wang, J. Carbon-based electrocatalysts for sustainable energy applications / J. Wang [et al.] // *Prog Mater Sci*. — 2021. — Vol. 116. — No. 100717.
28. Banham, D. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial

perspective / D. Banham, S. Ye // ACS Energy Lett. — 2017. — Vol. 2. — P. 629–638.

29. Sui, S. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells / S. Sui [et al.] // J Mater Chem A Mater. — 2017. — Vol. 5. — P. 1808–1825.

30. Fan, J. Bridging the gap between highly active oxygen reduction reaction catalysts and effective catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells / J. Fan [et al.] // Nat Energy. — 2021. — Vol. 6. — P. 475–486.

31. Mani, P. Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells / P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser // J Power Sources. — 2011. — Vol. 196. — P. 666–673.

32. Oezaslan, M. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell / M. Oezaslan, P. Strasser // J. Power Sources. — 2011. — Vol. 196. — P. 5240.

33. Pollet, B.G. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport / B.G. Pollet, S.S. Kocha, I. Staffell // Curr Opin Electrochem. — 2019. — Vol. 16. — P. 90–95.

34. Cooper, C.D. Ultra-low Pt loading catalyst layers prepared by pulse electrochemical deposition for PEM fuel cells / C.D. Cooper [et al.] // J Appl Electrochem. — 2017. — Vol. 47. — P. 699–709.

35. Madheswaran, D.K. Powering the Future: Progress and Hurdles in Developing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Components to Achieve Department of Energy Goals—A Systematic Review / D.K. Madheswaran [et al.] // Sustainability. — 2023. — Vol. 15. — No. 15923.

36. Kodama, K. Challenges in applying highly active Pt-based nanostructured catalysts for oxygen reduction reactions to fuel cell vehicles / K. Kodama [et al.] // Nat Nanotechnol. — 2021. — Vol. 16. — P. 140–147.

37. Rahman, M.M. Synthesis of catalysts with fine platinum particles supported by high-surface-area activated carbons and optimization of their catalytic activities for polymer electrolyte fuel cells / M.M. Rahman [et al.] // RSC Adv. — 2021. — Vol. 11. — P. 20601–20611.
38. Ko, K. Redesign of Anode Catalyst for Sustainable Survival of Fuel Cells / K. Ko [et al.] // Advanced Science. — 2024. — Vol. 11. — No. 2307073.
39. Kim, S. The impact of the catalyst layer structure on the performance of anion exchange membrane fuel cell / S. Kim [et al.] // Electrochim Acta. — 2021. — 2021. — Vol. 400. — No. 139439.
40. Inaba, M. The Oxygen Reduction Reaction on Pt: Why Particle Size and Interparticle Distance Matter / M. Inaba [et al.] // ACS Catal. — 2021. — Vol. 11. — P. 7144–7153.
41. Alekseenko, A.A. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A.A. Alekseenko [et al.] // Appl Catal B. — 2018. — Vol. 226. — P. 608–615.
42. Paperzh, K.O. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or uniformity of primary importance? / K.O. Paperzh [et al.] // Beilstein J Nanotech. — 2021. — Vol. 11. — P. 593–606.
43. Hu, Y. Coplanar Pt/C Nanomeshes with Ultrastable Oxygen Reduction Performance in Fuel Cells / Y. Hu [et al.] // Angew Chem Int Ed. — 2021. — Vol. 60. — P. 6533–6538.
44. Mayrhofer, K.J.J. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis / K.J.J. Mayrhofer [et al.] // J Phys Chem B. — 2005. — Vol. 109. — P. 14433–14440.
45. Kinoshita, K. Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes / K. Kinoshita // J Electrochem Soc. — 1990. — Vol. 137. — P. 845–848.

46. Speder, J. Pt based PEMFC catalysts prepared from colloidal particle suspensions-a toolbox for model studies / J. Speder [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15. — P. 3602.
47. Garlyyev, B. Optimizing the Size of Platinum Nanoparticles for Enhanced Mass Activity in the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction / B. Garlyyev [et al.] // *Angew Chem Int Ed.* — 2019. — Vol. 58. — P. 9596–9600.
48. Yamamoto, K. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions / K. Yamamoto [et al.] // *Nat Chem.* — 2009. — Vol. 1. — P. 397–402.
49. Nesselberger, M. The effect of particle proximity on the oxygen reduction rate of size-selected platinum clusters / M. Nesselberger [et al.] // *Nat Mater.* — 2013. — Vol. 12. — P. 919–924.
50. Lim, S. Effect of uniformity and surface morphology of Pt nanoparticles to enhance oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells / S. Lim [et al.] // *Int J Hydrogen Energy.* — 2022. — Vol. 47. — P. 29456–29466.
51. Xu, S. Extending the limits of Pt/C catalysts with passivation-gas-incorporated atomic layer deposition / S. Xu [et al.] // *Nat Catal.* — 2018. — Vol. 1. — P. 624–630.
52. Rossi, K. Structural Screening and Design of Platinum Nanosamples for Oxygen Reduction / K. Rossi, G.G. Asara, F. Baletto // *ACS Catal.* — 2020. — Vol. 10. — P. 3911–3920.
53. Hussain, S. Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review / S. Hussain [et al.] // *Int J Hydrogen Energy.* — 2020. — Vol. 45. — P. 31775–31797.
54. Leontyev, I.N. Catalytic activity of Carbon-supported pt nanoelectrocatalysts. Why reducing the size of pt nanoparticles is not always beneficial / I.N. Leontyev [et al.] // *J Phys Chem C.* — 2011. — Vol. 115. — P. 5429–5434.

55. Ferro, G. Designer Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Controlled Platinum Nanoparticle Locality / G. Ferro [et al.] // *Adv Energy Mater.* — 2024. — No. 2403165.
56. Lee, W.J. Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance / W.J. Lee [et al.] // *NPG Asia Materials.* — 2020. — Vol. 12. — P. 1–13.
57. Yu, K. Degradation mechanisms of platinum nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells: The role of particle size / K. Yu [et al.] // *Chemistry of Materials.* — 2014. — Vol. 26. — P. 5540–5548.
58. Kato, H. In-Situ Liquid TEM Study on the Degradation Mechanism of Fuel Cell Catalysts / H. Kato // *SAE International Journal of Alternative Powertrains.* — 2016. — Vol. 5. — P. 189–194.
59. Yang, Z. An effective and durable interface structure design for oxygen reduction and methanol oxidation electrocatalyst / Z. Yang [et al.] // *Appl Surf Sci.* — 2019. — Vol. 487. — P. 655–663.
60. Zhang, R. Pore-scale and multiscale study of effects of Pt degradation on reactive transport processes in proton exchange membrane fuel cells / R. Zhang [et al.] // *Appl Energy.* — 2019. — Vol. 253. — No. 113590.
61. Prokop, M. Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation / M. Prokop, M. Drakselova, K. Bouzek // *Curr Opin Electrochem.* — 2020. — Vol. 20. — P. 20–27.
62. Suter, T.A.M. Engineering Catalyst Layers for Next-Generation Polymer Electrolyte Fuel Cells: A Review of Design, Materials, and Methods / T.A.M. Suter [et al.] // *Adv Energy Mater.* — 2021. — Vol. 11. — No. 2101025.
63. Meier, J.C. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions / J.C. Meier [et al.] // *ACS Catal.* — 2012. — Vol. 2. — P. 832–843.

64. Martínez-Hincapié, R. Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: From Bimetallic Platinum Alloys to Complex Solid Solutions / R. Martínez-Hincapié, V. Čolić // *ChemEngineering*. — 2022. — Vol. 6. — No. 19.
65. Paperzh, K. Accelerated stress tests for Pt/C electrocatalysts: An approach to understanding the degradation mechanisms / K. Paperzh [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2024. — Vol. 952. — No. 117972.
66. Arán-Ais, R.M. Identical Location Transmission Electron Microscopy Imaging of Site-Selective Pt Nanocatalysts: Electrochemical Activation and Surface Disorder / R.M. Arán-Ais [et al.] // *J Am Chem Soc*. — 2015. — Vol. 137. — P. 14992–14998.
67. Đukić, T. Stability challenges of carbon-supported Pt-nanoalloys as fuel cell oxygen reduction reaction electrocatalysts / T. Đukić [et al.] // *Chemical Communications*. — 2022. — Vol. 58. — P. 13832–13854.
68. Jovanović, P. New insight into platinum dissolution from nanoparticulate platinum-based electrocatalysts using highly sensitive in situ concentration measurements / P. Jovanović [et al.] // *ChemCatChem*. — 2014. — Vol. 6. — P. 449–453.
69. Topalov, A.A. Dissolution of platinum: Limits for the deployment of electrochemical energy conversion? / A.A. Topalov [et al.] // *Angew Chem Int Ed*. — 2012. — Vol. 51. — P. 12613–12615.
70. Fuchs, T. Structure dependency of the atomic-scale mechanisms of platinum electro-oxidation and dissolution / T. Fuchs [et al.] // *Nature Catalysis*. — 2020. — Vol. 3. — P. 754–761.
71. Cherevko, S. Dissolution of Platinum in the Operational Range of Fuel Cells / S. Cherevko [et al.] // *ChemElectroChem*. — 2015. — Vol. 2. — P. 1471–1478.
72. Ji, S.G. Does the Encapsulation Strategy of Pt Nanoparticles with Carbon Layers Really Ensure Both Highly Active and Durable Electrocatalysis in Fuel Cells? / S.G. Ji [et al.] // *ACS Catal*. — 2022. — Vol. 12. — P. 7317–7325.

73. Arenz, M. Fuel cell catalyst degradation: Identical location electron microscopy and related methods / M. Arenz, A. Zana // *Nano Energy*. — 2016. — Vol. 29. — P. 299–313.
74. Zhang, J. Stabilizing Pt-Based Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction: Fundamental Understanding and Design Strategies / J. Zhang [et al.] // *Advanced Materials*. — 2021. — Vol. 33. — No. 2006494.
75. Mani, P. In-Situ, In-Layer De-Alloying of Pt-M Intermetallics for High Performance PEMFC Electrode Layers: MEA Activity and Durability Studies / P. Mani [et al.] // *ECS Trans.* — 2007. — Vol. 11. — P. 933–939.
76. Gatalo, M. Importance of Chemical Activation and the Effect of Low Operation Voltage on the Performance of Pt-Alloy Fuel Cell Electrocatalysts / M. Gatalo [et al.] // *ACS Appl Energy Mater.* — 2022. — Vol. 5. — P. 8862–8877.
77. Takei, C. Load cycle durability of a graphitized carbon black-supported platinum catalyst in polymer electrolyte fuel cell cathodes / C. Takei [et al.] // *J Power Sources*. — 2016. — Vol. 324. — P. 729–737.
78. Sandbeck, D.J.S. The Dissolution Dilemma for Low Pt Loading Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalysts / D.J.S. Sandbeck [et al.] // *J Electrochem Soc.* — 2020. — Vol. 167. — No. 164501.
79. Yang, Z. Systematic study on the impact of Pt particle size and operating conditions on PEMFC cathode catalyst durability / Z. Yang [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2011. — Vol. 158. — P. B1439–B1445.
80. Liu, F. An Experimental Investigation of the Effect of Platinum on the Corrosion of Cathode Carbon Support in a PEMFC / F. Liu [et al.] // *ChemSusChem*. — 2022. — Vol. 15. — No. e202102726.
81. Reshetenko, T.V. Study of low concentration CO poisoning of Pt anode in a proton exchange membrane fuel cell using spatial electrochemical impedance spectroscopy / T.V. Reshetenko [et al.] // *J Power Sources*. — 2014. — Vol. 269. — P. 344–362.

82. Reshetenko, T.V. Impacts of operating conditions on the recovery of proton exchange membrane fuel cells exposed to sulfur dioxide in an air stream / T.V. Reshetenko // *J Power Sources*. — 2023. — Vol. 559. — No. 232676.
83. Alinejad, S. Carbon-Supported Platinum Electrocatalysts Probed in a Gas Diffusion Setup with Alkaline Environment: How Particle Size and Mesoscopic Environment Influence the Degradation Mechanism / S. Alinejad [et al.] // *ACS Catal.* — 2020. — Vol. 10. — P. 13040–13049.
84. Ohma, A. Membrane and Catalyst Performance Targets for Automotive Fuel Cells by FCCJ Membrane, Catalyst, MEA WG / A. Ohma [et al.] // *ECS Trans.* — 2011. — Vol. 41. — P. 775–784.
85. Zhang, Y. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test / Y. Zhang [et al.] // *J Power Sources*. — 2015. — Vol. 273. — P. 62–69.
86. Bertin, E. Durability study of platinum nanoparticles supported on gas-phase synthesized graphene in oxygen reduction reaction conditions / E. Bertin [et al.] // *Appl Surf Sci.* — 2019. — Vol. 467–468. — P. 1181–1186.
87. Pizzutilo, E. On the Need of Improved Accelerated Degradation Protocols (ADPs): Examination of Platinum Dissolution and Carbon Corrosion in Half-Cell Tests / E. Pizzutilo [et al.] // *J Electrochem Soc.* — 2016. — Vol. 163. — P. F1510–F1514.
88. Đukić, T. Understanding the Crucial Significance of the Temperature and Potential Window on the Stability of Carbon Supported Pt-Alloy Nanoparticles as Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts / T. Đukić [et al.] // *ACS Catal.* — 2022. — Vol. 12. — P. 101–115.
89. Lagarteira, T. Oxygen reduction stability of graphene-supported electrocatalyst: Electrochemical and morphological evidences / T. Lagarteira [et al.] // *Int J Hydrogen Energy*. — 2023. — Vol. 48. — P. 20901–20913.
90. Watanabe, M. Achievement of distinctively high durability at nanosized Pt catalysts supported on carbon black for fuel cell cathodes / M. Watanabe [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2018. — Vol. 819. — P. 359–364.

91. Zhao, Z. Evidences of the migration of Pt crystallites on high surface area carbon supports in the presence of reducing molecules / Z. Zhao, L. Dubau, F. Maillard // *J Power Sources*. — 2012. — Vol. 217. — P. 449–458.
92. Dubau, L. An identical-location transmission electron microscopy study on the degradation of Pt/C nanoparticles under oxidizing, reducing and neutral atmosphere / L. Dubau [et al.] // *Electrochim Acta*. — 2013. — Vol. 110. — P. 273–281.
93. Castanheira, L. Carbon corrosion in proton-exchange membrane fuel cells: Effect of the carbon structure, the degradation protocol, and the gas atmosphere / L. Castanheira [et al.] // *ACS Catal*. — 2015. — Vol. 5. — P. 2184–2194.
94. Yano, H. Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells / H. Yano [et al.] // *Nano Energy*. — 2016. — Vol. 29. — P. 323–333.
95. Rotating Disk-Electrode Aqueous Electrolyte Accelerated Stress Tests for PGM Electrocatalyst/Support Durability Evaluation DOE Durability Working Group 10/4/2011 [Electronic resource]. 2011.
96. Nagai, T. Improved Accelerated Stress Tests for ORR Catalysts Using a Rotating Disk Electrode / T. Nagai, C. Jahn, H. Jia // *J Electrochem Soc*. — 2019. — Vol. 166. — P. F3111–F3115.
97. Liu, D. Boron induced strong metal-support interaction for high sintering resistance of Pt-based catalysts toward oxygen reduction reaction / D. Liu [et al.] // *Appl Surf Sci*. — 2022. — Vol. 604. — No. 154466.
98. Cheng, T. A Robust Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction Assembled with Pt Nanoclusters and a Melem-Modified Carbon Support / T. Cheng [et al.] // *Energy Technology*. — 2022. — Vol. 10. — No. 2200680.
99. Qiu, H.J. Nanoporous high-entropy alloys for highly stable and efficient catalysts / H.J. Qiu [et al.] // *J Mater Chem A Mater*. — 2019. — Vol. 7. — P. 6499–6506.

100. Mi, S. Porous Pt₃Ni with enhanced activity and durability towards oxygen reduction reaction / S. Mi [et al.] // RSC Adv. — 2018. — Vol. 8. — P. 15344–15351.
101. Bhattacharya, D. Extended-surface thin film platinum electrocatalysts with tunable nanostructured morphologies / D. Bhattacharya [et al.] // JACS Au. — 2023. — 2023. — Vol. 3. — P. 2269–2279.
102. Takimoto, D. Platinum nanosheets synthesized via topotactic reduction of single-layer platinum oxide nanosheets for electrocatalysis / D. Takimoto [et al.] // Nature Communications. — 2023. — Vol. 14. — P. 1–9.
103. Yu, K. Understanding the Degradation Mechanisms of Pt Electrocatalysts in PEMFCs by Combining 2D and 3D Identical Location TEM / K. Yu [et al.] // Nano Lett. — 2023. — Vol. 23. — P. 1858–1864.
104. Spasov, D.D. On the Influence of Composition and Structure of Carbon-Supported Pt-SnO₂ Hetero-Clusters onto Their Electrocatalytic Activity and Durability in PEMFC / D.D. Spasov [et al.] // Catalysts. — 2019. — Vol. 9. — No. 803.
105. Shen, S. Exploration of significant influences of the operating conditions on the local O₂ transport in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) / S. Shen [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2017. — Vol. 19. — P. 26221–26229.
106. Wang, C. The Experimental Measurement of Local and Bulk Oxygen Transport Resistances in the Catalyst Layer of Proton Exchange Membrane Fuel Cells / C. Wang [et al.] // J Phys Chem Lett. — 2017. — Vol. 8. — P. 5848–5852.
107. Kobayashi, A. Effect of Pt Loading Percentage on Carbon Blacks with Large Interior Nanopore Volume on the Performance and Durability of Polymer Electrolyte Fuel Cells / A. Kobayashi [et al.] // ACS Appl Energy Mater. — 2022. — Vol. 5. — P. 316–329.
108. Guterman, V.E. The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts / V.E. Guterman [et al.] // Russian Journal of Electrochemistry. — 2017. — Vol. 53. — P. 531–539.

109. Shokhen, V. Impact of Accelerated Stress Tests on the Cathodic Catalytic Layer in a Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Studied by Identical Location Scanning Electron Microscopy / V. Shokhen [et al.] // ACS Appl Energy Mater. — 2022. — Vol. 5. — P. 11200–11212.
110. Macauley, N. Carbon Corrosion in PEM Fuel Cells and the Development of Accelerated Stress Tests / N. Macauley [et al.] // J Electrochem Soc. — 2018. — Vol. 165. — P. F3148–F3160.
111. Guterman, V.E. Reasons for the differences in the kinetics of thermal oxidation of the support in Pt/C electrocatalysts / V.E. Guterman [et al.] // J Phys Chem C. — 2014. — Vol. 118. — P. 23835–23844.
112. Dendooven, J. Independent tuning of size and coverage of supported Pt nanoparticles using atomic layer deposition / J. Dendooven [et al.] // Nat. Commun. — 2017. — Vol. 8. — No. 1074.
113. Nyabadza, A. A review of physical, chemical and biological synthesis methods of bimetallic nanoparticles and applications in sensing, water treatment, biomedicine, catalysis and hydrogen storage / A. Nyabadza [et al.] // Adv Colloid Interface Sci. — 2023. — Vol. 321. — No. 103010.
114. Liu, H. Controlled Synthesis of Carbon-Supported Pt-Based Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / H. Liu, J. Zhao, X. Li // Electrochemical Energy Reviews. — 2022. — Vol. 5. — P. 1–52.
115. Wiecka, M. Studies on the Formation of Catalytically Active PGM Nanoparticles from Model Solutions as a Basis for the Recycling of Spent Catalysts / M. Wiecka [et al.] // Molecules. — 2022. — Vol. 27. — No. 390.
116. Ramli, N.H. Platinum-based nanoparticles: A review of synthesis methods, surface functionalization, and their applications / N.H. Ramli [et al.] // Microchemical Journal. — 2024. — Vol. 200. — No. 110280.
117. Sharma, G. Novel development of nanoparticles to bimetallic nanoparticles and their composites: A review / G. Sharma [et al.] // J King Saud Univ Sci. — 2019. — Vol. 31. — P. 257–269.

118. Chen, Z. A Review of Top-Down Strategies for the Production of Quantum-Sized Materials / Z. Chen [et al.] // *Small Science*. — 2023. — Vol. 3. — No. 2300086.
119. Schröder, J. Anion dependent particle size control of platinum nanoparticles synthesized in ethylene glycol / J. Schröder [et al.] // *Nanomaterials*. — 2021. — Vol. 11. — No. 2092.
120. Kim, H. Preparation of platinum-based electrode catalysts for low temperature fuel cell / H. Kim, J.N. Park, W.H. Lee // *Catal Today*. — 2003. — Vol. 87. — P. 237–245.
121. Quinson, J. From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: A review on reduction, nucleation and growth mechanisms / J. Quinson, K.M.Ø. Jensen // *Adv Colloid Interface Sci*. — 2020. — Vol. 286. — No. 102300.
122. Rodrigues, T.S. Synthesis of Colloidal Metal Nanocrystals: A Comprehensive Review on the Reductants / T.S. Rodrigues [et al.] // *Chemistry - A European Journal*. — 2018. — Vol. 24. — P. 16944–16963.
123. Shao, M. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction / M. Shao [et al.] // *Chem Rev*. — 2016. — Vol. 116. — P. 3594–3657.
124. Zhou, W. Highly uniform platinum icosahedra made by hot injection-assisted GRAILS method / W. Zhou, J. Wu, H. Yang // *Nano Lett*. — 2013. — Vol. 13. — No. 2870.
125. Guterman, V. Advances in Liquid-Phase Synthesis: Monitoring of Kinetics for Platinum Nanoparticles Formation, and Pt/C Electrocatalysts with Monodispersive Nanoparticles for Oxygen Reduction / V. Guterman [et al.] // *Catalysts*. 2024. — Vol. 14. — No. 728.
126. Quinson, J. Investigating Particle Size Effects in Catalysis by Applying a Size-Controlled and Surfactant-Free Synthesis of Colloidal Nanoparticles in Alkaline Ethylene Glycol: Case Study of the Oxygen Reduction Reaction on Pt / J. Quinson [et al.] // *ACS Catal*. — 2018. — Vol. 8. — P. 6627–6635.

127. Danilenko, M.V. Nucleation/growth of the platinum nanoparticles under the liquid phase synthesis / M.V. Danilenko [et al.] // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2021. — Vol. 630. — No. 127525.
128. Paperzh, K. Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts / K. Paperzh [et al.] // *ACS Appl Energy Mater.* — 2022. — Vol. 5. — P. 9530–9541.
129. Čubová, K. Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation — a review / K. Čubová, V. Čuba // *Radiat Phys Chem.* — 2019. — Vol. 158. — P. 153–164.
130. Sharma, R. Particle Size-Controlled Growth of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles (Pt/C) through Water-Assisted Polyol Synthesis / R. Sharma [et al.] // *ACS Omega.* — 2019. — Vol. 4. — P. 15711–15720.
131. Zhang, Z. Controllable Surfactant-free Synthesis of Colloidal Platinum Nanocuboids Enabled by Bromide Ions and Carbon Monoxide / Z. Zhang [et al.] // *ChemElectroChem.* — 2022. — Vol. 9. — No. e202101726.
132. Quinson, J. Surfactant-Free Colloidal Syntheses of Precious Metal Nanoparticles for Improved Catalysts / J. Quinson, S. Kunz, M. Arenz // *ACS Catal.* — 2023. — Vol. 13. — P. 4903–4937.
133. Paperzh, K. UV radiation effect on the microstructure and performance of electrocatalysts based on small Pt nanoparticles synthesized in the liquid phase / K. Paperzh [et al.] // *Colloid and Interface Science Communications.* — 2021. — Vol. 45. — No. 100517.
134. Gan, L. Influence of reaction temperature on the particle-composition distributions and activities of polyol-synthesized Pt-Ru/C catalysts for methanol oxidation / L. Gan [et al.] // *J Power Sources.* — 2009. — Vol. 191. — P. 233–239.
135. Chou, C.C. Effects of reduction temperature and pH value of polyol process on reduced graphene oxide supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction / C.C. Chou, C.H. Liu, B.H. Chen // *Energy.* — 2014. — Vol. 70. — P. 231–238.

136. Chang, S.H. CO-assisted synthesis of finely size-controlled platinum nanoparticles / S.H. Chang [et al.] // *Commun Chem.* — 2011. — Vol. 47. — P. 3864–3866.
137. Bönemann, H. Formation of Colloidal Transition Metals in Organic Phases and Their Application in Catalysis / H. Bönemann [et al.] // *Angew Chem Int Ed.* — 1991. — Vol. 30. — P. 1312–1314.
138. Quinson, J. Spatially Localized Synthesis and Structural Characterization of Platinum Nanocrystals Obtained Using UV Light / J. Quinson [et al.] // *ACS Omega.* — 2018. — Vol. 3. — P. 10351–10356.
139. Harada, M. Nucleation and aggregative growth process of platinum nanoparticles studied by in situ quick xafs spectroscopy / M. Harada, Y. Kamigaito // *Langmuir.* — 2012. — Vol. 28. — P. 2415–2428.
140. Čuba, V. Preparation of inorganic crystalline compounds induced by ionizing, UV and laser radiations / V. Čuba [et al.] // *Radiat Phys Chem.* — 2012. — Vol. 81. — P. 1411–1416.
141. Kacenauskaite, L. UV-induced synthesis and stabilization of surfactant-free colloidal Pt nanoparticles with controlled particle size in ethylene glycol / L. Kacenauskaite [et al.] // *ChemNanoMat.* — 2017. — Vol. 3. — P. 89–93.
142. Guo, J.W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells / J.W. Guo [et al.] // *Electrochim Acta.* — 2005. — Vol. 51. — P. 754–763.
143. Fievet, F. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions / F. Fievet [et al.] // *Chem Soc Rev.* — 2018. — Vol. 47. — P. 5187–5233.
144. Huy, H.A. Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications. / H.A. Huy [et al.] // *Vietnam J Sci Technol.* — 2016. — Vol. 54. — P. 472–482.
145. Martínez-Rodríguez, R.A. Synthesis of Pt nanoparticles in water-in-oil microemulsion: Effect of HCl on their surface structure / R.A. Martínez-Rodríguez [et al.] // *J Am Chem Soc.* — 2014. — Vol. 136. — P. 1280–1283.

146. Chen, J. Studies on how to obtain the best catalytic activity of Pt/C catalyst by three reduction routes for methanol electro-oxidation / J. Chen [et al.] // *Electrochem commun.* — 2011. — Vol. 13. — P. 314–316.
147. Khulbe, R. Polyol Synthesis of Nanoparticles: A Decade of Advancements and Insights / R. Khulbe [et al.] // *Asian J. Chem.* — 2023. — Vol. 35. — P. 2618–2630.
148. Quinson, J. Surfactant-free synthesis of size controlled platinum nanoparticles: Insights from in situ studies / J. Quinson [et al.] // *Appl Surf Sci.* — 2021. — Vol. 549. — No. 149263.
149. Kobayashi, M. Cross β -alkylation of primary alcohols catalysed by DMF-stabilized iridium nanoparticles / M. Kobayashi [et al.] // *Org Biomol Chem.* — 2021. — Vol. 19. — P. 1950–1954.
150. Veizaga, N. Deposition of Pt nanoparticles on different carbonaceous materials by using different preparation methods for PEMFC electrocatalysts / N. Veizaga [et al.] // *Int J Hydrogen Energy.* — 2012. — Vol. 37. — P. 17910–17920.
151. Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? / Y. Xia [et al.] // *Angew Chem Int Ed.* — 2009. — Vol. 48. — P. 60–103.
152. Chave, T. Mechanism of Pt IV sonochemical reduction in formic acid media and pure water / T. Chave [et al.] // *Chem. Eur. J.* — 2012. — Vol. 18. — P. 3879.
153. Wang, L. Rapid and efficient synthesis of platinum nanodendrites with high surface area by chemical reduction with formic acid / L. Wang [et al.] // *Chemistry of Materials.* — 2010. — Vol. 22. — P. 2835–2841.
154. Павлец, А.С. Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода топливного элемента с протонообменной мембраной: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 1.4.6 / Павлец Ангелина Сергеевна. — Черноголовка, 2024. — 130 с.

155. Langford, J.I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J.I. Langford, A.J.C. Wilson // *J Appl Crystallogr.* — 1978. — Vol. 11. — P. 102–113.
156. Shinozaki, K. Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique / K. Shinozaki [et al.] // *J. Electrochem. Soc.* — 2015. — Vol. 162. — P. F1144–F1158.
157. Curtin, S. Fuel Cell Technologies Market Report [Electronic resource] / S. Curtin, J. Gangi // *Energy Efficient & Renewable Energy.* — 2014. — URL: http://energy.gov/sites/prod/files/2015/10/f27/fcto_2014_market_report.pdf.
158. Leontyev, I.N. Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations / I.N. Leontyev [et al.] // *RSC Adv.* — 2014. — Vol. 4. — P. 35959–35965.
159. Salgado, J.R.C. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support / J.R.C. Salgado [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2008. — Vol. 10. — P. 6796.
160. Favilla, P.C. Size control of carbon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells / P.C. Favilla [et al.] // *Chem Eng Sci.* — 2013. — Vol. 101. — P. 27–34.
161. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев — 2-е изд., испр. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — 416 с.
162. Zhang, Y. Toward an objective performance evaluation of commercial Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction: Effect of catalyst loading / Y. Zhang [et al.] // *Electrochim Acta.* — 2022. — Vol. 429. — No. 140953.
163. Guterman, V.E. Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts / V.E. Guterman [et al.] // *Electrocatalysis.* — 2018. — Vol. 9. — P. 550–562.

164. Banerjee, R. Detection of Ambient Oxidation of Ultrasmall Supported Platinum Nanoparticles with Benchtop Powder X-Ray Diffraction / R. Banerjee [et al.] // *Catal Letters*. — 2017. — Vol. 147. — P. 1754–1764.
165. Gránásy, L. Heterogeneous nucleation of/on nanoparticles: a density functional study using the phase-field crystal model / L. Gránásy [et al.] // *Chem Soc Rev*. — 2014. — Vol. 43. — P. 2159–2173.
166. Paperzh, K.O. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing / K.O. Paperzh [et al.] // *Int J Hydrogen Energy*. — 2023. — Vol. 48. — P. 22401–22414.
167. Bayan, Y. Control Over Morphological Characteristics of the Pt/C Catalysts Obtained by the Liquid-Phase Synthesis / Y. Bayan [et al.] // *Springer Proceedings in Materials*. — 2024. — Vol. 41. — P. 3–15.
168. Briskeby, S.T. Preparation of electrocatalysts by reduction of precursors with sodium citrate / S.T. Briskeby [et al.] // *RSC Adv*. — 2014. — Vol. 4. — P. 44185–44192.
169. Kacenauskaite, L. Synthesis mechanism and influence of light on unprotected platinum nanoparticles synthesis at room temperature / L. Kacenauskaite [et al.] // *ChemNanoMat*. — 2016. — Vol. 2. — P. 104–107.
170. Schroder, J. Visible-Light-Induced Synthesis of “surfactant-Free” Pt Nanoparticles in Ethylene Glycol as a Synthetic Approach for Mechanistic Studies on Nanoparticle Formation / J. Schroder, S. Neumann, S. Kunz // *J Phys Chem C*. — 2020. — Vol. 124. — P. 21798–21809.
171. Zheng, L. Photochemical Synthesis of Radiate Titanium Oxide Microrods Arrays Supporting Platinum Nanoparticles for Photoassisted Electrooxidation of Methanol / L. Zheng [et al.] // *Adv Mater Interfaces*. — 2018. — Vol. 5. — No. 1800748.
172. Alekseenko, A.A. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts / A.A. Alekseenko [et al.] // *Inorganic Materials*. — 2015. — Vol. 51. — P. 1258–1263.

173. Chen, S. Initial Reaction Mechanism of Platinum Nanoparticle in Methanol-Water System and the Anomalous Catalytic Effect of Water / S. Chen [et al.] // Nano Lett. — 2015. — Vol. 15. — P. 5961–5968.
174. Paperzh, K. Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation / K. Paperzh [et al.] // Inorganics. — 2023. — Vol. 11. — No. 237.
175. Qi, Y. Insight into carbon corrosion of different carbon supports for Pt-based electrocatalysts using accelerated stress tests in polymer electrolyte fuel cells / Y. Qi [et al.] // J Power Sources. — 2022. — Vol. 551. — No. 232209.
176. Paperzh, K. High-performance electrocatalyst for PEMFC cathode: Combination of ultra-small platinum nanoparticles and N-doped carbon support / K. Paperzh [et al.] // Carbon Trends. — 2024. — Vol. 16. — No. 100383.
177. Shao-Horn, Y. Instability of supported platinum nanoparticles in low-temperature fuel cells / Y. Shao-Horn [et al.] // Top Catal. — 2007. — Vol. 46. — P. 285–305.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Алексеенко А.А. за ценные советы и участие в обсуждении результатов исследований; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за регистрацию рентгеновских дифрактограмм катализаторов; ведущему инженеру НИИ Физической и органической химии ЮФУ к.х.н. Панкову И.В. за съемку фотографий участков поверхности катализаторов с помощью просвечивающей электронной микроскопии; сотрудникам Герасимову Е.Ю. и Малярчуку Н.Н. Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» за проведение исследований электронной микроскопии и удельной поверхности электрокатализаторов.