На правах рукописи lun

Гебретсадик Велдегебриэль Йоханнес

МОРФОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАДКА ПЛАТИНЫ НА ПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ И ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Специальность: 02.00.05 электрохимия

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Воронеж - 2015

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Гутерман Владимир Ефимович

Официальные оппоненты:

Добровольский Юрий Анатольевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН, лаборатория ионики твердого тела, заведующий лабораторией

Ревина Александра Анатольевна, доктор химических наук, профессор, ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН», ведущий научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных материалах

Ведущая организация: ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова»

Защита состоится 18 февраля 2016 г. в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.038.08 по химическим наукам на базе Воронежского государственного университета по адресу: 394006, г. Воронеж, Университетская площадь, 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского государственного университета и на сайте http://www.science.vsu.ru

Автореферат разослан «23» декабря 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д.212.038.08

Cerem -

Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Выяснение взаимосвязи состава, структуры И электрокаталитической активности платиносодержащих наноструктурных материалов является важной фундаментальной проблемой электрохимии и имеет большое значение для решения прикладных аспектов электрохимической энергетики. Pt и ее сплавы являются лучшими электрокатализаторами в химических реакциях, которые протекают в водородно-воздушных, метанольных и некоторых других типах топливных элементов. Поиск эффективных методов управления морфологией, И размером частиц Pt представляет насущную проблему для научного сообщества. Исследователи пытаются понизить содержание драгоценного металла в Pt/C, увеличив при этом масс-активность и стабильность электрокатализатора. Оба этих параметра зависят от морфологических характеристик Pt/C материалов. Интерес к использованию электроосаждения для формирования массива наночастиц Pt на поверхности микро- или наночастиц дисперсных углеродных носителей связан с потенциальными экологическими и технологическими преимуществами подобных методик формирования каталитического слоя, а также с наличием возможностей управления процессами нуклеации и роста частиц осадка.

В настоящей работе исследовалась морфология частиц Pt, осажденных на закрепленный на катоде слой частиц графитизированной углеродной сажи Vulcan XC-72 (Cabot Co.) методом электроосаждения постоянным или импульсным током, а также электрохимическое поведение полученных Pt/C электродов в 0,1 М растворах HClO₄ и их активность в реакции электровосстановления кислорода.

Исследования по теме диссертации поддержаны грантом Южного федерального университета №213.01.-07.2014/10ПЧВГ, совместным проектом министерств образования Эфиопии и России.

Цель исследования - установление взаимосвязи между условиями получения, морфологией (микроструктурой) электролитических осадков Pt дисперсного углеродного поверхности частиц носителя. на электрохимически активной площадью поверхности платины (ЭХАП) и Pt/C электрокатализаторов активностью полученных реакции В электровосстановления кислорода (РВК) в кислых растворах.

Для реализации цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследовано влияние режима электроосаждения (постоянный и импульсный ток) на микроструктуру формируемых частиц Pt и величину их электрохимически активной площади поверхности. Подобрано оптимальное время электроосаждения для получения Pt/C электродов с загрузкой Pt ~ 20% масс. и развитой поверхностью.

2. Изучено влияние состава смешанного растворителя водаэтиленгликоль (ЭГ) и добавок некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ) на микроструктуру и ЭХАП Pt/C катализаторов. 3. Установлена взаимосвязь морфологии (микроструктуры) электролитически полученных Pt/C катализаторов с их ЭХАП.

4. Проведено сравнение каталитической активности полученных Pt/C катализаторов в PBK, определены основные факторы, влияющие на их активность и определено число электронов, участвующих в токогенерирующей реакции.

Научная новизна работы

Показано, как морфологические характеристики частиц Pt (размер, микроструктура, форма, распределение по поверхности), сформированных методом электроосаждения на поверхности слоя дисперсного углеродного Vulcan XC-72 при постоянном количестве пропущенного носителя электричества, зависят от силы тока, условий электроосаждения (постоянный или импульсный ток), состава водно-этиленгликольного растворителя и добавок ПАВ. Частицы осажденной Pt размером от 20 до 200 нм в большинстве случаев имеют сферическую форму и состоят из сросшихся кристаллитов, размером от 2 до 10 нм. Эти частицы обладают развитой поверхностью, вследствие чего значения их ЭХАП находятся в диапазоне от 19 до 43 м²/г(Pt). Величина ЭХАП заметно больше в случае осаждения импульсном током (37 м²/г(Pt) против 20 м²/г(Pt)).

При изучении осадков, полученных из водно-этиленгликольных растворов содержащих от 1 до 50% ЭГ, обнаружено, что влияние ЭГ на тонкую структуру осадка Pt (долю каталитически активных граней) больше проявляется при его высоких концентрациях, когда ЭГ выступает в качестве компонента смешанного растворителя. Влияние же на ЭХАП осадка более выражено в растворах с малой концентрацией ЭГ, где он играет роль ПАВ.

Показано, что введение ПАВ (цитрат калия, нафион, поливинилиденфторид (PVDF)) в электролит платинирования повышает перенапряжение на стадии роста частиц электролитического осадка, следствием чего является уменьшение их размера и увеличение ЭХАП до 34 - 43 м²/г(Pt).

Установлено, что при электроосаждении платины на закрепленный слой дисперсного углеродного носителя, частицы платины осаждаются преимущественно на поверхности, а не в объёме слоя.

Практическая значимость. Полученные результаты демонстрируют новые возможности применения электролитического метода для получения Pt/C материалов, перспективных для использования в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах. В то же время они выявляют ключевую проблему практического использования метода, которую необходимо решить – равномерность распределения частиц платины по толщине слоя пористого углеродного носителя.

Положения, выносимые на защиту:

1. Частицы платины, электролитически сформированные на поверхности слоя дисперсного углеродного носителя, как правило, представляют собой сферолиты с развитой поверхностью, состоящие из

сросшихся кристаллитов платины. Управление морфологией (микроструктурой) осадка платины возможно за счет вариации силы тока и времени электролиза, использования импульсного тока, замены водного растворителя на водно-органический (H₂O – ЭГ), введения ПАВ.

2. ЭХАП электролитически полученных Pt/C материалов, определяется не столько размером частиц (сферолитов) платины, сколько шероховатостью их поверхности, связанной с особенностями агломерации кристаллитов;

3. Каталитическая активность электролитически полученных Pt/C материалов в PBK в значительной степени зависит от доли поверхности Pt, которая приходится на грани кристаллитов с наибольшей каталитической активностью. Это может приводить к ситуации, когда электрокатализаторы с меньшими значениями ЭХАП обладают более высокой масс-активностью.

4. Независимо от условий формирования и морфологии частиц Pt, реакция электровосстановления O₂ на Pt/C катализаторах преимущественно протекает по 4х-электронному механизму, характерному для поликристаллической Pt.

апробация Публикации работы. По результатам И работы опубликовано 4 статьи и 8 тезисов докладов международных и всероссийских конференций. Основные результаты работы докладывались на конференциях, школах семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых: V и VII Международные научно-практические конференции «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологии и медицины» (Ростов-на-Дону, 2013, 2015); "Миссия молодежи в науке (Ростов-на-Дону, 2014); ICANM 2014: International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials (Calgary, Canada, 2014); VII Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых учёных «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (Рязань, 2014); XII международный семинар по магнитному резонансу и VI международная школа молодых ученых ПО магнитному резонансу «Спектроскопия, томография и экология» (Ростов-на-Дону, 2014); ICCSE 2014: International Conference on Chemical Science and Engineering (Venice, Italy, 2014); World Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science, Scientific Future Group Redefining science (UAE, Dubai, 2015).

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 126 стр., состоит из введения, 3х глав, выводов, и содержит 49 рисунков, 9 таблиц. Список литературы включает 142 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, отраженны научная новизна и практическая значимость работы.

В главе 1 представлен литературный обзор, рассматривающий общие закономерности и режимы электроосаждения платины, влияние условий электроосаждения на характеристики полученных осадков. Обсуждается возможность повышения активности полученных осадков при использовании

их в качестве электрокатализаторов за счет оптимизации морфологии, размера и характера распределения частиц Pt по поверхности углеродного носителя. Подробно обсуждаются различные подходы к синтезу Pt/C материалов, их преимущества и недостатки по сравнению с методом электроосаждения. Проанализированы также литературные данные, касающиеся возможных механизмов реализации РВК. Особое внимание уделено анализу различных подходов к электроосаждению платины для улучшения качества осадков (применительно к задачам электрокатализа) при электролитов, органических использовании водных сред и добавок различных ПАВ. Анализ данных литературы послужил основой для выбора методов получения и направлений исследования Pt/C материалов.

В главе 2 описаны используемые материалы и реактивы, методики рабочего В качестве приготовления электрода. электрода при электроосаждении Pt использовали закрепленный поверхности на стеклографитового диска пористый слой порошка графитизированной углеродной сажи Vulcan XC-72 толщиной около 4 нм. Для закрепления и дисперсных частиц углерода использовали полимерное соединения формировали связующее Nafion (Dupont®). Пористый слой порошка посредством нанесения и последующего высушивания капли «чернил», содержащих 6 мг углерода Vulcan XC-72, 900 мкл изопропанола и 100 мкл 0,5% Nafion, гомогенизированных ультразвуком в течение 10 мин.

Электроосаждение проводили в режиме постоянного или импульсного тока (см. гл. 3) при поддержании постоянного количества пропущенного через катод электричества (кроме части работы, посвященной отработке оптимальной методики электроосаждения), соответствующего осаждению количестве 20% масс. от полученного Pt/C. В качестве платины В использовали электролита при осаждении водные или водноэтиленгликольные растворы 1 М H₂SO₄ с добавкой 5 мΜ H_2PtCl_6 . Электроосаждение проводили в условиях вращения дискового электрода со скоростью 1000 об мин⁻¹, электрод и установка для вращения AFMSRE (Pine Research Instrumentation, Inc., USA). Полученные Pt/C электрокатализаторы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA) и сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Supra 25), циклической вольтамперометрии, вольтамперометрии И С линейной разверткой потенциала, (бипотенциостат Pine AFCBP1, Pine Research Instruments, USA) на вращающемся дисковом электроде. ЭХАП определяли по полусумме количеств электричества, затраченных на электрохимическую адсорбцию десорбцию атомарного водорода с поверхности И стандартизированного Pt/C электрода в ходе второго цикла регистрации ЦВА (после предварительных 100 циклов ЦВА в диапазоне потенциалов 0 – 1,2 В). Все потенциалы в работе приведены относительно СВЭ сравнения.

В главе 3.1 представлены и обсуждаются результаты оптимизации параметров электроосаждения и их влияние на величину катодной поляризации при электроосаждении, ЭХАП электролитического осадка (совокупности частиц Pt) сформированного на пористом углеродном носителе Vulcan XC-72. Также проведено сравнение структуры осадков, полученных на поверхности Vulcan XC-72 и стеклографита (Pt/GC).

ЦВА Pt/GC демонстрирует меньшие значения токов по сравнению с образцом, полученным на высокодисперсном углеродном носителе Vulcan XC-72 (рис. 1), и, соответственно, меньшие значения ЭХАП платины (таблица 1). Это связано с большей площадью поверхности Vulcan XC-72 по сравнению со стеклографитом, и большим числом активных центров на поверхности высокодисперсного углерода. Таким образом, формирование частиц Pt на поверхности дисперсного носителя, действительно, способствует существенному развитию поверхности осадка.



Рис. 1 ЦВА 3-х различных электродов: GC-стеклоуглерод без электроосажденной Pt, Pt/GC – платина электроосажденная на поверхности стеклографитового электрода, Pt/Vulcan XC-72 – платина осажденная на поверхности слоя Vulcan XC-72.

Хронопотенциограммы при постоянном токе (рис. 2)

имеют вид, характерный для процесса электроосаждения платины на Ha поверхности инородного носителя. них наблюдаются четыре характерные области, соответствующие различным стадиям процесса электрокристаллизации: 1) адсорбция хлоридных комплексов Pt (IV) на поверхности электрода и образование адсорбированных ионов; 2) разряд адсорбированных ионов и формирование адсорбированных атомов, а затем формирование большого количества центров кристаллизации (зародышей новой фазы); 3) формирование платиновых частиц в процессе роста зародышей; 4) образование макро кластеров и их рост, вплоть до полного заполнения поверхности электрода.

Минимум хронопотенциограмм (рис. 2) отвечает началу процесса формирования зародышей новой фазы. При величины изменении 3) приложенного катодного тока ВИД И параметры (рис. хронопотенциограмм закономерно меняются.



Рис. 2. Типичные хронопотенциограммы процесса электроосаждения платины на поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72, закрепленного на стклографитовом электроде. Сила

катодного тока: 1) 0,47 мА 2) 1,07

мА 3) 1,42 мА.

Особенности нуклеации Pt оказывают существенное влияние на величину площади ее поверхности. После стабилизации потенциала (рис. 2) уже не наблюдается четкой зависимости между силой приложенного тока и установившимся на E,t-кривых значением потенциала. По всей видимости, различные условия зародышеобразования и роста зародышей при изменении величины приложенного тока на первой стадии приводят к формированию осадков с разными значениями ЭХАП, вследствие чего значения истинной плотности тока сближаются.



Рис. 3. Зависимость времени достижения минимума на хронопотециограмме от силы катодного тока при электроосаждении платины на поверхность углеродного носителя Vulcan XC-72.

Значения ЭХАП осадков Рt в материалах, полученных при близком значении $Q=I^*t$, растут с 4 до 19 м²г⁻

¹(Pt) (табл. 1) при увеличении силы тока, а затем стабилизируются. Оптимальная величина тока электроосаждения Pt в водном электролите, позволяющая получить осадок с максимальной ЭХАП составляет 1,42 мА. Именно при этой величине тока проводили дальнейшие исследования.

Табл. 1. Характеристики различных Pt/Vulcan XC-72 электродов, полученных после электроосаждения платины. Расчётная масса осажденной платины – 10,78 мкг.

N⁰	Время,	Катодный	Положение точки		ω,	ЭХАП,
	с	ток, мА	минимума на кривой		%	2 1
			Потенциал	Время, с		$M^2 \Gamma^{-1} Pt$
			минимума, В			
1	5	4,27	- 0,222	0,22	24	17,1
2	7,5	2,84	- 0,254	0,24	26	16,7
3	15	1,42	- 0,161	0,45	24	19,3
4	20	1,07	- 0,008	1,52	29	14,2
5	30	0,71	- 0,145	3,15	23	8,2
6	45	0,47	0,114	5,62	23	12,0
7	60	0,36	0,017	4,44	22	12,3
8	75	0,28	- 0,04	4,44	22	4,4

Раздел 3.2. посвящен изучению микроструктуры полученных Pt/GC и Pt/Vulcan материалов. Реальный размер наночастиц Pt, сформированных на

стеклографита, определенный по данным сканирующей поверхности электронной микроскопии существенно выше, чем размер частиц Pt на поверхности Vulcan XC-72. При этом частицы Рt достаточно равномерно распределены на поверхности углеродного слоя Vulcan XC-72. Большинство частиц характеризуются размером от 20 до 160 нм. Для частиц Pt, поверхности стеклографита, характерно менее сформированных на равномерное распределение по поверхности носителя и более широкое распределение по размеру. Максимальный размер таких частиц достигает 400 нм. Изучение структуры отдельных частиц Pt на стеклографите при большем увеличении (рис 4) показывает, что они имеют развитую поверхность (рис 4в, г) и состоят из нанокристаллов Pt размером 2-5 нм.



Рис. 4. Сканирующая электронная микроскопия. Фотографии частиц платины Pt на поверхности стеклографитового электрода, выполненные с различным увеличением. Условия электроосаждения: пропущенное через катод количество электричества Q = 21 мКл. Сила катодного тока: 1,42 мА.

В разделе 3.3. изучены процессы формирования осадка Рt в H₂O-ЭГ (50:50) электролите, а также морфологические

особенности электрокаталитическая активность осадков Pt, полученных в режимах постоянного (рис. 5а) и импульсного (рис. 5б) тока. Во всех случаях электрического общее количество заряда составляло около 21мКл. электроосаждения Параметры процесса И некоторые характеристики полученных материалов представлены в таблице 2.

При анализе хронопотенциограмм электроосаждения Pt (рис. 5) заметно, что как в постоянном, так и в импульсном режимах величина поляризации процесса осаждения Pt выше в H₂O-ЭГ растворе. Это может быть обусловлено адсорбцией ЭГ на поверхности углерода и растущих наночастиц Pt. Следует отметить большую вязкость электролита в случае использования среды $H_2O-Э\Gamma$, по сравнению с H_2O . Это может затруднять доставку реагента к поверхности электрода, что особенно заметно в случае использования постоянного тока. Таким образом, добавка ЭГ может увеличивать перенапряжение электроосаждения Pt за счет блокировки поверхности и диффузионных затруднений. Аналогичные эффекты наблюдали и другие авторы изучении способов управления микроструктурой при электролитического осадка Pt в водно-органических средах.

Результаты исследования показывают, что для Pt/C образца, полученного в импульсном режиме из водного электролита, значение ЭХАП (37 м²г⁻¹(Pt)) заметно выше, чем для остальных изученных материалов (~20 м²г⁻¹(Pt), таблица 2). При проведении электронно-микроскопического исследования именно для этого материала установлено формирование наименьших по размеру частиц Pt (~30 нм). В то же время, несмотря на

небольшой размер (~50 нм) частиц Pt на электроде, полученном в режиме постоянного тока из H₂O–ЭГ раствора, увеличения ЭХАП для него практически не происходит (табл. 2).



Рис. 5. Хронопотенциометрические кривые электроосаждения Pt на углеродный наноситель Vulcan XC-72 в режиме а) постоянного тока б) импульсного из раствора электролита 5mM H₂PtCl₆, 1M H₂SO₄ в водной среде и среде вода – этиленгликоль.

Полученные Pt/C материалы демонстрируют на рентгенограммах пять характерных дифракционных пиков при значениях в 20 около 40°, 46°, 68°, 81 и 87°, соответствующих отражениям граней Рt (111), (200), (220), (311), и (222), соответственно (рис. 6а). Широкие дифракционные пики Рt в полученных Pt/C материалах указывают на формирование наноразмерных кристаллитов. Расчет среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера показывает, что проведение электролиза в режиме импульсного тока, а также наличие ЭГ в растворе несколько уменьшают средний размер кристаллитов (табл. 2). В то же время, величина ЭХАП не коррелирует с размером кристаллитов, следовательно, шероховатость поверхности формируемых В большей степени собственной частии Pt связана с структурой формирующихся агломератов (сферолитов). нежели размером С кристаллитов, из которых они построены.

Табл. 2. ЭХАП, средний диаметр (d_{cp} , нм) частиц Pt согласно данным СЭМ, и средний размер кристаллитов Pt (D_{cp}) согласно данным РФА. Время осаждения 15 с, сила катодного тока 1,42 мА, Q = 21 мКл, масса электроосажденной Pt - 10,78 мкг.

Режим тока	Растворитель		d _{cp} (нм) СЭМ	D _{ср} (нм) РФА
Постоянный ток	Вода	19 ± 1	150	$11 \pm 0,5$
	Вода - ЭГ	20 ± 1	50*	$9 \pm 0,5$
	Вода	37 ± 2	30	$8 \pm 0,5$
импульсный ток	Вода - ЭГ	17 ± 1	130	$6 \pm 0,5$

* частицы не являются сферическими, поэтому указана их средняя длина – 50 нм. Средняя ширина частиц составляет примерно 30 нм, а сами частицы имеют хлопьевидную форму.

Отметим также, что добавка ЭГ в условиях гальваностатического электроосаждения Pt существенно влияет на микроструктуру осадка. Для

материала, полученного в водной среде, частицы Pt имеют сферическую форму с диаметром 120-180 нм (рис. 7а), а в среде вода-ЭГ размер частиц Pt уменьшается в 2-3 раза, а сами они приобретают хлопьевидную форму (рис. 7б).



Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы для Pt/Vulcan XC-72 материалов а) в широком диапазоне 2 тета; б) в диапазоне 2 тета 37-50 градусов. Образцы Pt/C: CW – I=const, водный электролит; CE – I=const, раствор H₂O - ЭГ; PW- импульсный ток, водный электролит; PE – импульсный ток, раствор H₂O – ЭГ; * - данные отражения принадлежат материалу подложки.

При использовании режима импульсного тока в водной среде

получаемый материал характеризуется меньшим размером сферолитов по сравнению с режимом постоянного тока (рис. 7 а и б). Форма частиц осадка Pt, полученного в режиме импульсного тока не зависит от присутствия ЭГ (рис. 7 в и г).

Очевидно, что в случае применения импульсного режима тока вклад диффузионных ограничений в процессе электроосаждения существенно снижается.



Рис. 7. Изображения СЭМ частиц Pt полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме: а) постоянного тока в водном растворе б) постоянного тока в растворе вода-ЭГ в) импульсного тока в растворе вода-ЭГ.

Потенциодинамические измерения позволили выявить неожиданные отличия в величинах удельной активности и, как

следствие, масс-активности полученных осадков в РВК. Наиболее высокое значение ЭХАП имеет материал PW, осажденный импульсным током из водного раствора. Тем не менее, наибольшие удельная и масс-активность в РВК характерны для материала PE, полученного импульсным методом в водно-этиленгликольном растворе (таблица 3).

Катализаторы, полученные при электроосаждении платины из H_2O -ЭГ растворов, проявили более высокую удельную активность в PBK, чем катализаторы, полученные в аналогичных условиях из водных электролитов. С учетом установленного влияния ЭГ на морфологию и каталитическую активность электролитической платины, было решено более подробно изучить влияние содержания ЭГ в электролите платинирования на характеристики осадков, чему посвящен **раздел 3.4**.

По результатам вольтамперометрии, добавка ЭГ в электролит платинирования значительно увеличивает каталитическую активность в РВК

(таблица 5), что может быть связанно со значительным изменением морфологии и ЭХАП осадка (Табл. 4). Значения ЭХАП электролитических осадков Pt,

Образец	Условия	ЭХАП,		Macc-		Удельна	я актив	ность,
	получения	$M^2 \Gamma^{-1}_{Pt}$	активность, Λr^{-1}		$A M^{-2}Pt$			
					Потенциал В			
			1101	снциал	, Б	1101	снциал,	D
			0,75	0,78	0,8	0,75	0,78	0,8
CW	I=const, водный электролит	19	1,7	1,2	1,0	0,09	0,06	0,05
CE	I=const, H ₂ O-ЭГ электролит	20	11,5	6,5	4,1	0,57	0,32	0,20
PW	Импульсный ток, водный электролит	37	10,0	6,0	3,9	0,27	0,16	0,10
PE	Импульсный ток, H ₂ O-ЭГ электролит	17	13,9	8,7	5,6	0,82	0,52	0,33

Табл. 3. Характеристика Pt/C катализаторов, полученных электроосаждением

полученных из электролитов с разным содержанием ЭГ (1, 5, 10, 30, и 50%) возрастают в ряду Pt0≈Pt50<Pt30≤Pt10<Pt5≈Pt1 (см. таблицу 4). Очевидно, что влияние ЭГ на ЭХАП больше проявляется при малых концентрациях, а не в случае проведения электролиза в электролите на основе смешанного растворителя с близкими концентрациями воды и ЭГ. Такой эффект, повидимому, связан с особенностями адсорбции молекул ЭГ на поверхности углерода и растущих частиц Pt. При малых концентрациях добавки адсорбция происходит избирательно, на наиболее адсорбционно-активных центрах (гранях) кристаллитов Pt. Частицы растут неравномерно. Это не только влияет на размер формируемых частиц, но и приводит к развитию их поверхности, то есть к формированию более шероховатых осадков Pt с высокой ЭХАП. В растворах с высокой концентрацией ЭГ его молекулы более равномерно адсорбируются на гранях растущих кристаллитов, что увеличивает энергию активации роста и, следовательно, затрудняет их рост. Частицы Pt имеют меньший размер и более гладкую поверхность (низкую шероховатость). В результате разнонаправленного влияния добавки на размер частиц и шероховатость их поверхности сильного изменения ЭХАП не происходит.

Для изучения кинетики реакции электровосстановления кислорода использовали уравнение Коутецкого – Левича (1):

$$1/i = 1/i_{\kappa} + 1/i_{\pi} = 1/i_{\kappa} + 1/Bn\omega^{1/2}, B = 0.62FD^{2/3}\upsilon^{-1/6}c$$
(1)

где і - величина тока на дисковом электроде, i_{κ} величина кинетического тока, i_{Λ} – величина предельного диффузионого тока, n - число электронов

участвующих в токогенерирующей реакции, ω – скорость вращения дискового электрода (рад c⁻¹), F – постоянная Фарадея (Кл моль⁻¹), D – коэффициент диффузии (см² c⁻¹), υ – кинематическая вязкость электролита (см² c⁻¹), с – концентрация кислорода в растворе.

Табл. 4. Содержание ЭГ в смешанном растворителе и ЭХАП полученного осадка.

% ЭГ по объему	Образец	ЭХАП, м ² Γ^{-1}_{Pt}
50	Pt50	20
30	Pt30	34
10	Pt10	36
5	Pt5	42
1	Pt1	42
0	Pt0	19

Табл. 5. Активность некоторых, из полученных Pt/C катализаторов в PBK

Образец	Масс-активность, А г ⁻¹ Рt				
	Потенциал, В				
	0,75 0,78 0,8				
Pt0	1,7	1,2	1,0		
Pt1	10,8	5,5	3,3		
Pt 50	12,4	7,2	4,6		

Используя уравнение (1), рассчитывали число электронов (n), участвующих в электровосстановлении молекулы О₂. Для этого на каждом электроде регистрировали серию потенциодинамических кривых при различных скоростях вращения электрода (рис. 8).



Рис. 8. Потенциодинамические кривые электровосстановления O_2 при разных скоростях вращения дика (указаны на рисунке). Pt/С получен из электролита, содержащего 1 % ЭГ. Электролит - 0,1 М раствор НСЮ4 насыщенный O_2 . Скорость развертки потенциала 20 мВ c^{-1} .

При выбранном значении потенциала, соответствующем диффузионно-кинетической области

поляризационной кривой, строили линейную зависимость в координатах 1/i и $\omega^{-1/2}$ (рис. 9), по тангенсу угла наклона которой и определяли число электронов.



Рис. 9. Линейная зависимость между 1/i и $\omega^{-1/2}$ (в координатах Коутецкого-Левича) при Е =0,6 В для образца Pt/C, полученого из электролита, содержащего 1 % ЭГ. (По данным рисунка 8).

Для всех электрокатализаторов, полученных в смесях H_2O -ЭГ разного состава, рассчитанная величина п находится в диапазоне примерно от 3х до 4х. Это позволяет утверждать, что на сформированных частицах Pt электровосстановление O_2 преимущественно протекает по 4-х электронному механизму (непосредственно до воды).

Влияние добавок цитрата натрия, поливинилиденфторида (PVDF) и нафиона на морфологию и ЭХАП электролитических осадков Pt описано в разделе 3.5. Все исследованные добавки увеличивают перенапряжение процесса осаждения Pt (рис. 10), по-видимому, вследствие их адсорбции на По поверхности углерода растущих частиц Pt. данным И хронопотенциометрии отличий существенных В характере влияния исследуемых ПАВ на потенциал электрода на стадии роста частиц Pt (t> 2c) не наблюдается.



Рис. 10. Хронопотенциограммы электроосаждения Pt на Vulcan XC-72. I=1.42 мА. Скорость вращения ВДЭ 1000 об/мин. Электролит водный раствор 5мМ H₂PtCl₆, 1М H₂SO₄. в присутствии добавок: 0,01М цитрат калия, 0,01% PVDF, 0,01 % Nafion. На врезке показан интервал 0 - 6 с.

Порезультатамрентгеновскойдифрактометрии,добавкинезначительноуменьшаютсреднийразмер

кристаллитов Pt. Это хорошо объясняется адсорбцией добавок на растущих зародышах Pt и, как следствие, затруднением их роста. При использовании добавок ПАВ величина ЭХАП возрастает в 1,5 - 2 раза по сравнению с электрокатализатором, полученным в электролите без добавок (табл. 6). По результатам сравнительного исследования наиболее эффективным ПАВ с точки зрения достижения высокой ЭХАП (43 м²/г Pt) является PVDF.

Изменение среднего размера частиц Pt (данные СЭМ) для материалов, полученных с добавкой различных ПАВ, коррелирует с изменением среднего диаметра кристаллитов Pt, рассчитанного по результатам рентгенографии, однако размеры частиц и кристаллитов отличаются по абсолютной величине примерно на порядок (табл.6). Введение ПАВ не только уменьшает размер формирующихся при электроосаждении частиц Pt, но и оказывает существенное влияние на микроструктуру осадка. Так, при использовании в качестве добавки PVDF, в осадке присутствуют частицы Pt кубической формы, а при использовании цитрата калия формируемые сферолиты Pt имеют характерные острые грани (выступы).

Таким образом, введение в электролит платинирования поверхностноактивных добавок - цитрат калия, Nafion, PVDF, повышает перенапряжение процесса электросаждения. Это обусловливает уменьшение размера кристаллитов и частиц платины и приводит к увеличению ЭХАП. Влияние добавок на величину ЭХАП Рt обусловлено не только изменением размера, но и изменением архитектуры и шероховатости поверхности частиц Pt. Добавление цитрата калия привело к уменьшению среднего размера частиц Pt более чем в 1,5 раза, а присутствие добавки PVDF позволило более чем в 2 раза увеличить ЭХАП Pt.

Табл. 6. Характеристики электролитических осадков платины, полученных в водных электролитах с различными добавками ПАВ. Время осаждения 15 с, величина катодного тока – 1,42 мА, $Q \approx 21$ мКл, масса электроосажденой платины $\approx 10,78$ мкг.

Добавка	D _{ср} , нм РФА	ЭХАП (м ² г ⁻¹ Pt)	D _{ср} , нм СЭМ
Без добавки	$10 \pm 0,5$	19 ± 1	150
Цитрат калия	$7 \pm 0,5$	34 ± 2	85
Nafion	$8 \pm 0,5$	35 ± 2	115
PVDF	$9 \pm 0,5$	43 ± 2	135

фазообразования Важной особенностью BO всех исследованных электролитах является формирование частиц Pt на поверхности нанесенного пористого слоя Vulcan XC-72. В глубине слоя формирования частиц Рt не наблюдается. Это явление, конечно же, должно снижать эффективность электроосажденной Pt Pt/C В при использовании качестве низкотемпературных электрокатализатора для топливных элементов. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава электролита условий электроосаждения, И позволяющие формировать осадок наночастиц Pt во всем объеме углеродного слоя.

Выводы

1. Осадок Pt, формируемый на поверхности высокодисперсного углеродного носителя Vulcan XC-72 состоит из частиц меньшего размера и имеет большую площадь поверхности, чем осадок Pt на поверхности стеклоуглерода. В большинстве случаев (режимов условий И электроосаждения) полученные на Vulcan XC-72 частицы Рt представляют собой крупные сферолиты с широким диапазоном размерного распределения (от 20 до 200 нм), состоящие из сросшихся кристаллитов (наночастиц), размером 2-10 нанометров.

2. Применение импульсного тока для осаждения Pt из водного электролита приводит к существенному увеличению ЭХАП Pt. Так, для Pt/C материала, полученного в импульсном режиме из водного электролита, значение ЭХАП (37 м²г⁻¹(Pt) заметно выше, чем для Pt/C материала, полученного из этого же электролита в режиме постоянного тока, и материалов, полученных из в разных режимах осаждения из водно-

этиленгликольного (1:1) электролита (~20 м²г⁻¹(Pt)). Для Pt/C электрода, полученного в режиме импульсного катодного тока в водном электролите, характерен наименьший средний размер частиц Pt (~30 нм). Форма частиц осадков Pt, полученных в режиме импульсного тока, не зависит от состава растворителя (вода или вода-этиленгликоль 1:1).

3. При гальваностатическом режиме осаждения Pt на поверхности Vulcan XC-72 наиболее равномерное формирование мелких наночастиц происходит в присутствии ЭГ. По-видимому, мало влияя на энергию активации нуклеации, ЭГ существенно повышает энергию активацию последующего роста частиц осадка. Предположительно, добавка ЭГ увеличивает перенапряжение при росте осадка Pt за счет блокировки поверхности и увеличения диффузионных затруднений в растворе. При получении осадка из электролита на основе смеси вода-ЭГ 1:1 размер частиц Рt в 2-3 раза меньше, случае водного электролита, а сами частицы приобретают чем в хлопьевидную форму.

4. Величина ЭХАП Pt в полученных Pt/C катализаторах определяется не столько размером частиц, сколько шероховатостью их поверхности. Наибольшими значениями ЭХАП характеризуются осадки, полученные из водных электролитов в режиме импульсного тока (37 м²г⁻¹(Pt) и, в режиме постоянного тока, - из электролитов, содержащих добавки ПАВ (цитрат калия, нафион, поливинилиденфторид) (от 34 до 43 м²г⁻¹(Pt)).

5. Для Pt/C катализаторов, полученных разных режимах В электроосаждения, либо при электроосаждении из H₂O-ЭГ растворов разного состава (от 0 до 50% ЭГ), масс активность в реакции электровосстановления О₂ не коррелирует с величинами их ЭХАП. Это может быть связано с особенностями кристаллографического строения электроосажденных частиц Pt. По-видимому, доля каталитически активных граней кристаллитов Pt в условий электролитических осадках зависит ОТ ИХ формирования. Увеличение доли активных граней является фактором, многом BO значение удельной и, как следствие, масс-активности определяющим катализатора.

6. Положительное влияние ЭГ на долю каталитически активных граней в совокупной поверхности частиц Рt в большей степени проявляется при высоких концентрациях ЭГ в электролите платинирования, когда он выступает в качестве компонента смешанного растворителя. Влияние же на ЭХАП осадка более выражено в растворах с малой концентрацией ЭГ, где он играет роль ПАВ.

7. Независимо от условий электроосаждения (сила тока, постоянный или импульсный ток) и состава электролитов осадок Pt формируется только на внешней поверхности закрепленного слоя Vulcan XC-72.

8. Введение в электролит платинирования таких добавок, как цитрат калия, Nafion, PVDF, повышает перенапряжение процесса электросаждения. Это обусловливает уменьшение размера кристаллитов и частиц Pt и приводит к увеличению ЭХАП. Влияние добавок на величину ЭХАП обусловлено не

только изменением размера, но и изменением архитектуры и шероховатости поверхности частиц Pt. Добавление цитрата калия привело к уменьшению среднего размера частиц Pt более чем в 1,5 раза, а присутствие добавки PVDF позволило увеличить ЭХАП Pt более чем в 2 раза и повысить активность материала в PBK.

9. Активность Pt/C катализаторов в PBK, в свою очередь, определяется не столько величиной ЭХАП, сколько удельной активностью поверхности Pt, связанной с активностью превалирующего типа граней кристаллитов (наночастиц), составляющих сферолиты. Все это обусловливает наблюдаемый сложный характер влияния добавок на величину ЭХАП и каталитическую активность Pt/C в PBK.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Yohannes W. (Гебретсадик В.Й.) Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, V.A. Volotchaev, N.V. Lyanguzov // Journal of Applied Electrochemistry.- 2015. - V. 45. i. 6. - p. 623-633.

2. Беленов С.В. Влияние добавки этиленгликоля на электрохимические и морфологических особенности осадков платины / С.В. Беленов, **В.Й.** Гебретсадик, В.Е. Гутерман, Л.М. Скибина, Н.В. Лянгузов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т.17. № 1. – С. 37-49.

3. Guterman V.E. Reasons for the Differences in the Kinetics of Thermal Oxidation of the Support in Pt/C Electrocatalysts / V.E. Guterman, S.V. Belenov, L.L. Krikov, Larisa L. Vysochina, W. Yohannes (В.Й. Гебретсадик), Natalya Yu Tabachkova, N.E. Balakshina // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. № 41.– p. 23835-23844.

C.B. Формирование 4. Беленов массива наночастиц при электроосаждении платины на стеклоуглерод и дисперсный углеродный носитель / С.В. Беленов В.Й. Гебретсадик, В.Е. Гутерман, Л.М. Скибина, H.B. Лянгузов // Инженерный вестник Дона. 2014. № 3. ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2014/2461

5. Yohannes W. (Гебретсадик В.Й.) Study of effect of applied current and deposition time on electrochemically active surface area and microstructure of platinum nanomaterials / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, N.V.Lyanguzov // Proceedings of ICANM 2014: International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials, Calgary, Canada – 2014. August 11-13. – p. 161-172.

6. Belenov S.V. Electrodeposition of Pt nanoparticles on glassy carbon rotating and stationary electrodes; effect of time and applied current on ESA / S.V. Belenov, L.M. Skibina, **W. Yohannes (В.Й. Гебретсадик)**, N.V. Lyanguzov, V.E. Guterman // Материалы V Международной научно-практической конференции, г. Ростов-на Дону– 2013. – с. 292-294.

В.Й. 7. Гебретсадик Формирование массива наночастиц при электроосаждении платины: влияние условий электроосаждения на микроструктуру осадка / В.Й. Гебретсадик С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, Л.М. Скибина, Н.В. Лянгузов // Труды VII Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых учёных по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» НАНОДИАГНОСТИКА, Рязань. 15 – 19 сентября. – 2014. –с. 88-92.

8. Гебретсадик В.Й. Влияние этиленгликоля на микроструктуру и морфологию Рt/С электрокатализаторов / В.Й. Гебретсадик, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, Л.М. Скибина, Н.В. Лянгузов // Миссия молодежи в науке, Материалы научно-практической конференции, Ростов-на-Дону. – 2014. – с. 535-538.

9. Yohannes W. (Гебретсадик В.Й.) Effect of applied current and deposition time on electrochemically active surface area and microstructure study of Pt nanoparticles on carbon supports / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, N.V. Lyanguzov // Abstract of ICCSE 2014: International Conference on Chemical Science and Engineering, Venice, Italy. International Journal of Chemical and Molecular Engineering – 2014. – V. 1. N_{2} 8. – p.1.

10. В.Й. Гебретсадик. Влияние концентрации этиленгликоля в процессе электроосаждения платины на морфологию осадка и активность в реакции электровосстановления кислорода / С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, Л.М. Скибина, Н.В. Лянгузов // XII международный семинар по магнитному резонансу и VI международная школа молодых ученых по магнитному резонансу Спектроскопия, томография и экология, Ростов-на-Дону. – 2015. – с. 196.

11. Yohannes W. (Гебретсадик В.Й.) Study of electrochemical and morphological properties of Pt/C electrodeposited from chloroplatinic acid World / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina // Congress and Expo on Nanotechnology and Materials Science Scientific Future Group Redefining science, proceedings, UAE, Dubai. – 2015. – p. 242.

12. Yohannes W. (Гебретсадик В.Й.) The effect ethylene glycol on morphology and oxygen reduction reactions on Vulcan XC-72 carbon supported Pt nanomaterials. / W. Yohannes, S.V. Belenov, V.E. Guterman, L.M. Skibina, V.A. Volotchaev, N.V. Lyanguzov // VI Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы биологии, нанотехнологий и медицины», Ростов-на-Дону. – 2015. – с. 193-195.