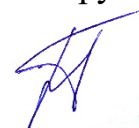


На правах рукописи



ПАПЕРЖ КИРИЛЛ ОЛЕГОВИЧ

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

1.4.6. Электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: Доктор химических наук, профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Официальные оппоненты: **Добровольский Юрий Анатольевич**
доктор химических наук, профессор
ООО «Центр водородной энергетики», генеральный директор

Куриганова Александра Борисовна

доктор технических наук

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», кафедра «Химические технологии», профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Защита диссертации состоится 26 июня 2025 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.288.04 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Воронежский государственный университет» по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская площадь, 1 и на сайте <http://www.science.vsu.ru>.

Автореферат разослан «___» апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



О.Н. Хохлова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 токогенерирующие 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 ПОМТЭ катализатор представляет собой наночастицы (НЧ) платины (реже би- и триметаллические НЧ), осажденные на поверхность углеродного носителя (УН). Распределение НЧ Pt в каталитическом слое должно быть равномерным, что необходимо для облегчения массопереноса в мембранно-электродном блоке (МЭБе). 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 (ЭХАП) 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 Pt по поверхности УН, 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 ПОМТЭ разработаны давно и активно применяются в современных устройствах. Тем не менее высокая стоимость, во многом обусловленная ценой платины, и недолговечность ПОМТЭ на основе Pt-содержащих катализаторов значительно ограничивают и тормозят их внедрение. Департамент энергетики США (DOE) декларировал

определенные цели, которые необходимо достичь при разработке компонентов (мембрана, электрокатализатор, биполярные пластины) 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 0.9 В, потеря масс-активности после стресс-тестирования (в определенном режиме) менее 40%, а также существенное снижение исходного содержания Pt 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 Pt, приводящего к 5-кратному росту каталитической активности Pt/C катализаторов в РВК. Однако одновременное управление формой и размером НЧ Pt 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 НЧ Pt по поверхности УН. Однако авторы не приводят сравнения стабильности материалов одинакового состава, но с разной степенью равномерности распределения НЧ, не учитывают влияние их различной адгезии к УН, которая может быть обусловлена свойствами и составом носителя или методом формирования НЧ. Это не позволяет достоверно говорить о влиянии равномерности пространственного распределения НЧ 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 Pt НЧ 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 Pt в металлические НЧ. 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 УФ-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 УФ-облучение УН в реакционной среде в процессе жидкофазного (ЖФ) синтеза. Воздействие облучения позволяет сузить размерную дисперсию и повысить равномерность пространственного распределения НЧ по поверхности УН, следствием чего является увеличение ЭХАП и активности катализаторов в РВК.

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 пространственных распределений НЧ Pt позволяют повысить устойчивость Pt/C катализаторов к деградации.

Предложен оригинальный способ оценки равномерности пространственного распределения НЧ металлов по поверхности УН, базирующийся на учете числа пересечений изображений НЧ на микрофотографиях, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Теоретическая значимость работы

Установлены новые аспекты влияния условий ЖФ методов получения НЧ Pt и Pt/C катализаторов на их структурно-морфологические и, как следствие, электрохимические (ЭХ) характеристики. Выявлено влияние особенностей микроструктуры Pt/C электрокатализаторов на их каталитическую активность в

РВК и устойчивость к деградации. Установлено влияние условий стресс-тестирования Pt/C электрокатализаторов на изменение их структурно-морфологических характеристик и ЭХ поведения. Разработаны способы оценки равномерности пространственного распределения НЧ и прогнозирования стабильности катализаторов.

Практическая значимость результатов работы

Показано, что высокая равномерность распределения НЧ Pt по размеру и по поверхности УН не только повышают ЭХАП и активность катализатора в РВК, но и компенсируют негативное влияние малого размера НЧ Pt на устойчивость к деградации. С использованием УФ-облучения разработан масштабируемый способ получения Pt/C электрокатализаторов, превышающих коммерческие аналоги по своим функциональным характеристикам как в трехэлектродной ячейке, так и в составе МЭБа ПОМТЭ.

Методология и методы исследования

Для оценки состава, морфологии и ЭХ поведения электрокатализаторов применяли современные физико-химические методы исследования. Определение структурно-морфологических характеристик и состава катализаторов проводили с использованием методов рентгеновской дифрактометрии, гравиметрии, ПЭМ и БЭТ. Определение ЭХАП и активности в РВК, а также стресс-тестирование электрокатализаторов проводили в трехэлектродной ячейке с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ), на торце которого формировали тонкий каталитический слой из исследуемых материалов. Аттестацию мощностных характеристик и устойчивости каталитических слоев к деградации проводили посредством испытаний МЭБов, 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 ЖФ способов синтеза Pt/C электрокатализаторов,

отличающихся микроструктурой, исследовании структурно-морфологических особенностей и ЭХ 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 К1), 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 ионика 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, показаны новизна, научная и практическая значимость

полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

В первой главе обоснована актуальность проблемы получения катодных Pt-содержащих электрокатализаторов для ПОМТЭ, характеризующихся высокой активностью в РВК, повышенной устойчивостью к деградации в процессе функционирования. Рассмотрено влияние содержания Pt, размера, размерного и пространственного распределений НЧ Pt на каталитическую активность в РВК и стабильность Pt/C материалов. Обсуждено влияние различных подходов и вариации условий синтеза для получения Pt/C электрокатализаторов с заданными структурно-морфологическими и, следовательно, ЭХ характеристиками.

Отмечено, что поиск способов получения высокоэффективных и стабильных катализаторов РВК – актуальная проблема современной энергетики.

Во второй главе описаны методы получения Pt/C электрокатализаторов с разным содержанием Pt при использовании в качестве восстановителей формальдегида, муравьиной и молочной кислот в разных условиях (различные температурные режимы, насыщение газом СО или облучение реакционной среды УФ, формирование НЧ Pt в растворе или в присутствии УН марки Vulcan XC72 в суспензии). Представлены методы анализа состава и структурно-морфологических характеристик катализаторов рядом современных физико-химических методов: гравиметрия, рентгеновская дифрактометрия, ПЭМ и БЭТ.

ЭХ характеристики электрокатализаторов изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала и многократного наложения прямоугольных импульсов потенциалов. ЭХАП Pt/C катализаторов определяли методом адсорбции/десорбции атомарного водорода. Активность катализаторов в РВК определяли на ВДЭ с использованием уравнения Коутецкого–Левича. Стресс-тестирование (СТ, УСТ) катализаторов проводили в разных режимах: потенциодинамическое циклирование потенциала в диапазоне значений 0.6–1.0 В в течение 5000 и 20000 циклов в атмосфере Ar ($C_{1.0}^{Ar}$) и 0.6–1.4 В в течение 1000 циклов ($C_{1.4}^{O_2}$) со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с, а также многократное наложение прямоугольных импульсов потенциала с 3-секундной выдержкой при 0.4 и 1.0 В в течение 10000 циклов ($S_{1.0}^{O_2}$). Механизмы и степень деградации оценивали по изменению морфологии и ЭХ поведения катализаторов после стресс-тестирований. В качестве образцов сравнения использовали коммерческие Pt/C катализаторы HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000 с массовой долей Pt ($\omega(Pt)$) 20 и 40%, соответственно.

Аттестацию мощностных характеристик катализаторов проводили в МЭБ с активной площадью 5 см² при 80°C и 100% влажности газов. Стресс-тестирование МЭБ проводили путем попеременной выдержки напряжений 0.6 и 0.95 В по 3 с в течение 10000 циклов при скорости потока H₂ 200 мл/мин и Ar 75 мл/мин.

В третьей главе ЖФ методом синтеза в атмосфере СО синтезирован ряд Pt/C катализаторов с $\omega(\text{Pt})$ от 20.4 до 39%. Средние размеры кристаллитов ($D_{\text{кр}}$) полученных материалов, рассчитанные по уравнению Шеррера, близки и меньше по сравнению с образцами сравнения HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000 (Табл. 1).

Таблица 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, λ , нм
G20	20.4	1.2	2.0	9.6	8.0
G25	24.7	1.2	2.3	9.8	7.8
G30	30.9	1.3	2.6	10.1	7.4
G35	34.0	1.3	2.6	10.4	7.2
G40	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	3.5	5.5	9.9

ПЭМ-исследование Pt/C материалов (Рис. 1) показало, что с ростом $\omega(\text{Pt})$ в катализаторах средний размер НЧ ($D_{\text{нч}}$) увеличивается от 2.0 до 2.6 нм (Табл. 1.). В коммерческих катализаторах HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000, состав которых аналогичен составу G20 и G40, $D_{\text{нч}}$ составляет 2.7 и 3.5 нм, соответственно.

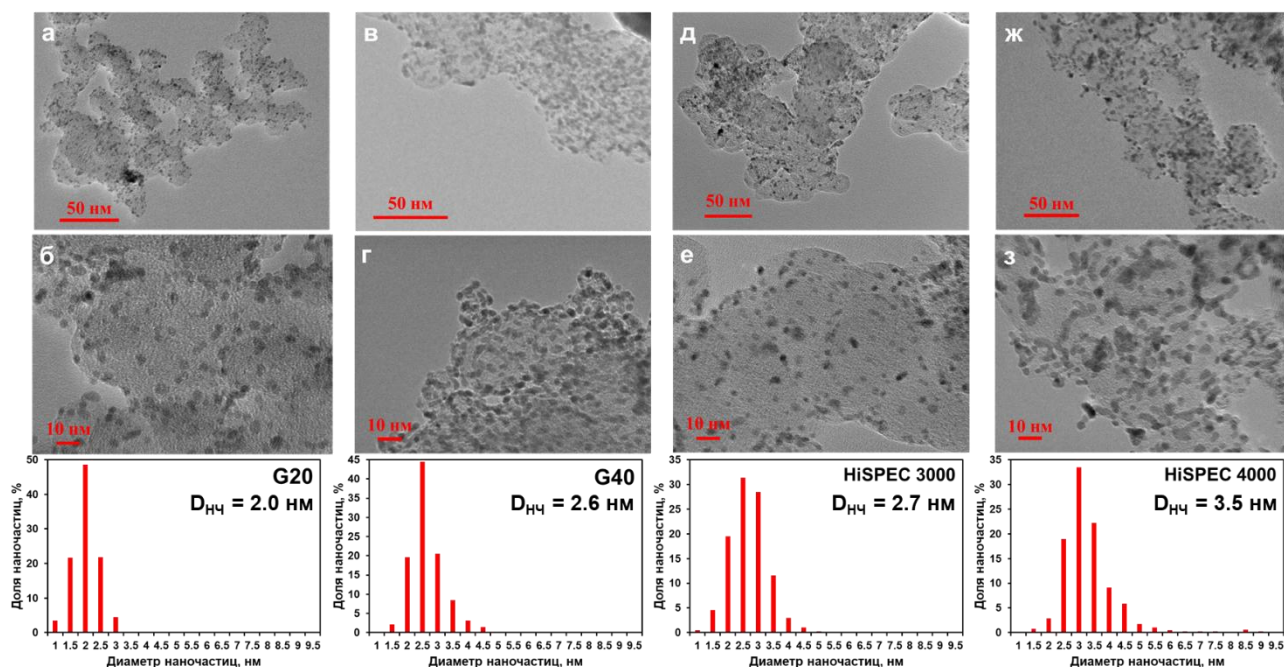


Рисунок 1 – ПЭМ-фотографии образцов Pt/C катализаторов G20 (а, б), G40 (в, г), HiSPEC 3000 (д, е) и HiSPEC 4000 (ж, з) и гистограммы размерного распределения наночастиц в соответствующих материалах

Сравнение гистограмм размерного распределения НЧ свидетельствует о том, что в полученных Pt/C катализаторах меньший размер НЧ сочетается с их более узким размерным распределением, чем в коммерческих образцах сравнения (Рис. 1). Так, например, в образце G20 90% НЧ имеют размер 2.0 ± 0.5 нм, в то время как в коммерческом аналоге HiSPEC 3000 – $D_{НЧ} = 2.75 \pm 0.75$ нм. Аналогичное различие наблюдается при сравнении G40 и HiSPEC 4000.

Нами была предложена оригинальная методика оценки равномерности пространственного распределения НЧ Pt по поверхности УН. Она заключалась в расчете по ПЭМ-фотографиям Pt/C образцов долей НЧ, не соприкасающихся с соседними НЧ, соприкасающихся с одной, двумя или тремя другими НЧ (Рис. 2а–д). При этом мы полагали, что чем меньше число пересекающихся НЧ на ПЭМ-фотографиях, тем более равномерно распределены НЧ по поверхности УН. К недостаткам данного способа относится вынужденная необходимость анализа трехмерного объекта по его двумерному изображению, а также невозможность отбраковки кажущихся пересечений в случае, когда НЧ находятся на нижней и верхней частях углеродной частицы, а перекрываются только их изображения. Тем не менее даже такое сравнение дает полезную информацию, особенно при сравнении Pt/C материалов с близким удельным (на единицу поверхности) числом НЧ и одинаковым УН.

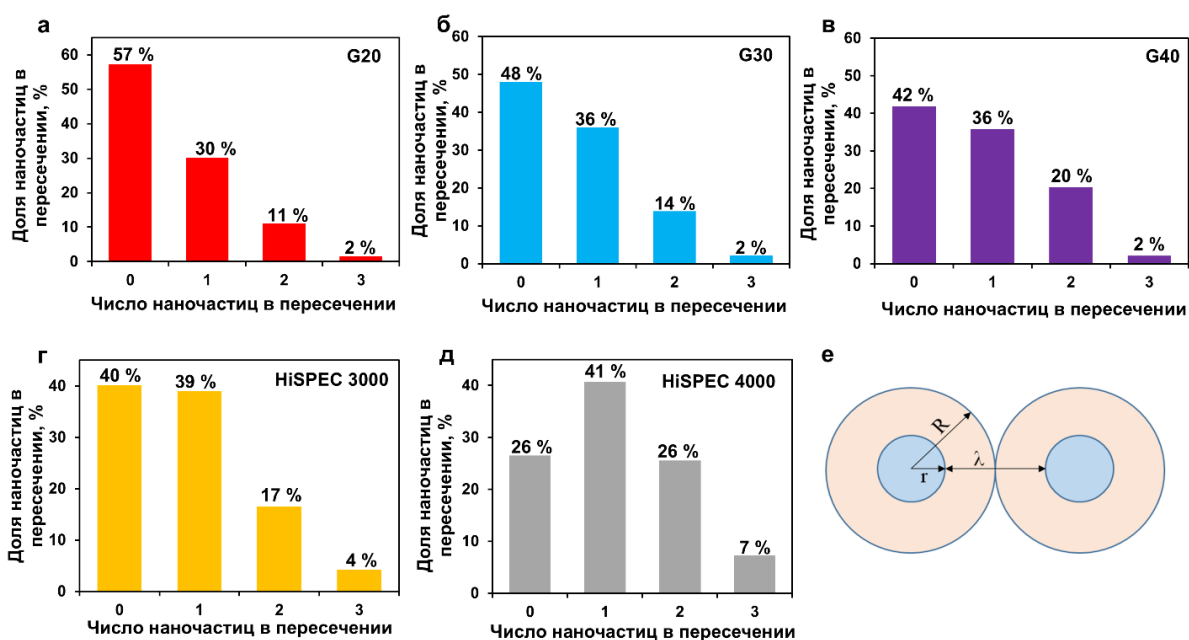


Рисунок 2 – Гистограммы распределения наночастиц по числу пересечений с «соседями» (а–д) и схематическое отображение расположения сферических наночастиц в рамках геометрической модели (е)

Удельное число НЧ на одном квадратном метре УН и среднее расстояние между ними были рассчитаны с использованием упрощенной геометрической модели. При расчете предполагали, что все НЧ Pt в конкретном образце имеют сферическую форму, одинаковый размер и равномерно распределены на плоской поверхности носителя. В рамках модели геометрию распределения НЧ можно

описать, окружив их областью определенного радиуса (R), величина которого зависит от радиуса НЧ (r) и расстояния между ними (λ) (Рис. 2е, Табл. 1).

Оценка равномерности пространственного распределения НЧ Pt свидетельствует о большей равномерности распределения НЧ по поверхности УН в катализаторах серии G по сравнению с коммерческими образцами. Доля НЧ, имеющих одно и более пересечений с «соседями», растет в ряду G20 (43%) < G30 (52%) < G40 (58%) ≤ HiSPEC 3000 (60%) < HiSPEC 4000 (74%). Важно, что вследствие больших $D_{НЧ}$ и средней массы НЧ Pt в коммерческих образцах, удельное число таких НЧ меньше, а среднее расстояние между НЧ больше, чем для НЧ в катализаторах серии G (Табл. 1). Это указывает на отсутствие геометрических причин, вызывающих меньшую упорядоченность распределения НЧ на поверхности УН в коммерческих Pt/C катализаторах.

С ростом $\omega(\text{Pt})$ в катализаторах происходит снижение удельных, в расчете на единицу массы Pt, токов на всех участках ЦВА (Рис. 3а).

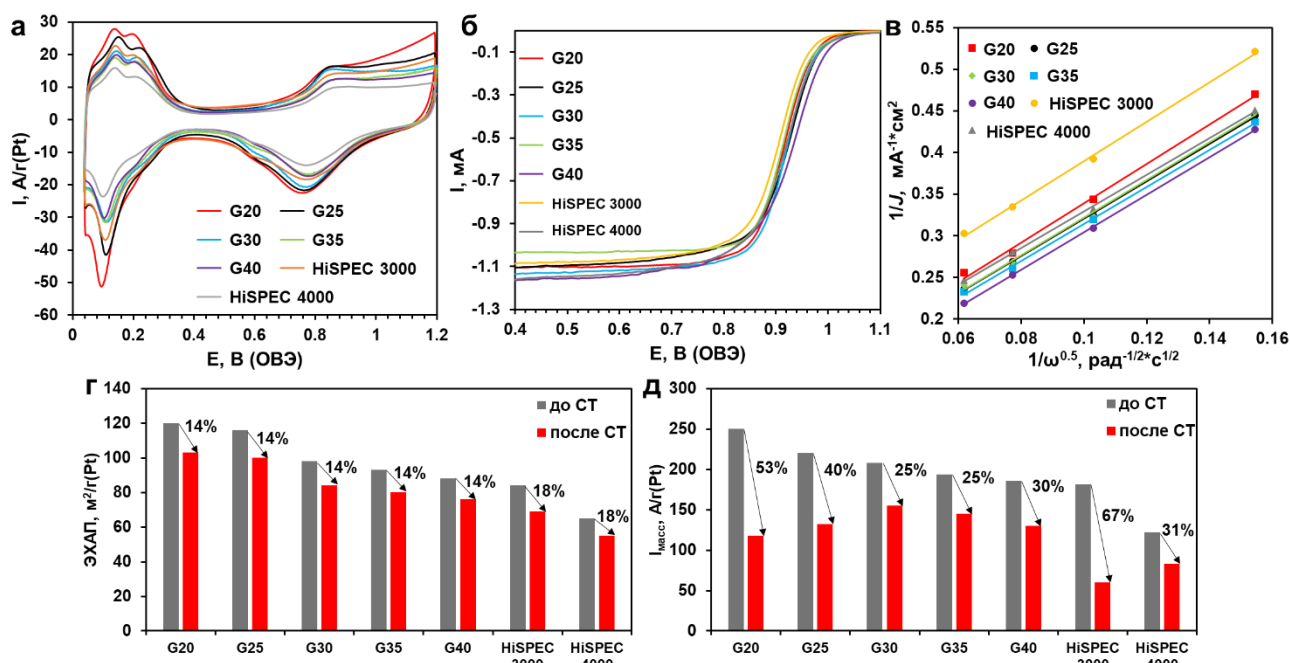


Рисунок 3 – (а) ЦВА Pt/C образцов. 20 мВ/с. Электролит – 0.1 М раствор HClO₄, насыщенный Ag. (б) Вольтамперограммы РВК с линейной разверткой потенциала. Скорость вращения дискового электрода – 1600 об/мин. 20 мВ/с. O₂. (в) Зависимость силы тока (J) от скорости вращения электрода в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В. Гистограммы значений ЭХАП (г) и массовой активности в РВК (д) до и после СТ

С увеличением $\omega(\text{Pt})$ в полученных образцах от 20.4% до 39%, ЭХАП снижается (от 120 до 88 м²/г(Pt)) (Рис. 3г), что обусловлено как увеличением $D_{НЧ}$, так и уменьшением равномерности распределения НЧ из-за усиления их коалесценции (Табл. 1). При сравнении катализаторов одинакового состава видно, что значения ЭХАП коммерческих образцов меньше, чем у полученных катализаторов G (Рис. 3г), что обусловлено вышеописанным отличием их микроструктуры (Табл. 1).

Исследование кинетики РВК проводили методом вольтамперометрии с линейной разверткой с использованием ВДЭ (Рис. 3б). Определенное по наклону прямолинейных зависимостей Коутецкого–Левича (Рис. 3в) количество \bar{n} , участвующих в электровосстановлении молекулы O_2 , на всех катализаторах около 4, что указывает на 4-х электронный механизм реакции. Значения удельных токов всех катализаторов близки и составляют $2.05 \pm 0.15 \text{ A/m}^2(\text{Pt})$. Это указывает на то, что в данном случае изменение $D_{\text{НЧ}}$ в диапазоне от 2.0 до 3.7 нм не оказывает существенного влияния на удельную активность Pt 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 (Рис. 3г, д). Важно отметить, что масс-активность образца G20 почти в 1.5 раза больше таковой у коммерческого аналога HiSPEC 3000.

СТ проводили методом циклирования потенциала в течение 5000 циклов 0.6–1.0 В. Величина степени деградации катализаторов серии G, определенная по изменению ЭХАП, оказалась одинаковой, не зависящей ни от $\omega(\text{Pt})$ в катализаторах, ни от $D_{\text{НЧ}}$ (Рис. 3г). Несмотря на больший размер НЧ Pt 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. Очевидно, что близость размеров НЧ и равномерность их распределения по поверхности УН должны замедлять деградацию, протекающую по механизмам пересадки Pt и агломерации НЧ.

После СТ наблюдается снижение активности катализаторов в РВК, более выраженное для образцов с низким содержанием Pt (около 20%) – G20 и HiSPEC 3000 (Рис. 3д). В результате СТ 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 сильно (Рис. 3г). Это обуславливает близость значений степени деградации, рассчитанной по изменению ЭХАП.

Масс-активность катализаторов в РВК по завершении СТ увеличивается в ряду: $\text{HiSPEC 3000} < \text{HiSPEC 4000} < G20 < G40 \approx G25 < G35 < G30$ (Рис. 3д). Все исследованные катализаторы серии G остались по завершении тестирования более активными в РВК по сравнению с коммерческими катализаторами.

Изменение абсолютных значений ЭХАП в ходе СТ (Рис. 4) удовлетворительно описывается линейной зависимостью (см. коэффициенты корреляции (R^2) на Рис. 4). В ряду катализаторов G20–G40 скорость снижения ЭХАП ($-k \cdot 10^6$), рассчитанная по тангенсу угла наклона прямых, уменьшается с ростом $\omega(\text{Pt})$ в материалах (Рис. 4). При этом значения $-k \cdot 10^6$ в катализаторах с одинаковой $\omega(\text{Pt})$ – G20 и HiSPEC 3000; G40 и HiSPEC 4000, соответственно, близки (Рис. 4).

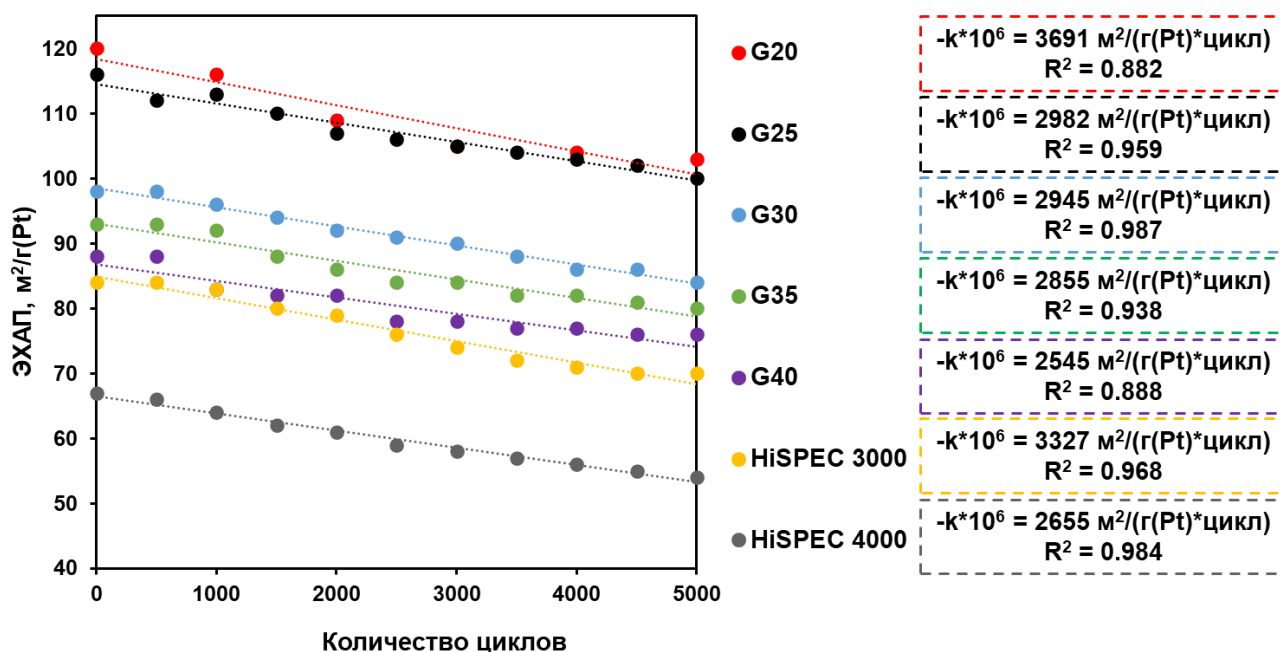


Рисунок 4 – Зависимость значений ЭХАП Pt/C катализаторов от количества циклов СТ, коэффициенты угла наклона прямолинейных зависимостей «ЭХАП – число циклов СТ» для соответствующих катализаторов и параметры корреляции уравнения линейной зависимости

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

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

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

В четвертой главе рассматриваются способы оптимизации ЖФ методов синтеза Pt/C катализаторов с высокими функциональными характеристиками. К ним относились изменение температурного режима и восстанавливающего агента, отсутствие или присутствие УН при химическом восстановлении Pt, а также облучение реакционной среды УФ-излучением.

Исследование влияния T (60, 70, 80 и 90°C) в процессе формальдегидного метода синтеза на микроструктуру и ЭХ поведение Pt/C материалов показало, что с ростом температуры ЭХАП повышается на 10–12 м²/г(Pt).

Катализаторы, полученные в углеродной суспензии, характеризуются большей равномерностью распределения НЧ Pt по поверхности УН и большей ЭХАП по сравнению с аналогами, полученными в растворе с последующим осаждением НЧ Pt на УН, как муравьинокислотным, так и формальдегидным методами синтеза.

Облучение УФ реакционной среды, изначально не содержащей УН, не привело к существенному изменению продолжительностей индукционного периода и стадии нуклеации/роста относительно синтезов без УФ-воздействия. D_{кр}(Pt), значения ЭХАП и активность в РВК катализаторов практически не отличались от аналогов, полученных без УФ-облучения.

УФ-облучение реакционной среды, изначально содержащей УН, может активировать дополнительные центры сорбции/нуклеации НЧ Pt на носителе, что позволит повысить равномерность распределения частиц по поверхности УН в процессе синтеза Pt/C. Для проверки воздействия УФ на микроструктуру и выявления условий получения катализаторов с наибольшими значениями ЭХАП и активности в РВК, Pt/C материалы получали в реакционной среде, изначально содержащей УН, с использованием и без использования УФ-облучения. В качестве восстановителей были выбраны: муравьиная (FA и FA_{UV}) и молочная (LA и LA_{UV}) кислоты, формальдегид (F и F_{UV}).

Pt/C материалы, полученные разными ЖФ методами, характеризуются ω(Pt) от 16 до 20%. В случаях муравьинокислотного (FA) и молочнокислотного (LA) синтезов D_{кр}(Pt) под действием УФ снижается от 3.4 и 2.5 нм, соответственно, до 2.2 нм (FA_{UV}, LA_{UV}). В то же время в условиях формальдегидного синтеза, протекающего с образованием малоразмерных НЧ Pt, D_{кр} изменился в меньшей степени: от 1.4 нм до 1.3 нм. Таким образом, влияние УФ-излучения на структурно-морфологические характеристики Pt/C материалов проявляется при проведении синтеза в углеродной суспензии. Для образцов FA_{UV} и F_{UV} характерно не только сужение размерной дисперсии НЧ Pt, но и упорядочение их распределения по сравнению с FA и F, соответственно (Рис. 5). При этом на ПЭМ-фотографиях образца FA заметно значительное количество агрегатов (Рис. 5а), в то время как в образце FA_{UV} НЧ Pt распределены более равномерно (Рис. 5б). Оценка равномерности распределения НЧ Pt по поверхности УН показала увеличение доли одиночных НЧ Pt в образцах FA_{UV} и F_{UV} по сравнению с их аналогами, полученными без УФ-воздействия (Рис. 5е).

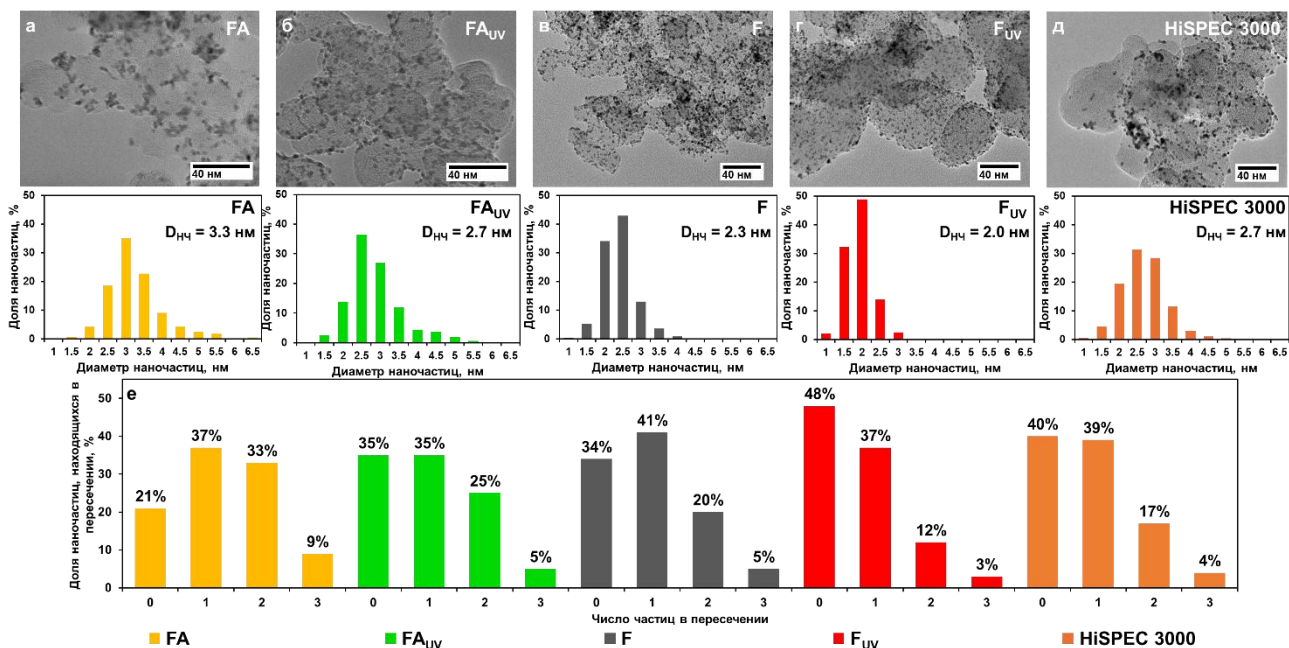


Рисунок 5 – ПЭМ-фотографии образцов Pt/C катализаторов и гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих материалах FA (а), FA_{UV} (б), F (в), F_{UV} (г) и HiSPEC 3000 (д). (е) Гистограммы распределения НЧ по числу пересечений с «соседями»

Это подтверждает гипотезу о том, что УФ-облучение углеродной суспензии в ходе ЖФ синтеза активирует на поверхности УН дополнительные центры сорбции/нуклеации НЧ Pt, что способствует равномерному распределению НЧ. Важно отметить, что полученный катализатор F_{UV} характеризуется наименьшим средним размером НЧ Pt, 90% которых имеют размер 2.0±0.5 нм, и наиболее равномерным пространственным распределением среди изученных катализаторов.

По результатам ЦВА (Рис. 6а) установлено, что облучение реакционной среды УФ приводит к повышению ЭХАП на 10–44% (Рис. 6г) и увеличению E_{1/2} на 10–30 мВ (Рис. 6б) по сравнению с соответствующими аналогами. Судя по наклону линейных зависимостей в координатах Коутецкого–Левича (Рис. 6в), на всех полученных материалах реакция протекает по 4х-электронному механизму. При этом масс-активность в РВК растет в ряду FA < LA < FA_{UV} < LA_{UV} ≤ HiSPEC 3000 < F < F_{UV}, что коррелирует с ростом ЭХАП (Рис. 6г, д).

В целом, влияние УФ-облучения на структурно-морфологические характеристики катализаторов, синтезированных в углеродных суспензиях, позитивно и приводит к увеличению масс-активности соответствующих материалов в РВК. Формальдегидный синтез катализаторов с использованием УФ-облучения реакционной смеси был масштабирован 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}.

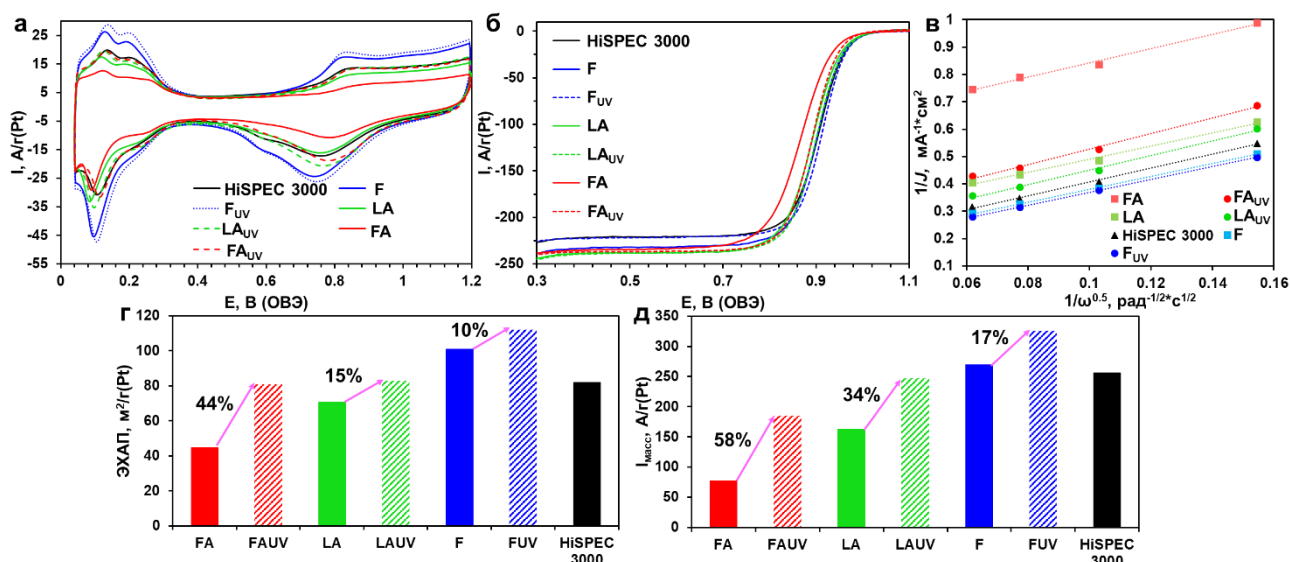


Рисунок 6 – (а) ЦВА Pt/C образцов. 20 мВ/с. 0.1 М HClO_4 , Ar. (б) Кривые РВК. 20 мВ/с. Скорость вращения ВДЭ – 1600 об/мин. 0.1 М HClO_4 . O_2 . (в) Зависимость силы тока от скорости вращения ВДЭ в координатах Коутецкого–Левича при 0.9 В. Гистограммы значений ЭХАП (г) и массовой активности в РВК (д) для Pt/C образцов

В пятой главе рассматриваются различные протоколы УСТ для экспресс-оценки устойчивости катализаторов к деградации в лабораторных условиях на ВДЭ в трехэлектродной ячейке. Важно было понять, позволяют ли разные УСТ выявить значимые особенности ЭХ поведения катализатора в разных условиях или же результаты всех УСТ коррелируют между собой, а, следовательно, для оценки стабильности может быть использован любой протокол. Также представлены результаты тестирования катализаторов в МЭБах ПОМТЭ.

Полученные в 4 главе Pt/C катализаторы F и F_{UV} , а также коммерческий аналог HiSPEC 3000 были подвергнуты УСТ в протоколах $S_{1.0}^{Ar}$, $S_{1.0}^{O_2}$ и $S_{1.4}^{O_2}$. После УСТ для всех материалов характерно снижение токов в водородной и кислородных областях ЦВА (Рис. 7а, б), обусловленное снижением ЭХАП вследствие увеличения среднего размера НЧ Pt и появления агломератов. Использование протоколов УСТ $S_{1.0}^{Ar}$ и $S_{1.0}^{O_2}$ приводит к сходным результатам в изменении значений ЭХАП в каждом материале (Рис. 7в). Это связано с близким изменением размера НЧ в каждом образце. Так, для материала F_{UV} после УСТ средний размер увеличивается до 3.2–3.3 нм, а для HiSPEC 3000 – до 4.0–4.1 нм. Отметим, что продолжительность режима $S_{1.0}^{O_2}$ практически в 3 раза меньше по сравнению с $S_{1.0}^{Ar}$. По увеличению остаточной ЭХАП и стабильности после УСТ во всех протоколах катализаторы располагаются примерно в один и тот же ряд: HiSPEC 3000 < F < F_{UV} . Для всех образцов, прошедших УСТ, кривая РВК и значение потенциала полуволны смещаются в сторону меньших значений (Рис. 7г, д). Для всех материалов наиболее значительное увеличение ΔE наблюдается после УСТ $S_{1.4}^{O_2}$. Также уменьшаются значения масс-активности, рассчитанные по уравнению Коутецкого–Левича (Рис. 7г–е) при потенциале 0.90 В. При этом расположение материалов в ряду по увеличению масс-активности в РВК не меняется: HiSPEC 3000 < F < F_{UV} .

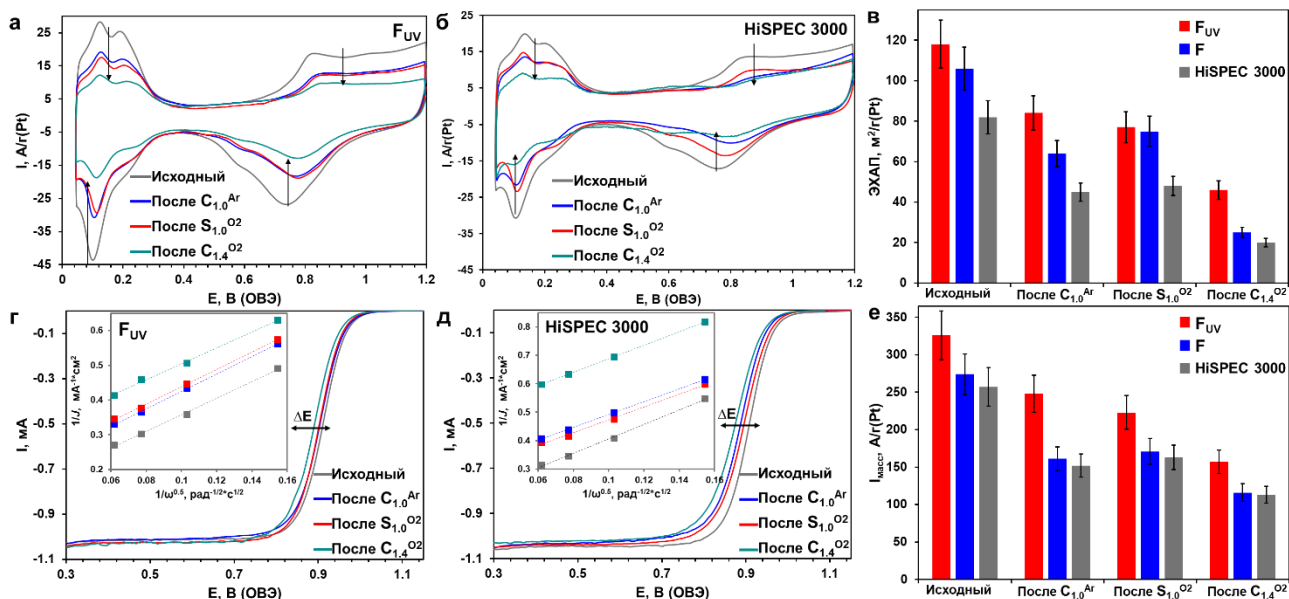


Рисунок 7 – Циклические вольтамперограммы (а, б) и кривые РВК (г, д) катализаторов F_{UV} и HiSPEC 3000 в исходном состоянии и после $C_{1.0}^{Ar}$, $S_{1.0}^{O_2}$ и $C_{1.4}^{O_2}$ протоколов УСТ. Гистограммы значений ЭХАП (в) и $I_{масс}$ (е) до и после различных УСТ. Вставки – зависимости в координатах Коутецкого–Левича, построенные при 0.9 В (г, д)

Отметим, что после УСТ наблюдается незначительное снижение значений предельных диффузионных токов на кривых РВК (Рис. 7г, д). 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 HiSPEC 3000, подвергнутого УСТ $C_{1.4}^{O_2}$, связано с затруднением массопереноса в продеградировавшем каталитическом слое. Об этом же свидетельствует уширение двойной области на ЦВА (Рис. 7б). Полученные результаты указывают на ускоренное окисление УН в процессе $C_{1.4}^{O_2}$ в материале HiSPEC 3000 по сравнению с F_{UV} . Значительная деградация катализаторов в $C_{1.4}^{O_2}$ указывает на важность поиска высокостабильного УН. Независимо от условий проведения УСТ степень деградации материала F_{UV} , оцененная по изменению масс-активности, оказалась меньше по сравнению с материалами F и HiSPEC 3000 в аналогичных протоколах УСТ.

Рекомендуемые DOE и компанией «Тойота» протоколы УСТ различны по диапазону потенциалов, характеру изменения потенциала, количеству циклов и атмосфере, что затрудняет выявление оптимального протокола 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 НЧ с последующим переосаждением Pt 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, УСТ с верхним предельным потенциалом 1.0 В приводят к близкой деградации каждого катализатора. «Выход» в диапазон высоких потенциалов ($C_{1.4}^{O_2}$) не только ускоряет деградацию по вышеупомянутым механизмам, но также вызывает окисление УН, следствием чего является резкое, с учетом малой длительности стресс-теста, ускорение деградации.

В современных коммерчески доступных ПОМТЭ часто применяются Pt/C материалы с $\omega(Pt)$ около 40%. Согласно литературным данным, оптимальная $\omega(Pt)$ составляет от 35 до 40%, что обеспечивает высокую производительность и устойчивость к деградации МЭБа. Поэтому для подтверждения эффективности разработанной методики синтеза высокоэффективных катализаторов нами был получен материал F40-UV с $\omega(Pt)$ около 40%. В качестве катализатора сравнения использовали коммерческий аналог HiSPEC 4000.

При тестировании образцов F40-UV и HiSPEC 4000 в качестве катодных катализаторов в роли анода в обоих МЭБах использовали коммерческий образец HiSPEC 4000. Вольтамперные характеристики (ВАХ) МЭБов на основе исследуемых образцов представлены на Рис. 8.

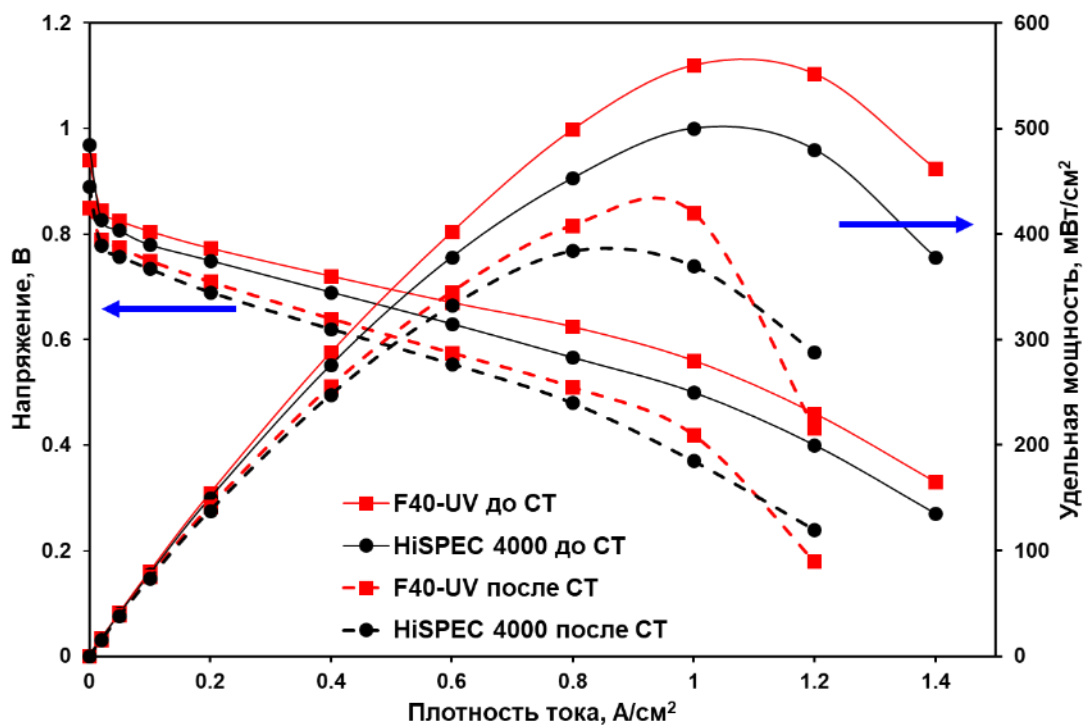


Рисунок 8 – ВАХ и изменение удельной мощности МЭБа ПОМТЭ на основе катодных катализаторов F40-UV и HiSPEC 4000 до и после СТ. Условия испытаний: 80°C, 100% влажность, давление 1.5 Бар, скорость подачи газов $H_2/воздух$ 0.220/0.680 л/мин. Используемая мембрана – Nafion 212. Загрузка платины на катоду 0.3 мг(Pt)/см². Анод – HiSPEC 4000 в количестве 0.4 мг(Pt)/см²

МЭБ с образцом F40-UV характеризуется максимальной мощностью 560 мВт/см², что на 11% выше таковой у коммерческого аналога HiSPEC 4000 (500 мВт/см²).

мВт/см²). Значения напряжений в МЭБе с F40-UV при трех наиболее значимых плотностях токов больше на 4% (0.4 А/см²), 6% (0.6 А/см²) и 9% (0.8 А/см²) по сравнению с HiSPEC 4000. ВАХ в диапазоне токов до 0.4 А/см² 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)).

СТ катализаторов в составе МЭБ проводили согласно протоколу DOE. После СТ наблюдается уменьшение напряжений вольтамперных кривых и мощностных характеристик обоих катализаторов (Рис. 8), связанное с их деградацией, вызванной процессами агломерации и растворения Pt с последующим переосаждением. Резкое уменьшение напряжения и удельной мощности при плотности тока 1.2 А/см², наблюдаемое для МЭБа на основе F40-UV после СТ (Рис. 8), связано с затоплением катодного слоя водой, образующейся в ходе РВК. 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, полученного по разработанной методике с УФ-облучением, характеризуется большей остаточной максимальной удельной мощностью (420 мВт/см²), чем МЭБ на основе коммерческого аналога (384 мВт/см²).

Заключение

Проведенное исследование позволило оптимизировать существующие и разработать новые ЖФ способы получения Pt/C электрокатализаторов, характеризующихся малыми размерами, высокой размерной и пространственной однородностью распределений НЧ. Полученные материалы характеризуются большими значениями ЭХАП, каталитической активности в РВК и сопоставимой или большей устойчивостью к деградации при испытаниях как в трехэлектродной ячейке, так и в составе МЭБа единичного топливного элемента по сравнению с коммерческими аналогами HiSPEC 3000 и HiSPEC 4000.

Pt/C катализаторы, содержащие НЧ Pt малого размера, равномерно распределенные по размеру и поверхности УН, обладают большей каталитической активностью в РВК и устойчивостью к деградации по сравнению с Pt/C аналогами, содержащими более крупные НЧ. ЭХАП синтезированных катализаторов, содержащих около 20.4 и 39.0% масс. Pt, 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 Pt, что снижает деградацию катализатора.

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

1) Увеличение T реакционной среды от 60 до 90°C при синтезе Pt/C электрокатализаторов ЖФ формальдегидным методом в условиях гомогенной нуклеации НЧ ведет к незначительному уменьшению среднего размера кристаллитов и среднего размера НЧ Pt 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 пространственного 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 Pt – 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 МЭБе.

Установлено, что в протоколах УСТ, основанных на многократном циклическом и импульсном изменении потенциала с верхним предельным значением 1.0 В, основными механизмами деградации являются агломерация НЧ и переосаждение Pt. При повышении потенциала до 1.4 В ($C_{1.4}^{O_2}$) преобладающим становится окисление УН, 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 УСТ, 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 РВК 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 МЭБа единичного топливного элемента как до, так и после СТ.

Содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. **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 Journal of Nanotechnology*. — 2021. — Vol. 12. — P. 593–606.

2. **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.] // *Colloids and Interface Science Communications*. — 2021. — Vol. 45. — No. 100517.

3. **Paperzh, K.** Advanced Methods of Controlling the Morphology, Activity, and Durability of Pt/C Electrocatalysts / K. Paperzh [et al.] // *ACS Applied Energy Materials*. — 2022. — Vol. 5. — P. 9530–9541.

4. **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.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. — 2023. — Vol. 48. — P. 22401–22414.

5. **Paperzh, K.** Effect of AST Atmosphere on Pt/C Electrocatalyst Degradation / K. Paperzh [et al.] // *Inorganics*. — 2023. — Vol. 11. — No. 237.

6. **Paperzh, K.** Accelerated Stress Tests for Pt/C Electrocatalysts: An Approach to Understanding the Degradation Mechanisms / K. Paperzh, A. Alekseenko, I. Pankov, V. Guterman // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 2024. — Vol. 952. — No. 117972.

Тезисы и статьи в материалах конференций

7. **Паперж, К.О.** Влияние структурных характеристик на электрохимические параметры Pt/C катализаторов для НТЭ / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко // *Химия: достижения и перспективы: Сборник статей, Ростов-на-Дону. 22–23 мая 2020.* — С. 269–270.

8. **Паперж, К.О.** Влияние структурных характеристик на электрохимические параметры Pt/C / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко // *Новые материалы и перспективные технологии: Тезисы, Москва. 23–27 ноября 2020.* — С. 700–701.

9. **Паперж, К.О.** Влияние структурных характеристик на электрохимические параметры Pt/C / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко // Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии: Тезисы, Москва. 13–15 ноября 2020. — С. 50–51.

10. **Паперж, К.О.** Влияние УФ-излучения на структуру и функциональные характеристики Pt/C электрокатализаторов, синтезированных в жидкой фазе / К.О. Паперж // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»: Материалы, Москва. 12–23 апреля 2021. — С. 331.

11. **Paperzh, K.O.** Influence of UV Radiation During Liquid-Phase Synthesis on The Structural and Electrochemical Characteristics of Pt/C Catalysts / K.O. Paperzh, A.A. Alekseenko, V.E. Guterman // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2021: Proceedings, Sochi. 20–25 september 2021. — P. 230–232.

12. **Паперж, К.О.** Улучшенные методы управления морфологией, активностью и стабильностью Pt/C катализаторов / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман // Химия: достижения и перспективы: Сборник статей, Ростов-на-Дону. 19–21 мая 2022. — С. 638–639.

13. **Паперж, К.О.** Методы управления морфологией и функциональными характеристиками платиносодержащих катализаторов / К.О. Паперж, В.Е. Гутерман // Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов: Сборник тезисов, Москва. 11–13 ноября 2022. — С. 107–108.

14. **Паперж, К.О.** Методы управления морфологией, активностью и стабильностью Pt/C катализаторов / К.О. Паперж, В.Е. Гутерман // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»: Материалы, Москва. 11–22 апреля 2022. — С. 284.

15. **Паперж, К.О.** Устойчивость платиносодержащих электрокатализаторов в процессе их эксплуатации: выбор протокола стресс-тестирования и механизм деградации / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман // Электрохимия в распределенной и атомной энергетике: Сборник, Нальчик. 18–22 сентября 2022. — С. 175–179.

16. **Paperzh, K.** Methods of controlling the morphology, activity, and durability of electrocatalysts / K. Paperzh, A. Alekseenko, V. Guterman // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2023: Proceedings, Sochi. 22–27 may 2023. — P. 207–208.

17. **Паперж, К.О.** Управление морфологией и устойчивостью к деградации платиносодержащих электрокатализаторов / К.О. Паперж, В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко // Электрохимия – 2023: Сборник тезисов, Москва. 23–27 октября 2023. — С. 121–122.

18. **Паперж, К.О.** Управление морфологией и устойчивостью к деградации Pt/C электрокатализаторов / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко, Ю.А. Панкова, В.Е.

Гутерман // Водород как основа низкоуглеродной экономики: Сборник тезисов, Шерегеш. 26 ноября–1 декабря 2023. — С. 64–65.

19. **Паперж, К.О.** Управление структурно-морфологическими и электрохимическими параметрами платиносодержащих электрокатализаторов для водородо-воздушных топливных элементов / К.О. Паперж, В.Е. Гутерман // Современные тенденции развития функциональных материалов: Сборник тезисов, 7–9 ноября Сочи. 2023. — С. 51.

20. **Паперж, К.О.** Управление морфологией и функциональными параметрами платиносодержащих электрокатализаторов / К.О. Паперж, Ю.А. Баян, А.С. Павлец // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы, Томск. 15–19 мая 2023. — С. 543–544.

21. **Паперж, К.О.** Стресс-тестирование Pt/C электрокатализаторов: выбор протокола и механизмы деградации / К.О. Паперж, А.А. Алексеенко // Водородная маёвка: Тезисы, Мезмай. 22–26 апреля 2024. — С. 543–544.

22. **Paperzh, K.** Optimization of methods for synthesis of Pt-based electrocatalysts to increase their functional characteristics / K. Paperzh, J. Pankova, A. Alekseenko, V. Guterman // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2024: Proceedings, Sochi. may 27–june 1 2024. — P. 227–229.

23. **Паперж, К.О.** Контроль морфологии, активности и устойчивости к деградации Pt/C электрокатализаторов / К.О. Паперж, В.Е. Гутерман // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: Тезисы, Черноголовка. 17–23 июня 2024. — С. 617–621.

24. **Паперж, К.О.** Управление структурно-морфологическими и электрохимическими параметрами Pt/C электрокатализаторов для водородо-воздушных топливных элементов / К.О. Паперж // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН – 2024: Материалы, Воронеж. 23–25 сентября 2024. — С. 425–426.

Патенты

25. **Паперж К.О.**, Гутерман В.Е., Алексеенко А.А. Способ получения платиносодержащих катализаторов для топливных элементов и электролизеров, Патент на изобретение RU 2775979 С1 от 12 июля 2022 года.