

Федеральное государственное автономное учреждение
высшего образования
«Южный федеральный университет»

На правах рукописи

Пахарев Андрей Юрьевич

Pt/C и Pt-M/C (M=Ni, Ag) ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ: ВОЗМОЖНОСТЬ
УПРАВЛЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРОЙ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Специальность: 02.00.05– Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Гутерман В.Е.

Ростов-на-Дону – 2016

ОГЛАВЛЕНИ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Низкотемпературные топливные элементы.....	11
1.2 Электродные реакции кислородно-водородных ТЭ.....	13
1.3 Катализаторы низкотемпературных топливных элементов	17
1.4 Активность катализатора.....	18
1.5 Способы повышения активности электрокатализаторов для ТЭ.....	21
1.5.1 Легирование платины.....	21
1.5.2 Использование трехкомпонентных сплавов	25
1.5.3 Использование частиц со структурой оболочка-ядро	26
1.6 Методы синтеза металлуглеродных катализаторов для низкотемпературных ТЭ.....	28
1.6.1 Влияние состава растворителя на микроструктуру металлуглеродных материалов.....	28
1.6.2 Pt/C и Pt-M/C.....	31
1.6.3 Синтез частиц со структурой оболочка-ядро.....	33
1.7 Методы оценки и пути повышения коррозионно-морфологической стабильности.....	34
1.8 Методы постобработки наноструктурных электрокатализаторов как способ управления микроструктурой.....	38
1.9 Методы оценки каталитической активности Pt/C и Pt-M/C материалов в реакции электровосстановления кислорода	41
1.10 Методы оценки электрохимически активной	

площади поверхности катализаторов.....	43
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	46
2.1 Материалы.....	46
2.2 Методика синтеза катализаторов.....	46
2.3. Определение содержания металлов в полученных материалах	47
2.4 Методика порошковой рентгенографии.....	47
2.4.1 Регистрация порошковых рентгенограмм на дифрактометре ДРОН 3М.....	47
2.4.2 Регистрация порошковых рентгенограмм на дифрактометре ARL X'TRA	48
2.5 Методика проведения электронно-микроскопических исследований	48
2.6 Методика определения химического состава полученных катализаторов	49
2.7 Методика проведения кислотной постобработки полученных материалов	49
2.8 Методика проведения термической постобработки полученных.....	49
2.9. Электрохимические методы исследований.....	50
2.9.1 Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методами вольтамперометрии.....	50
2.9.2 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислородом на вращающемся дисковом электроде.....	52
ГЛАВА 3 Pt/C И Pt-Ni/C КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В	
СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ	
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ	53
3.1 Влияние природы и состава двухкомпонентного органического растворителя на структурные характеристики	

Pt/c и PtNi/C материалов	53
3.2. Определение электрохимически активной площади поверхности Pt/C и Pt ₃ Ni/C материалов	62
3.3. Изучение кинетики электровосстановления кислорода на Pt/C Pt ₃ Ni/C материалах, полученных в различных условиях	77
3.4 Заключение к главе 3.....	84
ГЛАВА 4 . PtAg/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ	85
4.1 Выбор и оптимизация методики синтеза PtAg/C материалов.....	85
4.2 Электрохимические свойства Ag@Pt/C материалов	98
4.3 Постобработка Ag@Pt/C материалов как способ управления микроструктурой и свойствами	106
4.4 . Изучение электрохимического восстановления кислорода на Ag@Pt/C материалах	116
4.5 Заключение к главе 4.....	120
ВЫВОДЫ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	123

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время актуальными являются проблемы, связанные с поиском альтернативных источников энергии. Одним из вариантов решения этой проблемы могут стать топливные элементы - устройства, преобразующее химическую энергию топлива и окислителя в электрическую и, состоящие из двух не расходующихся электродов, разделенных электролитом. В процессе работы в топливный элемент непрерывно подают реагенты (топливо и окислитель) и отводят продукты реакции. Возможность использования таких элементов обусловлена их высокими удельными энергетическими характеристиками и способностью работы при невысоких температурах. Кроме того, это экологически чистые источники электроэнергии, характеризующиеся нулевыми выбросами загрязняющих веществ в окружающую среду, что тоже очень важно в связи с ухудшением экологической обстановки в крупных городах в результате резкого увеличения количества автомобилей. Поэтому топливные элементы являются перспективными, и привлекают большое внимание исследователей.

Разработано множество видов топливных элементов. Для повышения эффективности работы в ТЭ используют катализаторы. Это один из важнейших компонентов в ТЭ. В частности, в низкотемпературных топливных элементах с ионообменной мембраной могут быть использованы различные катализаторы, но на данный момент коммерческое применение находят высокодисперсные платиновые катализаторы на развитой поверхности углеродного носителя. Эффективность работы катализатора во многом определяет конкурентоспособность ТЭ, если рассматривать стоимость производимой энергии. Поэтому создание катализатора с оптимальным сочетанием свойств при относительной низкой стоимости является актуальной научной и технологической задачей.

Место выполнения работы и ее связь с научными программами

Работа выполнена на кафедре «Электрохимия» химического факультета Южного федерального университета в междисциплинарной студенческой лаборатории «Новые функциональные материалы». Работа была выполнена при поддержке РФФИ, гранты 10-03-00474-а «Моно- и биметаллические наночастицы с нестандартной формой и структурой в качестве активного компонента платиноуглеродных электрокатализаторов», 11-08-00499-а «Получение, диагностика состояния поверхности и ядра двух- и трехкомпонентных металлических наночастиц с неоднородным распределением компонентов» 14-03-91167 «Получение и изучение механизма деградации электрокатализаторов на основе частиц со структурой «оболочка-ядро» $M@Pt/C$ для топливных элементов с протонообменной мембраной.»

Автор выражает благодарность сотрудникам физического факультета ЮФУ Леонтьеву И.Н. и Кабирову Ю.В. сотруднику химического факультета ЮФУ Евстигнеевой М.А. за регистрацию и обработку дифрактограмм; Пруцаковой Н.В., проводившей программную обработку некоторых результатов рентгенографического исследования; доценту НИУ МИСИС Табачковой Н.Ю. за проведение и обработку результатов просвечивающей электронной микроскопии.

Цель исследования

Целью данной работы было изучение возможностей управления составом и микроструктурой Pt/C и $Pt-M/C$ ($M=Ni, Ag$) электрокатализаторов в процессе жидкофазного боргидридного синтеза и последующей постобработки, изучение взаимосвязи их электрохимического поведения с составом и структурой.

В качестве основных методов управления микроструктурой были исследованы влияние состава двухкомпонентного органического растворителя и некоторые методы постобработки катализаторов.

Задачи исследования

- изучить влияние природы и состава используемого при синтезе бинарного органического растворителя на размер НЧ и особенности их размерного и пространственного распределения.

- Измерять электрохимически активную площадь поверхности полученных Pt/C и Pt-M/C материалов.

- Изучить электрохимическое поведение полученных материалов и оценить их активность в реакции восстановления кислорода.

- Исследовать влияние постобработки на состав, структуру и электрохимические характеристики Ag@Pt/C материалов

Научная новизна работы

- показана, возможность управления микроструктурными характеристиками Pt/C и Pt₃Ni/C катализаторов, и, как следствие, и управления их активностью в РВК методом вариации состава бинарного органического растворителя, используемого в процессе жидкофазного боргидридного синтеза.

- установлено, что в кислых растворах на Pt/C, Pt₃Ni/C и Pt-Ag/C наноструктурных катализаторах, полученных методом жидкофазного боргидридного синтеза, реакция восстановления кислорода протекает, преимущественно, по характерному четырехэлектронному механизму с образованием воды. Для Pt₃Ni/C материалов вклад побочных реакций электровосстановления кислорода в суммарный процесс несколько выше, чем для Pt/C материалов.

- методами последовательного химического восстановления Ag⁺, а затем Pt (IV) в углеродных суспензиях, приготовленных на основе двухкомпонентных растворителей, получены нанесенные Pt-Ag/C катализаторы, в которых поверхностные слои металлических НЧ обогащены платиной.

- показано, что проведение коррозионной и термической постобработки Pt-Ag/C материалов приводит к выщелачиванию части серебра, уменьшению среднего размера металлических НЧ и увеличению ЭХАП катализаторов.

Практическая значимость

Разработанный нами метод синтеза нанесенных платиносодержащих электрокатализаторов и методы постобработки позволяют получать материалы с высокой каталитической активностью. Показано, что вариация состава двухкомпонентного растворителя может быть использована в качестве способа управления микроструктурой катализатора и тонкой структурой биметаллических НЧ.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Изменение природы компонентов и состава двухкомпонентных органических растворителей, используемых в процессе жидкофазного боргидридного синтеза Pt/C и Pt₃Ni/C электрокатализаторов, оказывают существенное влияние на средний размер металлических НЧ (кристаллитов) и степень их агрегации на поверхности и в порах углеродного носителя.
2. Уменьшение размера НЧ Pt или ее сплава, а также увеличение массовой доли металлической компоненты в катализаторе, как правило, сопровождаются усилением процессов агрегации НЧ. Это обуславливает сложный характер взаимосвязи среднего размера кристаллитов Pt (сплава) и ЭХАП.
3. Методы последовательного химического восстановления Ag⁺, а затем Pt (IV) в углеродных суспензиях позволяют получить нанесенные Ag@Pt/C катализаторы, в которых поверхностные слои НЧ обогащены платиной.
4. Проведение коррозионной и термической постобработки Ag@Pt/C материалов оказывает существенное влияние на их состав/структуру, за счет упорядочения структуры НЧ селективного растворения части серебра, и может быть использовано для увеличения ЭХАП катализаторов.
5. Электровосстановление кислорода на всех полученных электрокатализаторах протекает по 4х-электронному механизму, характерному для блочной поликристаллической платины.

Личный вклад соискателя

Личный вклад соискателя в работу заключается в разработке методики и проведении жидкофазного боргидридного синтеза металлуглеродных наноструктурных материалов в системах на основе двухкомпонентного органического растворителя, проведении анализа полученных результатов исследований, экспериментов по определению коррозионно-морфологической стабильности материалов, оценке их активной площади поверхности и электрокаталитической активности. Автором сформулированы задачи работы, выбраны методы исследования.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены на VII Всероссийской школе – семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» НАНОДИАГНОСТИКА 2014., Рязань 2014г; XII International Conference on Nanostructured Materials NANO 2014, Moscow, 2014; 10-ая Международной Конференции «Физико–химические проблемы возобновляемой энергетики», Черноголовка, 2014г. Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» Краснодар-Туапсе (2011, 2013,2014); 3rd Annual World Congress of Nanoscience & Nanoechnology (Nano-S&T), Xi'an, China, 2013; VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» Саратов,2011 г.; V Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах""ФАГРАН-2010" Воронеж 2010г.; всероссийской молодежной школе - семинаре «Нанотехнологии и инновации» (НАНО - 2009) Таганрог 2009г

Публикации

Представленные результаты опубликованы в 19 печатных работах. Опубликовано 3 статьи. Основные положения диссертации также были доложены и опубликованы в материалах 16 международных и всероссийских конференциях

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 140 страницах, состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и содержит 53 рисунка, 22 таблицы, 151 ссылку

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Низкотемпературные топливные элементы

Топливные элементы (ТЭ) представляют собой электрохимические источники электрического тока, осуществляющие превращение химической энергии в электрическую минуя малоэффективную и идущую с большими потерями стадию горения топлива, и обладающие практически нулевыми выбросами вредных веществ в окружающую среду[1-3].

Среди разнообразных типов топливных элементов наиболее подходящими для энергообеспечения разнообразных малогабаритных устройств являются низкотемпературные метанольные (DMFC) или кислородно-водородные (воздушно-водородные) топливные элементы с протонообменной мембраной (PEMFC). Основными преимуществами энергоустановок на базе ТЭ являются: [1]

- Снижение количества вредных выбросов на 1,5 - 2,5 порядка по сравнению с используемыми в данный момент энергоустановками;
- Низкий уровень шума;
- Высокие значения коэффициента полезного действия (40 – 70%);
- Возможность использования различных видов топлива;
- Модульный характер, возможность быстрого монтажа / демонтажа;
- Значительно более низкое потребление воды.

На рисунке 1.1 представлена упрощенная принципиальная схема работы топливного элемента с протонообменной мембраной

Чтобы работа ТЭ была наиболее эффективна, реакции, протекающие на катоде и аноде должны протекать при потенциалах максимально близких к их равновесному значению. Для обеспечения приемлемой скорости протекания как катодной, так и анодной реакции в таких элементах необходимо использовать катализаторы. Исходя из результатов исследований за последние десятилетия наиболее эффективными катализаторами для PEMFC- и DMFC-элементов, как с точки зрения активности, так и с точки зрения морфологической и коррозионной активности, яв-

ляются высокодисперсные частицы платины и её сплавов, закрепленные на высококоразвитой электропроводящей подложке, в качестве таковой чаще всего используются различные типы углеродных носителей.

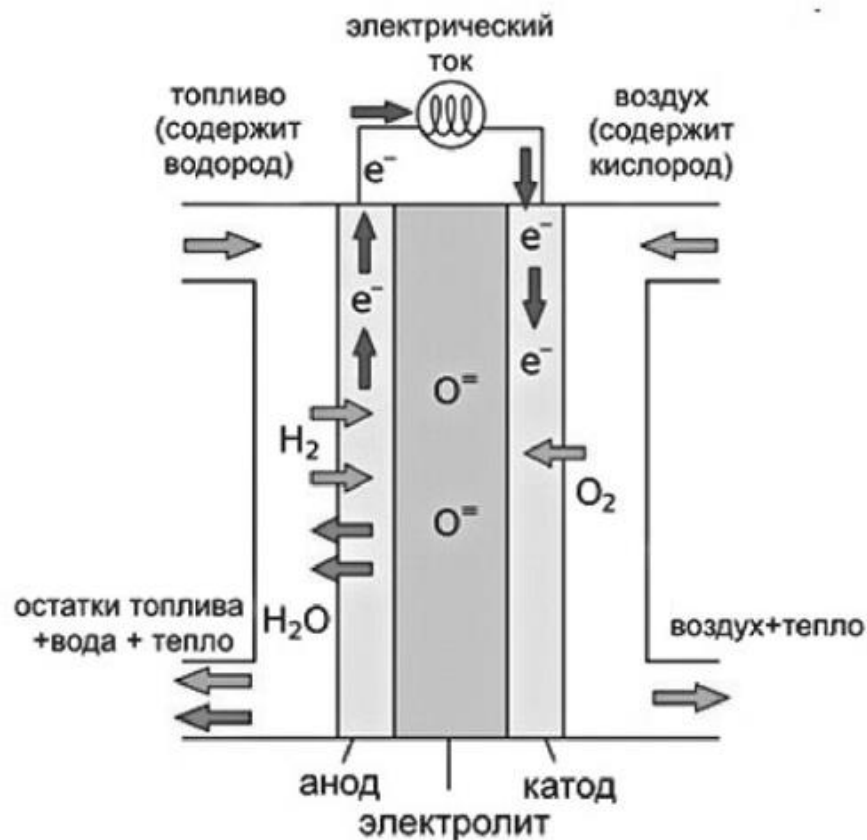


Рисунок 1.1 - Схематическое изображение низкотемпературного топливного элемента[4].

Топливный элемент, как и любой другой источник электроэнергии, характеризуется напряжением, мощностью и сроком службы [5]. Из-за омического сопротивления электродов и электролита и поляризации электродов напряжение топливного элемента оказывается ниже рассчитанной ЭДС. Поляризация электродов связана с замедленностью протекания процессов на межфазной границе и возрастает с увеличением плотности тока.

$$i=I/S \quad (1)$$

где i - плотность тока,

I - сила тока,

S - Площадь поверхности электрода.

При одной и той же силе тока плотность тока и, соответственно, поляризацию можно снизить, применяя пористые электроды с высокоразвитой поверхностью.

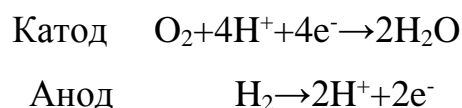
Основными проблемами на пути коммерциализации энергоустановок на основе топливных элементов являются относительно низкие запасы платины и ее высокая рыночная цена. Что приводит к значительному удорожанию производимой таким образом энергии.

Не смотря на высокую стоимость топливных элементов, в последние годы спрос на них резко возрос. Многие крупные международные компании заявляют о начале коммерческого выпуска как самих ТЭ, так и различных портативных электронных устройств на их основе[6].

1.2 Электродные реакции кислородно-водородных ТЭ

Понимание процессов, протекающих на электродах низкотемпературных ТЭ является отправной точкой в решении проблемы разработки и внедрения высокоэффективных электрокатализаторов.

Как и в любом электрохимическом источнике тока в топливном элементе протекают катодная и анодная реакции. Для кислородно-водородного топливного элемента упрощенно эти реакции можно записать в следующем виде:



Рассмотрим каждую из приведенных реакций подробно.

Серьезной проблемой реакции положительного (кислородного) электрода ТЭ является сильная поляризация в значительной степени снижающая напряжение ТЭ. Механизм многостадийной реакции восстановления кислорода зависит от природы металла электрода и в случае платины и ее сплавов может быть представлен упрощенной схемой, приведенной на рисунке 1.2[7]

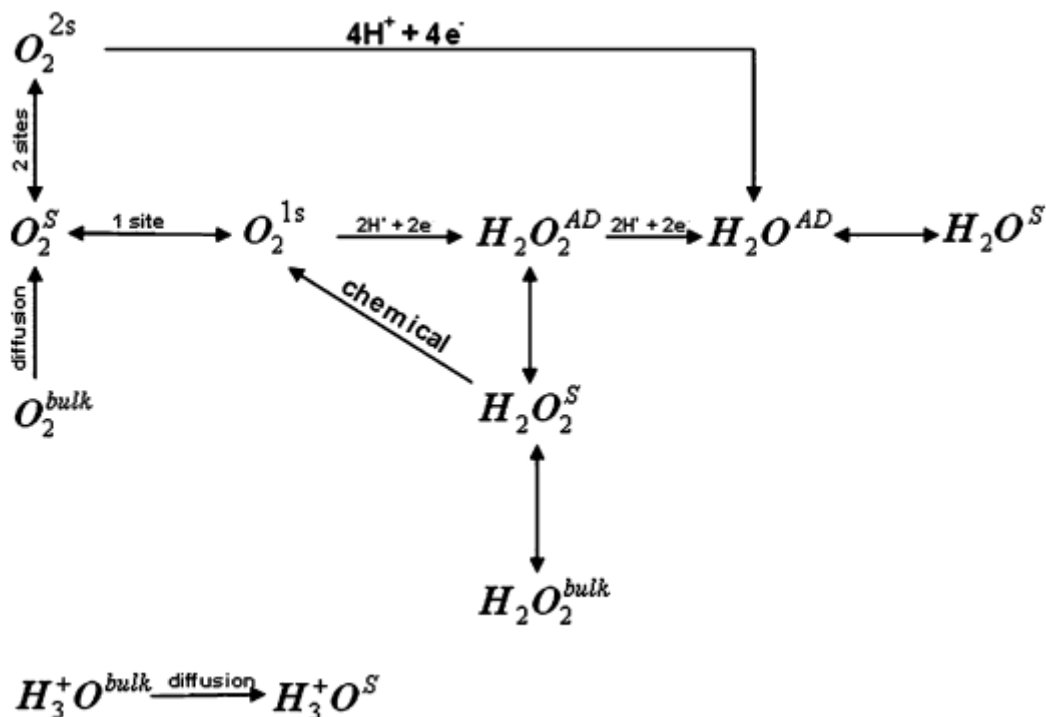


Рисунок 1.2 - Механизм электрохимического восстановления кислорода в кислой среде [7].

Подвод кислорода к поверхности электрода происходит путем диффузионного массопереноса, где возможно протекание двух конкурирующих реакций: 4 электронное восстановление кислорода продуктом которого является вода; или 2 электронное восстановление до перекиси водорода. Преимущественный путь протекания процесса определяется типом молекулярной хемосорбции кислорода с поверхностью катализатора[8]. На рисунке 1.3 приведены схематические изображения молекулярной адсорбции кислорода.

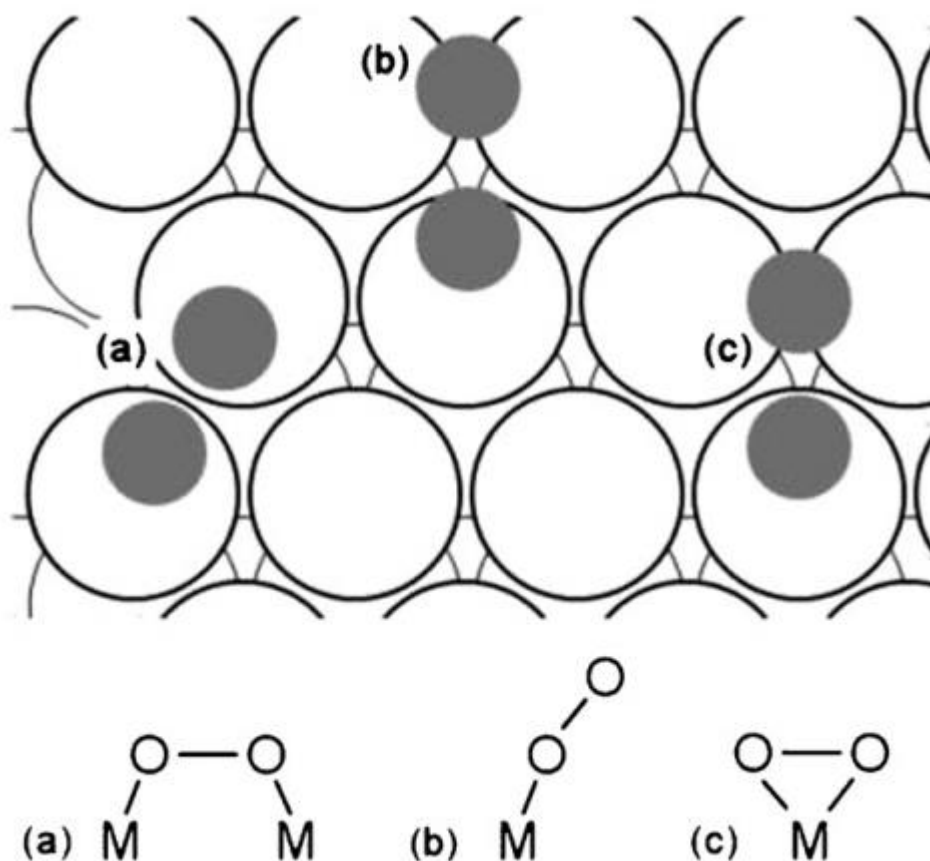


Рисунок 1.3 - Схематическое отображение молекулярной адсорбции кислорода на (111) грани гранецентрированной кубической структуры электрокатализатора. Участки адсорбции соответствуют моделям Йегера (a), Полинга (b), Гриффитса (c)[7].

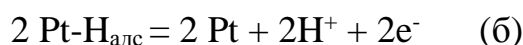
Как сообщают авторы [9] для каждого из рассмотренных типов адсорбции протонирование либо предшествует адсорбции, либо протекает непосредственно после нее, что определяется степенью сольватации протона и расстоянием между молекулой кислорода, и поверхностью электрода. Полученный промежуточный продукт либо соответствует виду MOMOH для прямого восстановления, либо виду MOOH , что соответствует пути образования перекиси водорода.

Помимо необходимости учета стадийности каждой реакции и возможности протекания параллельных реакций, трудности установления механизма электровосстановления кислорода усугубляется тем, что на многих металлах, в частности платине и ее сплавах, эта реакция протекает в условиях образования адсорбцион-

ных или фазовых оксидных слоев, свойства которых во многом определяются потенциалом предварительной обработки электрода и множеством других факторов. [10-11]. Необходимость решения этих проблем сделали реакцию восстановления кислорода одной из самых изучаемых электрохимических реакций современности.

Чтобы работа водородного электрода ТЭ была стабильной необходимо обеспечить его устойчивость к действию каталитических ядов, примесь которых неизбежно присутствует в используемом водороде. Одним из наиболее опасных каталитических ядов является угарный газ, являющийся примесью в водороде получаемом конверсией природного газа. Водород, конверсией природного газа, может содержать примесь угарного газа в количестве от 50 до 100 ppm и углекислого газа в количестве от 20 до 70 об.%.

Процесс электроокисления водорода в кислых растворах на платиновом электроде достаточно хорошо изучен и как и большинство электрохимических процессов носит стадийный характер и включает замедленную (скорость определяющую) стадию диссоциативной электроадсорбции молекулярного водорода платиновым электродом (а) и быструю стадию переноса электрона (б).



Наличие даже незначительной примеси угарного газа в количестве порядка 1 ppm приводит к блокировке поверхности платины частицами СО на 98 %, делая ее недоступной для адсорбции водорода. Отравление платинового электрокатализатора угарным газом приводит к резкому увеличению потенциала анода и падению потенциала топливного элемента [12]. На рисунке 1.4 приведены циклические вольтамперограммы окисления монослоя хемосорбированного СО [13].

Как видно из рисунка (первый цикл), когда поверхность заблокирована адсорбированным СО, адсорбция водорода становится невозможной. Как отмечают авторы, второй цикл, отмеченный пунктирной линией и соответствующий полному отсутствию угарного газа в системе, соответствует циклической вольтамперограмме чистой поверхности платины в фоновом электролите. Как только проис-

ходит удаление адсорбированного угарного газа, на циклических вольтамперограммах проявляются характерные пики адсорбции/десорбции водорода. Смещение положения пика окисления СО авторов статьи объясняют различной природой углеродного носителя

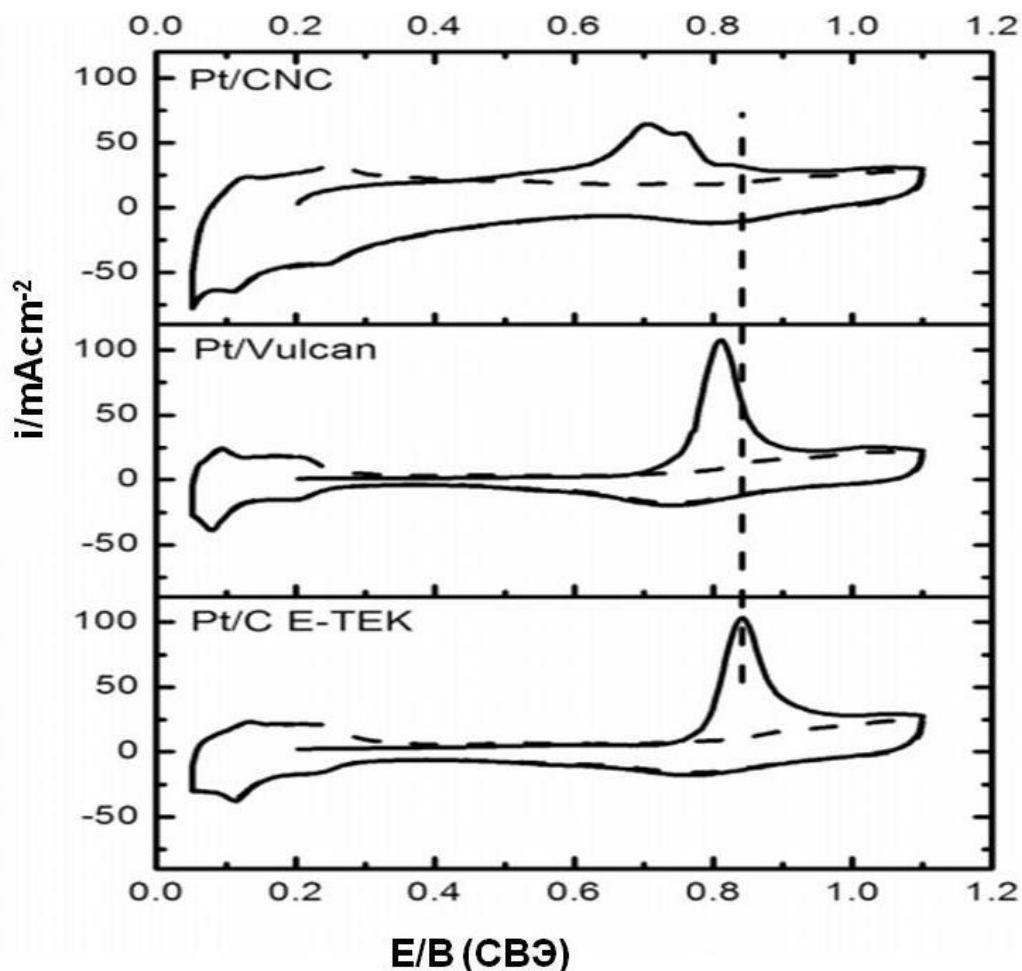


Рисунок 1.4 - Циклические вольтамперограммы окисления хемосорбированного СО на Pt (0,5М H_2SO_4 , потенциал адсорбции 0,2В, скорость развертки потенциала 0,020В/с). Пунктиром показан второй цикл, соответствующий полному окислению СО. [13].

1.3 Катализаторы низкотемпературных топливных элементов

Очевидно, что разработка более эффективных и, по возможности, более дешевых электрокатализаторов является важной практической задачей. С точки зрения развития фундаментальных аспектов электрохимии исследовательские работы по созданию различных типов топливных элементов в значительной степени способ-

ствовали развитию нового раздела теоретической электрохимии – электрокатализа.

Катализаторы для топливных элементов должны удовлетворять ряду требований: иметь высокоразвитую активную поверхность, обладать электронной проводимостью, быть коррозионно-устойчивыми в условиях работы исследуемого типа топливного элемента (температура, рН), быть устойчивыми к действию сильных окислителей и восстановителей, проявлять низкую чувствительность к действию каталитических ядов [14]. По возможности электрокатализаторы должны иметь низкую стоимость и быть доступными.

Поскольку каталитическая реакция, протекающая на электродах ТЭ, является гетерогенным процессом, необходимо, чтобы катализатор имел как можно большую площадь активной поверхности. Такими характеристиками обладают наноразмерные платиновые катализаторы на углеродной подложке [15-23]. В качестве подложки используют углеродные порошки (как правило, сажи) с высокоразвитой поверхностью, обладающие электронной проводимостью. Размер наночастиц платины является важнейшей характеристикой подобных систем, и одним из факторов, определяющих каталитическую активность материала. К сожалению, даже по прошествии нескольких десятилетий изучения подобных систем, однозначного ответа на вопросы о влиянии размера частиц на кинетику реакций и их оптимальном размере так и не существует. Разные авторы объясняют влияние размера частиц, используя те или иные гипотезы и предположения.

1.4 Активность катализатора

При оценке электрокаталитической активности платиноуглеродных материалов оперируют двумя понятиями: удельная активность (*specific activity*) и активность в расчете на единицу массы платины или масс-активность (*mass activity*) [17-19]. Удельная активность пропорциональна скорости реакции, отнесенной к единице истинной поверхности. С увеличением степени дисперсности металлической компоненты катализатора удельная активность либо не меняется, либо уменьшается. Последнее наблюдается при нанометровых размерах частиц и обу-

словливается изменением свойств поверхности нанообъектов по сравнению с поверхностью массивного металла. В то же время общая скорость реакции, при увеличении степени дисперсности катализатора, может расти вследствие преобладающего влияния фактора увеличения площади реакционной поверхности.

Для оценки эффективности использования драгоценного металла в катализаторе и сравнения эффективности различных материалов используется понятие масс-активности [19-20]. Лучшим является тот из катализаторов, который при одинаковой загрузке платины на 1 см^2 геометрической поверхности каталитического слоя обеспечит протекание реакции с наибольшей скоростью. Чем ниже загрузка платины при той же суммарной скорости реакции, тем ниже стоимость ТЭ и производимой им электроэнергии. В условиях, когда масса платины постоянна, снижение размера наночастиц платины ведет к увеличению реальной площади поверхности катализатора. Поэтому, уменьшение размера наночастиц, как правило, ведёт к увеличению масс-активности и более рациональному использованию драгоценного металла, т.е. удешевлению ТЭ. Однако, при уменьшении размера наночастиц ниже некоторого значения (предположительно 2-3 нм) снижение удельной каталитической активности (истинной плотности тока) начинает преобладать над увеличением площади реакционной поверхности. В результате суммарная скорость реакции уменьшается [21-23]. Поэтому, представление об экстремальной зависимости активности электрокатализатора от удельной площади его поверхности относится именно к «масс-активности».

Как уже отмечалось, для увеличения удельной активности в расчете на единицу массы платины повышают долю поверхностных атомов за счет уменьшения размера частиц [16]. На рисунке 1.5 показана зависимость среднего координационного числа и дисперсности (N_s/N_t) рассчитанных для модельных (кубооктаэдрических) наночастиц Pt от среднего размера наночастиц [24].

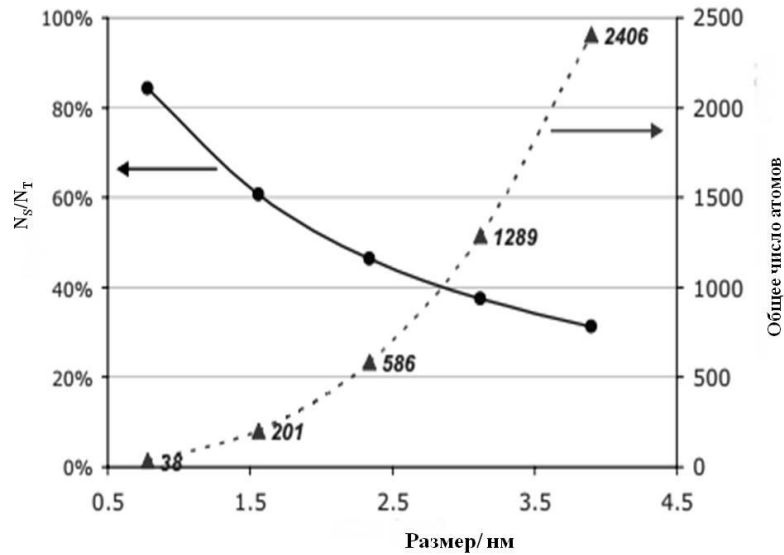


Рисунок 1.5 - среднего координационного числа и дисперсности (N_s/N_t) рассчитанных для модельных (кубооктаэдрических) наночастиц Pt от среднего размера наночастиц [24].

Однако при уменьшении размера частиц металла ниже некоторого значения существенно снижается каталитическая активность в расчете на единицу поверхности [25-26], что обуславливает в итоге экстремальную зависимость каталитической активности материала (в расчете на единицу массы платины) от размера наночастиц [2.26].

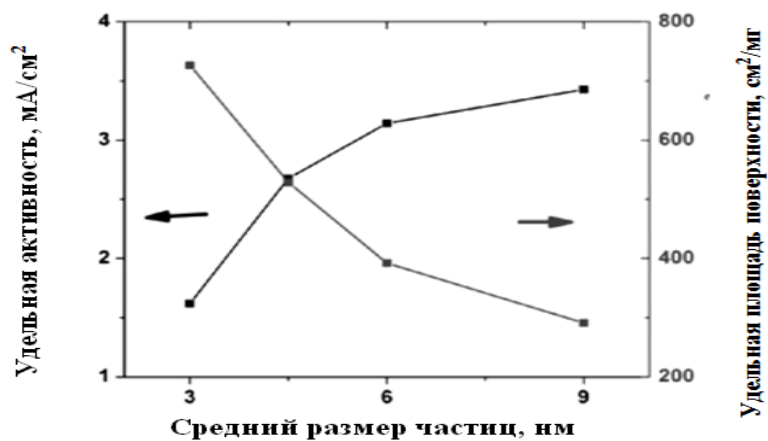


Рисунок 1.6 - Зависимость удельной активности (рассчитанной при 0.9 В (СВЭ)) и ЭХАП от среднего размера наночастиц Pt₃Co/C катализаторов[27].

Так в работе [27] показано, что оптимальным размером наночастиц Pt₃Co/C электрокатализатора обеспечивающим оптимальные значения удельной активности и электрохимически активной площади поверхности, является размер 4,5 – 5 нм (рисунок 1.6). По-видимому, оптимальный размер частиц зависит от конкретных условий использования катализатора.

Известно, что, с точки зрения катализа, активность различных кристаллографических плоскостей платины может существенно отличаться [16, 28]. Исследователи отмечают, что наибольшей каталитической активностью обладают кристаллографические плоскости с небольшими индексами [14]. Сообщается [28], что в сернокислой среде наибольшей активностью обладает плоскость платины (111), так как серная кислота и SO₄²⁻ адсорбируются преимущественно на плоскостях (110) и (100), тогда как в разбавленной HClO₄, где, как предполагается, условия схожи с таковыми в топливном элементе с протонпроводящей мембраной, все три плоскости проявляют близкую активность. В этом случае кристаллографические плоскости платины по активности в реакции восстановления кислорода можно расположить в следующий ряд: Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) [29]. Различия в каталитической активности плоскостей могут быть связаны с различным расстоянием Pt-Pt и электронным состоянием атомов платины, а значит и различными условиями адсорбции на данных плоскостях [30].

Таким образом, управление размерами и формой металлических наночастиц, формируемых на углеродном носителе, является важной научной и технологической проблемой.

1.5 Способы повышения активности электрокатализаторов для ТЭ

1.5.1 Легирование платины

Наиболее распространенным путем уменьшения загрузки платины является сплавление с другими металлами, которое не только уменьшает содержание драгоценного металла, но и увеличивает каталитическую активность. В качестве второго компонента сплава в катализаторах электровосстановления кислорода могут

использоваться различные d-металлы: железо, никель, кобальт, хром, ванадий, марганец и другие [31-33]. Увеличение каталитической активности объясняется изменением расстояния между атомами платины, числа ближайших соседей, электронными эффектами, изменением природы и степени покрытия поверхностными оксидными слоями [32-36], а также возможностью растворения менее благородного металла с поверхности частиц с увеличением площади поверхности платины и увеличением доли кристаллических плоскостей с низкими индексами, наиболее активных с точки зрения катализа [33, 37].

Показано [32], что с помощью сплавообразования можно увеличить селективность катализатора в реакции восстановления кислорода.

Структура и фазовый состав сплавов при этом могут варьироваться в зависимости от метода синтеза и природы сплавляемых металлов [35, 38]. Это могут быть твердые растворы с различной равномерностью распределения компонентов, интерметаллиды или механические смеси частиц металлов [38,39].

В литературе [40.41] описано также негативное влияние катионов d-металлов, образующихся в результате коррозии частиц сплава, на работу топливного элемента, в частности полимерного электролита и протонопроводящей мембраны. Отмечается также [42], что из-за более сильной адсорбции кислородсодержащих групп на поверхности некоторых сплавов, по сравнению с чистой платиной, происходит уменьшение плотности тока при восстановлении кислорода.

Замена части дорогостоящей платины на менее благородный металл позволяет не только сделать катализатор более экономически «привлекательным», но и существенно сказывается на эффективности работы ТЭ [22].

Так, в работе [15] катализаторы Pt50Ni50/C и Pt50Co50/C показали увеличение площади электрохимически активной поверхности в сравнении с чистой платиной более чем в 3 и 2 раза соответственно. По результатам электрохимических испытаний [43] катализаторы на основе сплава Pt-Ni проявили большую активность, чем Pt/C; лучшие же показатели были у катализатора с атомным соотношением Pt:Ni 2:1.

Причины увеличения активности Pt-Ni/C по сравнению с Pt/C в рассмотренных выше случаях могут быть различными:

уменьшение агломерации частиц платины, увеличение площади активной поверхности, электронные эффекты, уменьшение расстояния Pt-Pt, увеличение количества граней с индексом $\langle 100 \rangle$, уменьшение количества поверхностных оксидов и гидроксидов платины (как фазовых, так и адсорбционных), устойчивость к каталитическим ядам, выщелачивание второго компонента, наличие катионов M^{z+} в растворе. Рассмотрим некоторые из них подробнее.

1 Уменьшение агломерации наночастиц.

Известно [16], что наночастицы сплавов платины с переходными металлами менее склонны к поверхностной диффузии в сравнении с чистой Pt. Так добавление Ni резко снижает степень агломерации электрокатализатора в силу так называемого «якорного» эффекта [17]. По-видимому, использование легирующего компонента может изменять характер распределения наночастиц на подложке. Наличие оксидов и аморфных фаз переходного металла между частицами сплава так же может препятствовать их агломерации [15,21].

Показано [30] что легирование платины Ni и Co приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов и увеличению активной площади. Причины подобного влияния легирующего компонента не ясны. Так же предполагается [4], что легирование платины снижает агломерацию наночастиц.

2 Электронные эффекты [23, 44-45]

Вследствие взаимодействия электронных оболочек платины и переходного металла, электронная плотность на 5d орбиталях платины снижается, что ведёт к повышению взаимодействия между 2π электронами молекулы кислорода и с 5d орбиталями платины. Это усиливает адсорбцию молекул O_2 и ослабляет связь между атомами кислорода в молекуле. В результате восстановление кислорода происходит легче, скорость его возрастает. Следует отметить, что, если адсорбция молекул кислорода будет слишком сильной, эти адсорбаты могут стать неактивными для последующей реакции, хотя их поверхностная концентрация и будет высокой. С другой стороны, если адсорбция будет слабой, то адсорбиро-

ванные частицы будут активны, но их концентрация будет мала. Таким образом, максимальной скорости реакции электровосстановления кислорода можно достичь при оптимальной силе адсорбционного взаимодействия, которая может зависеть, как и от природы легирующего металла, так и от его концентрации в сплаве [35]. Характеристики бинарных катализаторов в работе [44] были выше, чем у коммерческого Pt/C электрокатализатора. Pt-Ni/C катализатор показал большую массовую и удельную (на единицу площади поверхности катализатора) активность, чем Pt/C и Pt-Co/C, что объясняется электронными эффектами (понижение энергии вакантных d - орбиталей). По результатам данного исследования, Pt₇₅Ni₂₅/C электрокатализатор проявил себя как лучший материал катода для топливного элемента, по сравнению с другими исследованными катализаторами, так как он показал большую активность.

3. Уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt при образовании сплавов - одна из наиболее важных причин изменения активности. Механизм влияния в этом случае описывается следующим образом [35,36]. Восстановлению кислорода предшествует диссоциативная адсорбция его молекул. Для адсорбции молекулы кислорода необходимо два активных центра (атома платины). При сплавлении с переходным металлом расстояние между атомами Pt в кристаллической решетке уменьшается [15,16,19,21,31,36] и становится более благоприятным для адсорбции молекулы кислорода. Поскольку именно эта стадия является скоростьюопределяющей, то ток восстановления кислорода возрастает.

4. Выщелачивание металла может улучшать эффективность катализатора по двум причинам: делает поверхность платины более шероховатой, увеличивая истинную площадь поверхности (при сильном растворении); модифицирует электронную структуру поверхностного слоя платины (при растворении очень небольшого количества d-металла) [17]. Также возможно образование систем со структурой кора-ядро [46] (богатая платиной оболочка - богатое переходным металлом ядро). В работе [47] установлено, что при длительном циклировании легированных никелем катализаторов (30 и более часов) в области потенциалов от -

150 до 1000мВ, поверхность наночастиц обогащается платиной, приобретая структуру оболочка-ядро.

5. Уменьшение количества поверхностных оксидов-гидроксидов платины происходит вследствие того, что атомы переходных металлов легче окисляются с образованием поверхностных оксидов, которые и препятствуют образованию оксидных групп на поверхности платины. По мере увеличения количества легирующего компонента в сплаве количество оксидных групп на поверхности платины уменьшается [9, 34,37].

Некоторые из вышеперечисленных факторов не имеют прямого экспериментального доказательства. Тем не менее, очевидно, что ускорение реакции восстановления кислорода и конечное улучшение работы катализатора, является следствием совокупности вышеперечисленных факторов.

1.5.2 Использование трехкомпонентных сплавов

Исследования каталитических свойств трехкомпонентных сплавов на основе платины вызывают особый интерес, что обусловлено в первую очередь возможность повышения каталитических свойств трехкомпонентного материала. Не маловажным является возможность позитивного стабилизирующего влияния третьего компонента на стабильность и формирование сплава (core-shell структуры).

Одним из наиболее прогрессивных и интересных подходов к подбору трехкомпонентных сплавов на основе Pt является разделение металлов на две группы: к первой группе относятся металлы, повышающие каталитическую активность катализатора (Ni, Co, Ag), вторую группу составляют металлы, повышающие коррозионную стабильность катализатора (Cr, V, Mn) [48]. В работе [49], где изучались механизмы коррозионной деградации би- и триметаллических систем, установлено, что для триметаллических систем характерно значительное снижение скорости растворения платины и уменьшение степени агломерации наночастиц сплава в процессе тестирования катализатора в мембранно-электродном блоке.

Так же установлено, что в ходе коррозионного исследования каталитических систем на основе платины формируются «core-shell» (ядро-оболочка) наноструктуры, поверхностные слои которых обогащена платиной. Это приводит к увеличению скорости восстановления кислорода и повышению коррозионной стабильности «core-shell» систем по сравнению с моноплатиновыми наночастицами.

При введении в состав триметаллического сплава в качестве одного из компонентов металла, повышающего коррозионную стойкость катализатора, наблюдается значительное уменьшение степени окисленности поверхности платины, что в значительной степени сказывается на каталитических свойствах данного материала [46].

1.5.3 Использование частиц со структурой оболочка-ядро

Наночастицы со структурой оболочка-ядро (“core-shell” - в англоязычной литературе) привлекли большое внимание вследствие своей уникальной структуры и особых свойств [50-55]. Одно из наиболее очевидных преимуществ такой структуры заключается в том, что с точки зрения катализа активны только поверхностные атомы. Поэтому, при замене внутренних атомов дорогого металла атомами более дешевого, загрузка первого может быть уменьшена без снижения каталитической активности материала. Существует и ряд других преимуществ формирования тонкой оболочки платины на частице другого металла. Показано [47], что увеличение каталитической активности материалов со структурой оболочка-ядро (в сравнении с чистой платиной и сплавами с равномерным распределением компонентов) связано с более слабым взаимодействием Pt-OH_{ad} на электронномодифицированном моноатомном платиновом слое, находящемся на поверхности предшествующего слоя, обогащенного другим металлом (никелем или кобальтом). Среди причин увеличения активности рассматривается также влияние границы раздела фаз между металлами оболочки и ядра [55].

Таким образом, помимо природы металлов на свойства core-shell частиц влияет толщина оболочки, которая должна принимать некоторое оптимальное

значение. При малой толщине возможно нарушение сплошности оболочки, а при увеличении её толщины происходит формирование большего количества внутренних (неработающих) слоев платины и ослабляется влияние металла ядра на свойства оболочки.

На сегодняшний день важнейшей проблемой является проблема получения катализаторов со структурой «оболочка-ядро». Как отмечалось ранее в процессе длительного циклирования в рабочей области потенциалов от -0,15 до 1 В Pt₃Ni/C материалы в результате растворения никеля с поверхности наночастиц Pt-Ni сплава приобретают так называемую «Pt-skin» структуру. Таким образом, циклирование данных материалов может служить одним из косвенных способов получения материалов со структурой «оболочка-ядро».

Немаловажную проблему составляет сложность идентификации структуры оболочка-ядро. При синтезе могут образоваться не только наночастицы с желаемой структурой, но и сплавы различного состава, отдельно расположенные частицы разных металлов, или полученная оболочка может оказаться пористой. Исследование таких структур требует применения целого ряда методов вследствие множества осложняющих факторов. Так многие рентгеноспектральные методы могут быть полезны только при анализе достаточно крупных частиц [52]. Фотоколориметрия, успешно применяемая для анализа частиц с ядром из золота и платиновой оболочкой [51], неприменима для частиц на углеродном носителе. Затрудняет исследования также тот факт, что частицы в материале неодинаковы по размеру, форме и составу, поэтому большинство исследователей делают выводы о структуре металлических частиц в полученном материале на основании совокупности косвенных доказательств [53, 54], таких, как увеличение размера частиц после осаждения второго компонента, высокая удельная площадь поверхности платины, отклонения параметра решетки от закона Вегарда, а также на основании изучения ближайшего окружения атомов различных элементов, входящих в состав частиц.

1.6 Методы синтеза металлуглеродных катализаторов для низкотемпературных ТЭ

1.6.1 Влияние состава растворителя на микроструктуру металлуглеродных материалов

Образование наноразмерных частиц платины на поверхности углеродного носителя является сложно прогнозируемым процессом, механизм которого до конца не изучен [55,56]. Именно по этой причине регулирование формы и размеров, а, следовательно, и активности получаемых наноматериалов является одной из нерешенных задач. Несмотря на это, существуют методы, использование которых позволяет регулировать размер и форму получаемых наночастиц металла. Методы синтеза, связанные с химическим восстановлением прекурсоров платины в жидкой фазе, в том числе с помощью боргидрида натрия, позволяют влиять на характеристики получаемых материалов. Использование этих методов позволяет варьировать различные параметры системы, такие как: значение pH среды, время пропитки углеродного носителя прекурсорами, состав и температура раствора, концентрация и природа восстановителя, наличие поверхностно-активных и стабилизирующих веществ и др. [14, 57-58, 60].

Одним из интересных и перспективных методов является возможность управления размером наночастиц посредством изменения состава растворителя, в среде которого проводится синтез. Ранее, в работах [56-57, 60-61] было показано, что вариация природы компонентов и состава водно-органического растворителя может выступать в роли фактора управления размером, формой и активностью получаемых наноматериалов. В частности, в работе [56] отмечается тенденция к уменьшению среднего размера наночастиц металла для материалов, полученных из систем с преобладанием органического компонента. Необходимо отметить положительное влияние преобладания органического компонента в маточном растворе на удельную каталитическую активность получаемых материалов. Авторы работы [57] отмечают уменьшение размеров получаемых частиц и увеличение массовой доли платины в получаемых материалах с увеличе-

нием содержания органического компонента. Аналогичные результаты описаны в работе [61]. Авторами этой работы отмечается значительное снижение содержания легирующего металла в получаемых наночастицах сплава платины и кобальта, если синтез вести в водно-органических растворах с большим содержанием воды. Согласно имеющимся данным, снижение содержание легирующего компонента в нанокатализаторе является причиной пониженной каталитической активности подобных материалов [56, 61,62].

В работе [60] было исследовано влияние состава среды в процессе жидкофазного боргидридного синтеза на характеристики получаемых Pt/C материалов. В качестве среды для синтеза использовали этиленгликоль или воду. В случае использования этиленгликоля изучали влияние pH среды (раствор H_2PtCl_6 в этиленгликоле – кислая среда и аналогичный раствор нейтрализованный избытком NaOH - щелочная среда). Было показано, что материалы, полученные из этиленгликолевых сред, характеризуются меньшим средним размером частиц, большей площадью активной поверхности и меньшей степенью агломерации металлических наночастиц, по сравнению с катализатором, полученным в водном растворе. Было установлено [60], что использование добавки NaOH положительно влияет на характеристики получаемых материалов, поскольку именно в этих условиях были синтезированы катализаторы с наибольшей активностью в РВК и наибольшей активной площадью поверхности $94 \text{ м}^2/\text{г}$ (по данным окисления монослоя хемосорбированного CO), что превышает характеристики коммерческого материала. Такой результат авторы [60] объясняют электростатической стабилизацией маленьких наночастиц платины в щелочном растворе этиленгликоля. Авторами было показано, что использование органического растворителя в ходе синтеза, оказывает позитивное влияние на характеристики получаемых материалов за счет стабилизации маленьких наночастиц в процессе синтеза.

Значительное влияние на степень сплавления и средний размер в биметаллических частицах может оказывать значение pH среды в процессе синтеза. Так в работе [62], было показано, что при синтезе PtCo/C катализаторов в кислых (pH=1-2) и щелочных средах (pH=12) средний размер наночастиц составил 2нм, в то

время как в нейтральной среде размер металлических частиц составил 4 нм. Также было отмечено что увеличение значения рН приводит к увеличению степени сплавления металлов в PtCo наночастицах.

В работе [62] были синтезированы катализаторы состава Pt₈₅Co₁₅ на углеродной подложке боргидридным методом из кислой и щелочной среды при комнатной температуре. Было отмечено, что существенное влияние на структурные характеристики исследуемых катализаторов оказывает как температура раствора [57] так и концентрация восстановителя, влияющая на степень сплавления компонентов в Pt-Co наночастицах [57].

Авторы [57] было показано, что оптимальной температурой для синтеза биметаллических Pt-Co наночастиц является температура 40 °С. В этих условиях были получены биметаллические наночастицы с наименьшим средним размером: 2,9 - 3,1 нм (в зависимости от концентрации NaBH₄). Концентрация восстановителя в ходе синтеза в значительной степени влияет на степень образования биметаллического сплава, причем при малых концентрациях боргидрида натрия (0,04 М) степень сплавления выше, и практически не оказывает влияния на средний размер наночастиц.

Выбор жидкофазного метода синтеза с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия в качестве метода получения Pt/C и Pt-M/C в настоящей работе был обусловлен целым рядом причин. Во-первых, используемый метод позволяет получать металлические наночастицы в условиях далеких от равновесных. Что особенно важно для получения однофазных биметаллических наночастицы. Высокий отрицательный потенциал боргидрида натрия позволяет обеспечить значительную величину ΔG в процессе окислительно-восстановительных реакций с участием как соединений Pt (IV), так и соединений Ni (II) и Ag, тем самым способствует мгновенному механизму нуклеации наночастиц. Препараторы соответствующих металлов хорошо растворимы в используемых растворителях. Продукты превращения боргидрида могут быть легко удалены простым промыванием полученных электрокатализаторов. В целом метод жидкофазного синтеза с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя дает широкую воз-

возможность поиска параметров, вариация которых могла бы влиять на характеристики получаемых материалов.

1.6.2 Pt/C и Pt-M/C

Рассмотрим основные методы синтеза каталитических материалов для низкотемпературных топливных элементов. Диапазон используемых способов получения наноразмерных частиц весьма широк, все их условно можно разделить на два типа [60]: "физические", когда наночастицы формируются в результате фазовых превращений первого рода в отсутствие химических реакций, и "химические", когда для получения платиновых наночастиц используют восстановление соединений платины, проводимое либо химическим, либо электрохимическим путем. Наибольшую популярность среди «физических» методов получили так называемые конденсационные методы, позволяющие проводить «сборку» наноразмерных частиц из отдельных атомов металла. Эти атомы группируются, формируя зародышами новой фазы. Методом газофазного синтеза изолированные наночастицы получают испарением металла в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара [61]. Установки различаются способом подвода энергии для испарения, способом ввода испаряемого материала, рабочей средой, организацией процесса конденсации, системой сбора полученного порошка. Газофазный синтез позволяет получать частицы размером от 2 до нескольких сотен нанометров [63], частицы меньшего размера могут быть получены разделением кластеров по массе во времяпролетном масс-спектрометре.

Среди "химических" методов можно выделить ионообменные [14], пригодные при использовании подложек с большим количеством ионообменных позиций. К химическим методам относятся также и всевозможные варианты электрохимических синтезов, термическое разложение ковалентных металлсодержащих соединений, молекулярных комплексов [63]. Пиролизу обычно подвергают не слишком термически устойчивые соединения металлов: гидриды, карбонилы, азиды,

формиаты, оксалаты и другие соли предельных и непредельных органических кислот, ряд металлоорганических соединений [64]. При карботермическом получении металлуглеродных композитов восстановителем по отношению к прекурсорам металлов выступает и сам углерод, хотя синтез, как правило, ведут в атмосфере, содержащей смесь водорода с азотом [63].

Большое распространение получило восстановление соединений металлов в растворе в присутствии различных стабилизаторов. [14, 64, 65]. В качестве восстановителей применяют водород и водородсодержащие соединения, например, тетрагидробораты и цитраты щелочных металлов, реже спирты и металлоорганические соединения [66]. В последнее время существенный интерес вызывает так называемый микроэмульсионный метод синтеза, когда формирование наночастиц происходит в капельках дисперсной фазы специально создаваемой эмульсии [63]. Для уменьшения агрегации и защиты наноразмерных частиц от окружающей среды часто используют поверхностно-активные вещества, которые заблаговременно вводят в жидкую фазу [63,67]. Бенджамин Уайли (Benjamin Wiley) и др. [67] показали, что природа и количество добавки ПАВ могут влиять на конечную форму металлических наночастиц. Отметим, однако, что в случае получения металлуглеродных нанокомпозитов, присутствие ПАВ нежелательно. Прочно адсорбируясь на развитой поверхности углеродного носителя, они входят в состав конечного материала в качестве примеси, которая может существенно ухудшать его функциональные характеристики. Поэтому при выборе ПАВ учитывают возможность их удаления путем разложения при повышенной температуре. Отметим, что при формировании наночастиц в присутствии носителя зародышеобразование на поверхности раздела фаз происходит легче, чем в объеме раствора [68].

Наиболее распространенных восстановителей, используемых в процессе жидкофазного синтеза, является тетрагидроборат натрия [14, 16, 63, 67], реже калия. Тетрагидробораты проявляют восстановительные свойства во всем диапазоне значений pH. Окислительно –восстановительный потенциал тетрагидроборатов изменяется в широких пределах – от -1,24 В в щелочной среде до -0,48 В в кис-

лой, что позволяет восстанавливать большинство катионов металлов тетрагидроборатами щелочных металлов [66].

В процессе жидкофазного синтеза состав растворителя и природа компонентов оказывают существенное влияние на смачиваемость углеродной поверхности и адсорбцию прекурсоров, условия массопереноса реагентов к углеродным частицам, а также состав и строение сольватных оболочек ионов металлов и их окислительно-восстановительные потенциалы [67, 69]. Все это оказывает существенное влияние на процессы нуклеации и роста металлических наночастиц, а, следовательно, и определяет микроструктурные характеристики получаемых металлуглеродных материалов объектов [69].

1.6.3 Синтез частиц со структурой оболочка-ядро

Получение наночастиц со структурой оболочка-ядро затруднено вследствие сложности строения таких частиц и надежных методов его идентификации. В большинстве случаев используют те же подходы, что и при синтезе обычных металлических наночастиц, но возрастает число стадий и сложность синтеза [48, 51, 52, 70]. Так, например, используют последовательное физическое напыление металлов [49], последовательное химическое восстановление соединений металлов [71,48,70], электрохимические методы синтеза и контактный обмен [48]. Каждый из этих методов синтеза имеет свои достоинства и недостатки, кроме того существуют некоторые общие проблемы. Так, при электрохимическом синтезе можно контролировать толщину осаждаемого слоя и предотвратить образование самостоятельных частиц металла оболочки, однако предъявляются строгие требования к электрохимическим свойствам используемых металлов, кроме того этот метод сложен в аппаратном оформлении [48]. Использование высокотемпературных способов синтеза осложняется протеканием процессов сплавления, которые интенсифицируются при повышении температуры [64]. Во многих случаях проблемами являются возможность формирования металлом оболочки самостоятельных частиц, образование пористых оболочек, окисление металла ядра на промежуточ-

ных стадиях синтеза и другие [49,71]. Практически все методы являются чувствительными к природе используемых металлов. Большое значение имеют такие характеристики последних, как склонность к образованию сплавов, размеры атомов, симметрия кристаллической решетки, коррозионная стойкость и др., поэтому универсального метода синтеза наночастиц со структурой оболочка-ядро нет.

1.7 Методы оценки и пути повышения коррозионно-морфологической стабильности

Для оценки стабильности металлуглеродных электрокатализаторов используется большое количество методов [72-85]. Наиболее распространенными из них являются: выдержка в горячих растворах различных кислот [73-74, 80-81], нагревание на воздухе [74], электрохимические испытания [74, 82], (многократное повторение циклической развертки потенциала (100 – 1000 циклов)) [112] и длительные потенциостатические измерения [84-85].

Рассмотрим каждый из методов более подробно. Для наночастиц платинового сплава в процессе работы топливного элемента возможно селективное растворение не благородного компонента [73]. Растворение компонентов сплава приводит к отравлению мембраны, снижая эффективность, а иногда полностью приводя ТЭ в негодность. Для уменьшения негативных последствий отравления мембраны многие авторы [73, 85] предлагают проводить предобработку Pt-M/C материалов в растворах различных кислот. В результате такой предобработки формируется поверхностный слой с повышенной по сравнению объемной концентрацией платины, что приводит к значительному уменьшению, а иногда полному прекращению растворения металлов [73].

В работе [73] проводилась обработка катализаторов растворами серной кислоты различной концентрации (1-3 М) при температурах от 25 до 80 °С. Время коррозионной обработки изменяли в диапазоне от 3 до 170 часов. Было показано, что обработка приводит к увеличению среднего размера наночастиц и уменьшению активной площади поверхности металлов. Так же было показано, что при

коррозионной обработке из наночастиц сплава растворяется только неблагородный компонент, что приводит к формированию оболочки из чистой платины, и как следствие увеличению стабильности изучаемых материалов.

Авторы [80] исследовали обработку материалов в 85 % H_3PO_4 . В течение первых 100 часов обработка проводилась при температуре 90°C , а общее время обработки материала кислотой составило 400 часов. Авторами показано, что для PtCo/C катализатора характерна, сохраняющаяся в ходе коррозионной обработки фаза упорядоченного твердого раствора Pt_3Co , в то время, как значение удельной поверхности платины уменьшается в 4 раза, а удельная активность уменьшается почти в 10 раз. Для $\text{Pt}_{5,7}\text{Co}/\text{C}$ материала характерна структура неупорядоченного твердого раствора Co в Pt которая не претерпевает изменений в процессе коррозионной обработки. Как и в выше описанном случае обработка приводит к уменьшению активности и площади активной поверхности катализатора. Следует отметить, что относительное изменение активности и площади активной поверхности значительно ниже чем для катализаторов первого типа. На основании полученных результатов авторы делают вывод о том, что катализаторы второго типа менее подвержены агломерации, а, следовательно, и наиболее устойчивы к коррозионной деградации.

В работе [74] полученные боргидридным методом, Pt/C и $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ катализаторы, исследовали до и после коррозионных испытаний. В качестве коррозионной обработки были исследованы следующие: выдерживание при потенциале 0,8В в течение 30 часов; циклирование (1000 циклов); термообработка (550°C , 1 час, атмосфера H_2); термообработка, а затем циклирование. Активность свежеполученного $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{C}$ материала в РВК оказалась значительно выше, чем для чистоты платины. Установлено, что различные виды коррозионной обработки оказывают различное влияние на характеристики получаемых материалов: так выдержка катализаторов при потенциале 0,8 В приводит к незначительному уменьшению активности материалов (5-15%), а после циклирования снижается существенно (на 50%). Термообработка приводит к существенному росту среднего размера кристаллитов и снижению каталитической активности.

У большинства исследователей нет однозначного мнения по поводу влияния выщелачивания неблагородного компонента бинарного сплава на активность каталитических материалов. Так некоторые авторы отмечают позитивное влияние растворенного компонента на активность в РВК [87], некоторые не отмечают существенного влияния, либо фиксируют значительное уменьшение каталитической активности [87-89].

Для более глубокого понимания явлений, происходящих в процессе коррозионной обработки, коротко рассмотрим механизмы коррозии металлуглеродных материалов.

Авторы обзора [78] выделяют 4 основных механизма:

1. «Оствальдское созревание»,
2. Миграция частиц платины и их коалесценция,
3. Отрыв наночастиц платины от поверхности носителя,
4. Растворение и перекристаллизация отдельных платиновых наночастиц

1) «Оствальдское созревание» укрупнение отдельных наночастиц вследствие преимущественного растворения платины из маленьких частиц, диффузии и переосаждения платины на поверхности больших по размеру частиц (рис 1.7а). Этот процесс приводит к значительному уменьшению площади активной поверхности катода ТЭ при потенциале выше 0,8 В. [90-91].

2) Миграция частиц платины и их коалесценция, включает движение платиновых наночастиц по поверхности углеродного носителя и их агломерацию (рис. 1.7б) [92].

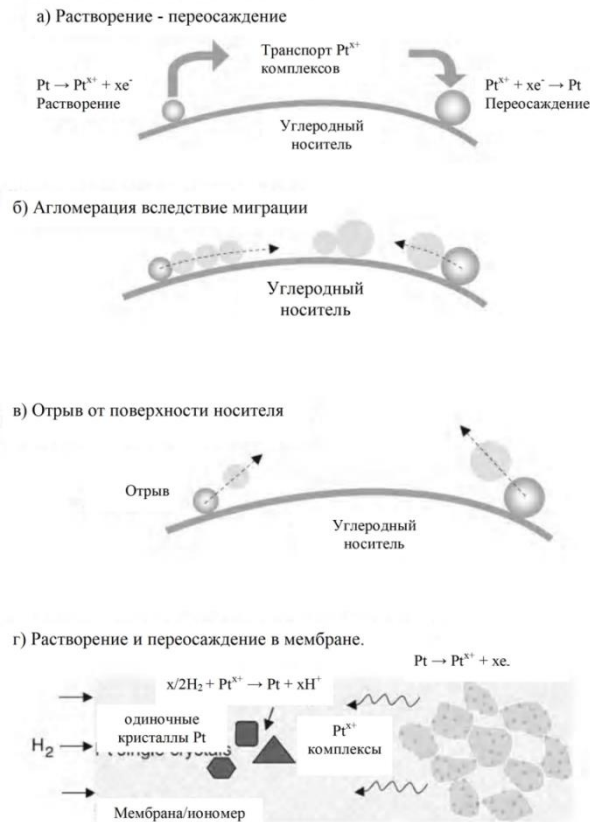


Рисунок 1.7 – Механизмы деградации платиновых электрокатализаторов для низкотемпературных ТЭ [78].

3) Отрыв наночастиц платины от поверхности носителя, вызван коррозией углерода (рис. 1.7в). Как отмечено в [93] хотя коррозия углеродного носителя Vulcan в ТЭ незначительна, но значениях потенциала выше 1,1 В она может вносить существенный вклад в процессы деградации катализатора [94]

4) Растворение и перекристаллизация отдельных платиновых наночастиц посредством химического восстановления растворенной платины молекулами водорода, приводит к снижению количества платины на поверхности углеродного носителя и уменьшению активности электрода [95].

Растворение Pt может происходить следующим образом[96]:

- 1) $Pt \rightarrow Pt^{2+} + 2e^{-}$ (растворение платины)
- 2) $Pt + H_2O \rightarrow PtO + 2H^{+} + 2e^{-}$ (формирование оксидной пленки на поверхности платины)



Очевидно, что устойчивость катализаторов в процессе работы топливных элементов является одной из ключевых проблем их коммерциализации. Поэтому, выяснение взаимосвязи коррозионно-морфологической стабильности катализаторов с их составом и микроструктурой, которые в свою очередь зависят от способа получения, - важная научно-техническая задача.

1.8 Методы постобработки наноструктурных электрокатализаторов как способ управления микроструктурой

Кроме высокой каталитической активности катализаторы должны быть устойчивы к деградации в условия работы топливного элемента. Хорошо известно, что производительность электрокатализатора сильно зависит от процедуры синтеза, типа углеродного носителя и стратегии постобработки полученного материала. В литературе под постобработкой полученного материала понимается процедура или ряд последовательных процедур направленных на улучшение микроструктуры, размерного распределения и геометрии наночастиц платины или ее сплава закрепленных на углеродном носителе. К таким процедурам относят кислотную обработку и термическую обработку в инертной или восстановительной атмосфере.

Поскольку селективное растворение неблагородного компонента из наночастиц платинового сплава, в процессе работы топливного элемента, может привести к загрязнению мембраны, кислотная обработка электрокатализаторов на основе сплавов платины в большинстве случаев является необходимым этапом подготовки катализаторов. Изучение коррозионной обработки материалов прояснило картину формирования наночастиц со структурой «core-shell» [97-99] и механизм, в том числе и коррозионных, процессов, приводящих к формированию структуры оболочка-ядро. Прежде всего, это поверхностная сегрегация в процессе образования многокомпонентных сплавов [98]. В результате сегрегационного процесса происходит обогащение поверхности наночастиц одним из компонентов, спо-

способствующее уменьшению поверхностной энергии сегрегированного сплава[100]. Так в работах [101] показано, что после предварительной кислотной обработки Pt-M/C катализаторов имеет место формирование структур «оболочка-ядро», поверхность которых обогащена платиной, образующей кластеры. Как было отмечено выше, активность таких структур может значительно превышать активность платинового катализатора, а коррозионная стабильность сопоставима с устойчивостью чистой платины

Термообработка была признана в качестве важной, а иногда и необходимой стадии улучшения каталитической активности электрокатализаторов.[102-105]. Не смотря на различные подходы к проведению термической обработке катализаторов, все они сводятся к нагреванию катализатора в инертной (Ar, N₂) или восстановительной (H₂) атмосфере в интервале температур 80-900°C в течение 1-4 часов. [102,105] .

Например, термообработка для Pt катализатора был рассмотрена как необходимый шаг, который оказывает существенное влияние на размер частиц металла и размерное распределение наночастиц, а также морфологию поверхности наночастиц. [106] . Термообработка может применяться для улучшения дисперсии распределения наночастиц по размеру, получения более равномерного распределения частиц по поверхности углеродного носителя, что позволяет улучшить электрокаталитическую активность синтезированного катализатора[102]. На рисунке 1.8 приведена упрощенная схема описывающая влияние последовательной кислотной и термической обработки на формирование Pt-Ni наночастиц характеризующихся плотной платиновой оболочкой

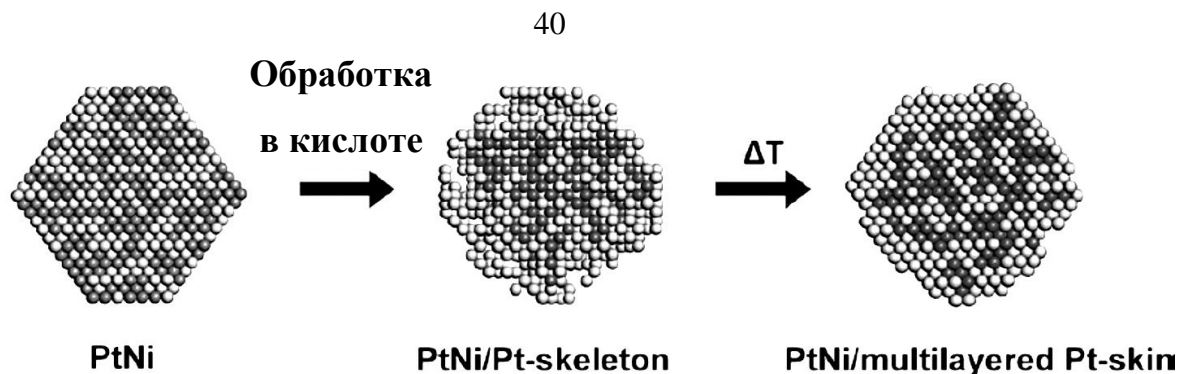


Рисунок 1.8 - Схема показывающее растворение никеля в процессе обработки в кислоте и формирование «PtNi» наночастицы с плотной оболочкой из чистой платины [107.]

В данной работе термообработку проводили при 400 °С, а увеличение как массовой, так и удельной активности после обработки достигло 200 % по сравнению с необработанным материалом, обработанные в кислоте материалы показывали увеличение активности 500 % по сравнению с Pt/C материалом. По истечению 4000 циклов (0,6-1,1 В) материал после термической обработки продемонстрировал снижение активности только на 14%, в то время как снижение активности для обработанного кислотой материала и материала на основе чистой платины составило 57% и 38% соответственно. Изучение Pt-Co наночастиц после обработки в кислоте [108] показало, что наряду с уменьшением содержания кобальта в материале происходит увеличение площади поверхности и вследствие чего небольшое увеличение каталитической активности. После проведения специальной термообработки (вакуум при 1000 °К) активность материала увеличилась до ~1.4 мА/см_{Pt}² (что почти в четыре раза превышает активность чистой платины).

Таким образом, установлено, что для Pt-M/C электрокатализаторов увеличение активности и стабильности за счет формирования структуры оболочка-ядро является вполне возможным.

Термообработка является способом предобработки, позволяющим увеличить степень сплавления металлических компонентов катализатора и очистить поверхность металлов от различных оксидов и гидроксидов (в случае термообработки в восстановительной атмосфере). С другой стороны, термообработка, как правило,

приводит к укрупнению металлических наночастиц и увеличению степени агломерации наночастиц на поверхности углеродного носителя, что обуславливает снижение активной площади поверхности металлов. Поэтому необходим подбор оптимальной температуры, длительности обработки и состава восстановительной атмосферы.

1.9 Методы оценки каталитической активности Pt/C и Pt-M/C материалов в реакции электровосстановления кислорода

При оценке каталитической активности Pt/C и Pt-M/C материалов используют понятия удельной активности, которая рассчитывается на единицу поверхности платины, и масс-активности, т.е. активности в расчете на единицу массы платины [21, 46]. Удельная активность с увеличением степени дисперсности металлической компоненты электрокатализатора либо не меняется, либо уменьшается. Последнее явление называется размерным эффектом [32, 33] и обусловлено изменением свойств металлических наночастиц в сравнении с массивными металлами.

Оценка каталитической активности материала в лабораторных условиях может быть проведена на тонкослойном электроде. Для того чтобы скорость реакции не лимитировалась скоростью подвода реагентов, необходима искусственная конвекция. Для её осуществления используют вращающийся дисковый электрод, на торец которого, представляющий собой электрохимически неактивную поверхность, наносят определенное количество исследуемого материала. Следует учитывать, что при таких условиях поведение катализатора отличается от функционирования в реальном пористом каталитическом слое в мембранно-электродном блоке ТЭ, когда большую роль играют структура и состав многокомпонентного каталитического слоя, а не только активность каталитического материала. Как показано в [32], результаты измерений могут существенно зависеть от выбранного электролита, поэтому стараются выбирать электролиты, ведущие себя аналогично используемому в топливных элементах полимерному электролиту.

При линейной развертке потенциала (рисунок 1.9) ток, соответствующий скорости реакции восстановления кислорода, будет возрастать, а затем достигнет предельного значения. При малых скоростях вращения замедленной является стадия массопереноса, и наблюдается прямо пропорциональная зависимость между предельным током и квадратным корнем из частоты вращения электрода. По наклону прямых, отражающих эту зависимость можно определить количество электронов, участвующих в реакции. Для реакции восстановления кислорода на Pt/C и большинстве PtM/C (где М – переходный металл) оно близко к четырем [32, 109]. При увеличении скорости вращения рассмотренная зависимость нарушается, так как лимитирующей становится электрохимическая стадия, в этом случае предельный ток характеризует активность катализатора.

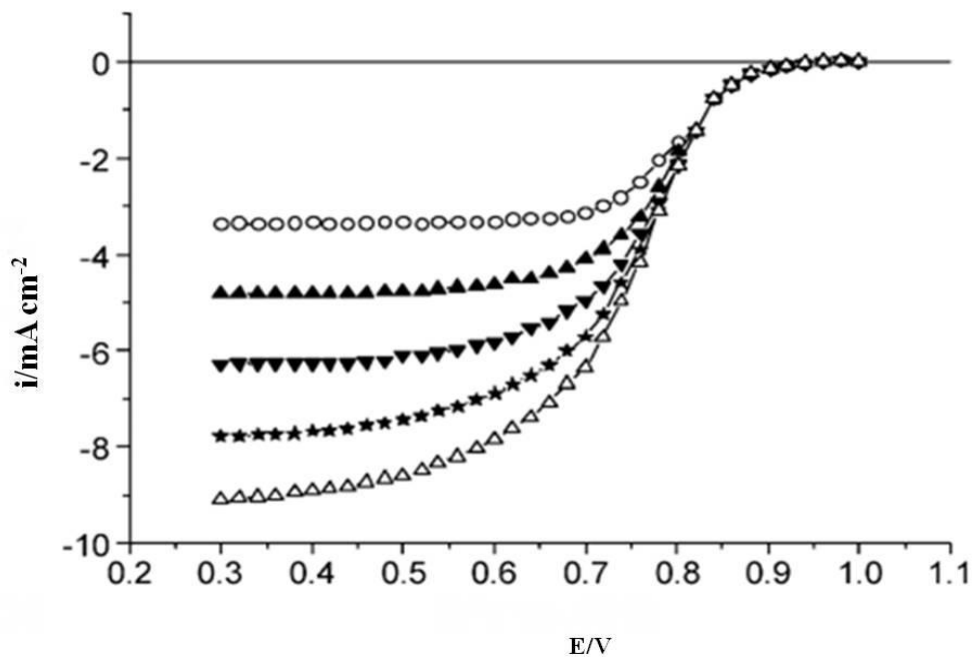


Рисунок 1.9 - Электрохимические профили Pt/C катализатора в 0,5М серной кислоте. Скорость вращения электрода(○) 400 об. мин, (▲) 900 об/мин, (▼) 1600 об/мин, (*) 2500 об/мин (Δ) 3600 об/мин; скорость развертки потенциала 5мВ/с [110]

Потенциостатические кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде, позволяют не только оценить каталитическую активность различных мате-

риалов, но и оценить её изменение во времени [111], что может быть вызвано деградацией или отравлением материала.

Основной метод оценки каталитической активности Pt/C и Pt-M/C материалов в РВК – метод циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде, который соответствует наложению на электрод пилообразного импульса [71,111]. При этом скорость реакции при прямом и обратном ходе развертки потенциала часто не совпадает, поскольку состояние поверхности, зависящее от предыстории электрода, различается. В условиях, близких к равновесным, циклические вольтамперограммы симметричны относительно оси потенциалов. Несимметричность кривых указывает на необратимость электродных процессов.

Как отмечалось ранее, в качестве побочного продукта при электровосстановлении кислорода может образовываться пероксид водорода. Оценить его количество можно при использовании вращающегося дискового электрода с кольцом. Задавая на кольце значение потенциала, при котором происходит окисление пероксида, можно оценить величину тока окисления. Исследованиями на массивных платиновых электродах было зафиксировано образование пероксида водорода во всем интервале потенциалов восстановления кислорода, причем на зависимости тока окисления пероксида на кольце от потенциала диска найден максимум, вблизи $E=0,6$ В (С.В.Э.) [21].

1.10 Методы оценки электрохимически активной площади поверхности катализаторов

В основе электрохимических методов определения истинной поверхности платины и некоторых других металлов лежит явление образования адатомов различных элементов или адсорбированных молекул. Так как электрохимическая адсорбция некоторых атомов (водорода, меди и др.) при потенциалах положительнее равновесного, т.е. без образования фазы простого вещества, и химическая адсорбция молекул СО на платине проходят строго количественно с образованием монослоя, то по количеству электричества, затраченного на электрохимическую

адсорбцию или десорбцию этого вещества, можно рассчитать количество поверхностных атомов платины, а значит и истинную площадь её поверхности.

На рисунке 1.10 приведена типичная циклическая вольтамперограмма поликристаллической платины в кислой среде

Приведенный электрохимический профиль поликристаллической платины имеет три основные характерные области: водородная область (0 – 0,4В по СВЭ). В водородной области процессы образования и десорбции адсорбированного водорода протекают практически обратимо. Далее следуют двойнослойная и кислородная области, последняя ($E \geq 0,8$ В) характеризуется существенной необратимостью процессов с участием кислорода.

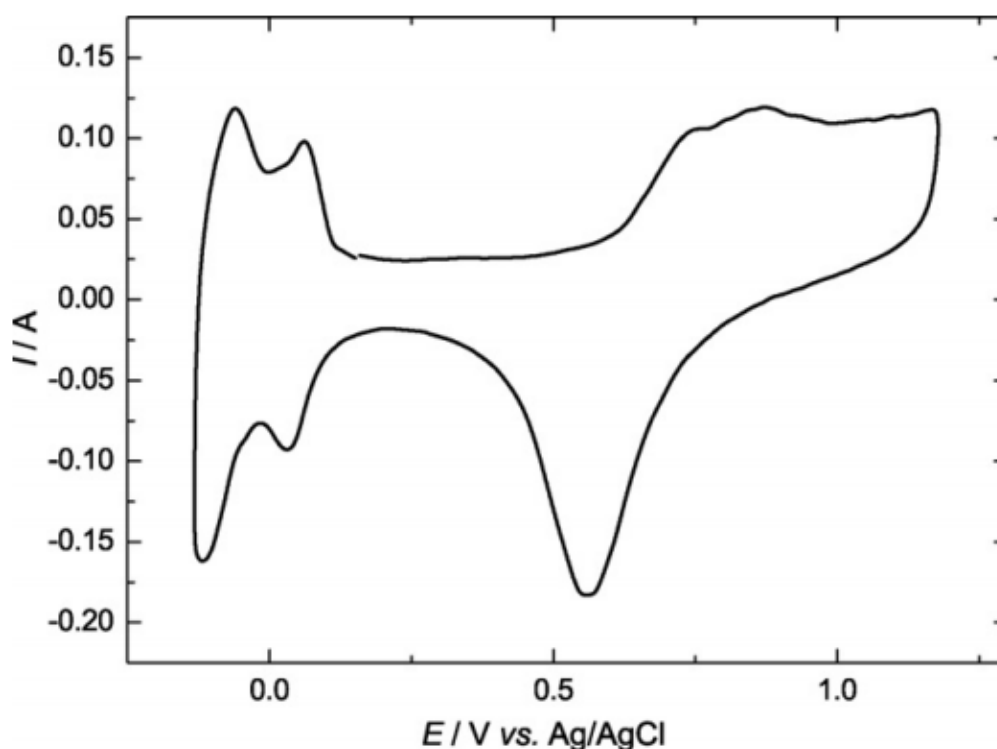


Рисунок 1.10 - ЦВА поликристаллической платины (1М H_2SO_4 скорость раз-
вертки потенциала 50мВ/с атмосфера N_2)[112].

В своей работе авторы [112] резюмируют четыре основные идеи, на кото-
рых основан метод определения ЭХАП (1) поверхность поликристаллической
платины представляет собой смесь отдельных монокристаллических плоскостей с

произвольной пространственной ориентацией, (2) соотношение между адсорбированным водородом и платиной составляет 1:1, (3) вклад двойнослойной области в области адсорбции/десорбции такой же как в двойнослойной области, (4) потенциал, при котором водород образует монослой на поверхности соответствует потенциалу начала выделения водорода [113]

Метод десорбции монослоя хемосорбированного СО основан на определении количества электричества затраченного на окисление хемосорбированного СО.

На рисунке 1.3 уже были приведены циклические вольтамперограммы окисления СО. Как отмечается в работе [114] рассмотрен случай формирования не одного а нескольких последовательных пиков окисления СО, что авторы попытались объяснить природой углеродного носителя или бимодальным распределением наночастиц по размеру. Однако аналогичное явление было обнаружено [115] при изучении коллоидных частиц платины закрепленных на монокристалле золота, причем положение пиков зависело как от степени заполнения платиной поверхности золота, так и от степени «старения» коллоида. Авторы объясняют коалесценцией коллоидных частиц приводящей к их укрупнению, что и смещает пик окисления СО область меньших перенапряжений

Проведенный литературный обзор показывает, что проблема получения эффективного и стабильного катодного катализатора для низкотемпературных ТЭ является весьма актуальной. Возможными путями ее решения может стать использование биметаллических сплавов и наночастиц с оболочкой платины и ядром из другого металла. При этом формирование биметаллических наночастиц с неоднородным распределением компонентов может привести к увеличению активности каталитического материала, его стабильности, а также уменьшению содержания платины на катоде топливного элемента. Вместе с тем, методы получения и идентификации структуры подобных систем не отработаны. Касающиеся их исследования пока что не носят систематического характера. Особого внимания заслуживают вопросы возможной эволюции подобных систем, обусловленные, в частности, взаимной диффузией металлов в частицах

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Материалы

В качестве прекурсоров металлов для синтеза электрокатализаторов использовали следующие реактивы: гексахлорплатинат (IV) водорода $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия), никель (II) азотнокислый 6-водный $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.), нитрат серебра (х.ч.). В качестве растворителя использовались смеси этиленгликоля (х.ч.), глицерина (ч.д.а), диметилсульфоксида (х.ч.) и этанола (х.ч.) в различных объёмных соотношениях. Кроме того, в процессе получения и аттестации Pt-M/C материалов использовались следующие реактивы: ацетон (о.с.ч.), вода бидистиллированная, углеродные носитель Vulcan XC-72 (Cabot Corporation), аммиак водный (ч.д.а), боргидрид натрия NaBH_4 (х.ч.). Для приготовления электролитов использовали концентрированную серную кислоту (х.ч.) и концентрированную хлорную кислоту (х.ч.).

В работе использовались следующие газы: кислород, полученный электролизом воды, аргон (99,99%), монооксид углерода (полученный разложением муравьиной кислоты (х.ч.) в горячей серной кислоте).

2.2 Методика синтеза катализаторов

Для восстановления прекурсоров металлов использовали трехкратный избыток 0,5 М свежеприготовленного раствора NaBH_4 . Полученные металлуглеродные порошки отделяли посредством фильтрования суспензии на воронке Бюхнера, многократно промывали этиловым спиртом и водой, а затем сушили при 80 - 100 °С в течение 3-х часов.

Поскольку разработка методики синтеза является частью исследовательской работы проведенной при выполнении данной диссертации, то более подробно она будет рассмотрена в соответствующих разделах главы 4.

2.3 Определение содержания металлов в полученных материалах

Общее содержание металлов в полученных материалах оценивали методом весового анализа (термогравиметрический анализ). Навеску исследуемого материала (около 0.0200г) помещали в предварительно доведенные до постоянной массы фарфоровые тигли, и прокаливали в течение 40 минут (800-850°C); охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивали. Разность массы тигля с прокаленной пробой и пустого, доведенного до постоянной массы, тигля отвечает массе Pt в случае Pt/C материала или массе платинового сплава (Pt-Ni и Pt-Ni-Ag) в пробе. При расчете учитывали, что при температуре прокаливания углерод полностью окисляется до газообразного оксида.

2.4 Методика порошковой рентгенографии

Для определения среднего размера кристаллитов (наночастиц) для полученных электрокатализаторов были получены результаты рентгеновской дифракции. Для съемки дифрактограмм было использовано следующее оборудование: дифрактометр Дрон 3М и дифрактометр ARL X'TRA.

2.4.1 Регистрация порошковых рентгенограмм на дифрактометре

ДРОН 3М

Рентгеновские дифрактограммы Pt/C и Pt-Ni/C полученных электрокатализаторов снимали на универсальном дифрактометре ДРОН – 3М ($U = 35 \text{ kV}$, $I = 36 \text{ mA}$) с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,154056 \text{ nm}$) при комнатной температуре. Рентгенограммы исследуемых образцов записаны в интервале углов $35^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ (для некоторых - $15^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$) путем пошагового сканирования с шагом перемещения детектора 0.02° и временем экспозиции 4 секунды. В качестве подложки использовали добавку корунда – Al_2O_3 . Все дифф-

рактограммы, полученные в дискретном режиме, обрабатывались с привлечением программных средств (Powder Cell, версия 2.3.)

2.4.2 Регистрация порошковых рентгенограмм на дифрактометре ARL X'TRA

Рентгеновские дифрактограммы Pt/C и PtM/C материалов получали на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Switzerland) при комнатной температуре с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения ($\lambda = 0,154056$ нм). Дифрактограммы образцов были записаны в интервале углов $30^\circ \leq 2\theta \leq 95^\circ$ методом пошагового сканирования с шагом 0.02° и временем экспозиции 4 секунды. Средний диаметр наночастиц Pt/C и Pt-M/C материалов определяли по характеристикам рентгеновской дифрактограммы характерного 111 пика, соответствующего значению $2\theta 39,90^\circ$, используя уравнение Шеррера [116]:

$$D_{hkl} = k_{hkl} \times \lambda / (\text{FWHM} \times \cos\theta),$$

где k_{hkl} – константа Шеррера, значение которой зависит от формы частицы и от индексов (hkl) дифракционного отражения, в данном случае 0,97;

λ – длина волны рентгеновского излучения, в данном случае 0,154056 нм;

FWHM –полуширина отражения (полная ширина отражения на половине высоты) рад;

θ –Брэгговский угол (угол между падающим лучом и отражающей плоскостью) , рад.

2.5 Методика проведения электронно-микроскопических исследований

Электронно-микроскопические исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100. Рабочее ускоряющее напряжение – 200 кВ и разрешающая способность – 0.2 нм. Для проведения исследования 0,5 мг исследуемого катализатора диспергировали ультразвуком в 1мл изопропилово-

го спирта в течение 5 минут. Каплю полученной суспензии наносили на медную сеточку, покрытую слоем тонкой аморфной углеродной пленки (для фиксации микрочастиц на поверхности) и сушили около часа при комнатной температуре.

2.6 Методика определения химического состава полученных катализаторов

Для некоторых Pt-M/C материалов их химический состав был определен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском спектрометре ARL OPTIM'X.

2.7 Методика проведения кислотной постобработки полученных материалов

Поскольку для электрокатализаторов полученных на основе сплавов платины с переходными металлами в процессе работы ТЭ характерно выщелачивание не благородного компонента, то уже отмечалось выше предобработка является важным этапом приготовления каталитического материала, и вероятным способом управления его микроструктурой.

Для проведения кислотной обработки навеску 0,1г исследуемого материала помещали в 10мл 0,1М раствор азотной кислоты и выдерживали при постоянном перемешивании в течение 1 часа (комнатная температура). Затем материал фильтровали, промывали бидистиллированной водой, высушивали.

2.8 Методика проведения термической постобработки полученных материалов

Термическую обработку полученных материалов проводили в муфельной печи с контролируемой атмосферой. Необходимое количество исследуемого материала переносили в фарфоровую лодочку, которую устанавливали в муфельной печи. Продували через газовую систему печи аргон (15-20 минут для полного вытеснения из системы кислорода). Не выключая ток аргона, нагревали печь до

250⁰C и выдерживали при этой температуре в течение часа. Выключали нагрев и охлаждали обрабатываемый материал в токе аргона до комнатной температуры.

2.9. Электрохимические методы исследований

Электрохимические исследования полученных материалов проводили на потенциостатах IPC-Pro (Вольта, Россия) и бипотенциостате Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA).

2.9.1 Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методами вольтамперометрии

Исследование электрохимического поведения полученных материалов проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке методом циклической вольтамперометрии. В качестве рабочего электрода использовали вращающийся дисковый электрод, на чистую и обезжиренную поверхность которого наносили 6 мкл суспензии катализатора (каталитические чернила). Приготовление каталитических чернил проводили следующим образом: к навеске ~0,006 граммов порошка Pt@M/C электрокатализатора добавляли 900 мкл изопропилового спирта, 100 мкл 0,5% водного раствора Nafion®. Полученную суспензию объемом около 1 мл взвешивали, подвергали гомогенизации ультразвуком (20 мин). После ультразвукового диспергирования с помощью микродозатора отбирали аликвоту каталитических чернил объемом 6 мкл и наносили на торец предварительно очищенного дискового электрода. Для определения точной массы нанесенной суспензии взвешивали электрод до и сразу же после нанесения капли чернил, затем сушили при комнатной температуре в течение 10 минут. После сушки, на торец электрода наносили 7 мкл, заранее приготовленного водно - спиртового раствора Nafion® . После нанесения слоя полимера электрод вновь сушили при комнатной температуре в течение 10 минут.

Для очистки и стандартизации рабочей поверхности на исследуемый электрод в атмосфере аргона накладывали пилообразную развертку потенциала (100 циклов). Скорость развертки – 200 мВ в секунду, диапазон развертки от -0,032 до

1,198 В. Здесь и далее все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода. Затем регистрировали 2 цикла ЦВА в том же диапазоне потенциалов, но при скорости развертки 20 мВ/с. Истинную площадь поверхности платины (металла) определяли по количеству электричества, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию адсорбированного водорода в процессе регистрации 2й циклической вольтамперограммы. Для этого рассчитывали полусумму количества электричества, соответствующих пикам адсорбции и десорбции водорода на ЦВА по формуле (2) [117-119]:

$$S_{\text{актив}} = Q/[R \times L], \quad (2)$$

где $S_{\text{актив}}$ – площадь активной поверхности сплава или платины, см²/г;

$Q_{\text{H}} = (Q'' + Q')/2$, количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода, мкКл;

R – количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию/десорбцию водорода - 210 мкКл/см² Pt;

L – загрузка сплава или платины на электроде, г.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид серебряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Электролит – 0,1 моль/л хлорная кислота или 1М серная кислота.

Кроме того, оценку электрохимически активной площади поверхности полученных материалов проводили методом электрохимического окисления монослоя хемосорбированного СО. Приготовленные как описано выше каталитические чернила наносили на торец вращающегося дискового электрода. Для стандартизации поверхности электрода проводили предобработку для чего на исследуемый электрод в атмосфере аргона накладывали пилообразную развертку потенциала (100 циклов). Скорость развертки – 200 мВ в секунду, диапазон развертки от - 0,032 до 1,198 В.

Для определения электрохимически активной площади поверхности электрод выдерживали при 0,5 В относительно стандартного водородного электрода, продувая через электрохимическую ячейку СО в течение 35 мин, а затем аргон в

течение 25 мин. Затем задавали развертку потенциала 40 мВ/с до 1,22 В, после чего проводили ещё 2 цикла в диапазоне 0,07 - 1,22 В при той же скорости развертки. По площади пика электродесорбции СО определяли истинную площадь поверхности платины, считая, что при монослойном заполнении дисперсной платины СО на его электрохимическую десорбцию (окисление) затрачивается 0,42 мКл/см².

2.9.2 Оценка каталитической активности в РВК на вращающемся дисковом электроде

Каталитическую активность образцов в реакции электровосстановления кислорода исследовали методом вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Площадь стеклографитового диска электрода составляла 0,196 см² (диаметр – 5 мм). Для измерений использовалась термостатируемая трехэлектродная ячейка. Температура в процессе измерений составляла 23° С. Электролит: 1 М Н₂SO₄ или 0,1 М НСlO₄, насыщенные кислородом при атмосферном давлении (через рабочий раствор не менее 30 минут пропускали ток кислорода). Для стандартизации поверхности электрод подвергали циклированию от 1,192 В до 0,022 Вю Скорость развертки потенциала 100 мВ/с. Электролит насыщенный N₂ 1 М раствор Н₂SO₄ (25 циклов).

Для проведения потенциодинамических исследований записывалась вольтамперная зависимость при следующих скоростях вращения дискового электрода: 400, 600, 1000, 1400, 1800 и 2400 об/мин. Рабочий диапазон потенциалов рабочего электрода от 1,192 В до 0,022 В скорость развертки потенциалл 20 мВ/с. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

ГЛАВА 3. Pt/C И Pt-Ni/C КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

3.1 Влияние природы и состава двухкомпонентного органического растворителя на структурные характеристики Pt/c и PtNi/c материалов

Вариация условий жидкофазного синтеза позволяет управлять микроструктурой и составом платиносодержащих катализаторов, а, следовательно, должна влиять на их активность в реакции электровосстановления кислорода и стабильность в процессе эксплуатации. Очевидно, что природа и состав бинарного органического растворителя влияют на:

- вязкость среды, в которой происходит синтез, а, следовательно, и на условия массопереноса реагентов;
- смачиваемость поверхности углеродного носителя;
- состав и устойчивость сольватных комплексов металлов, и как следствие и на их Red/Ox потенциалы;
- условия нуклеации / роста зародышей новой фазы

Проведенные ранее в нашей лаборатории исследования показали, что существует непосредственная связь между составом водно-органического растворителя и микроструктурой формируемых электрокатализаторов [64].

Понятно что, систематическое исследование влияния растворителя является неотъемлемой частью разработки способов управления микроструктурой морфологическими характеристиками платиносодержащих электрокатализаторов, важнейшими из которых являются: средний размер и дисперсия размерного распределения кристаллитов, степень агломерации, равномерность распределения наночастиц по поверхности углеродного носителя, загрузка металлов в катализаторе (полнота восстановления металлов и эффективность закрепления металлических наночастиц на поверхности носителя).

Для проведения исследований были подобраны органические растворители, удовлетворяющие ряду требований, среди которых: хорошая смачиваемость углеродного носителя; доступность; стабильность в условиях синтеза; хорошая растворимость используемых для синтеза солей (прекурсоров) металлов. Исходя из этих требований, в качестве компонентов растворителя были выбраны: этиленгликоль (ЭГ), диметилсульфоксид (ДМСО), глицерин (Г), этанол (Э). В таблице 3.1 представлены некоторые физико-химические характеристики данных растворителей [120].

Как видно из таблицы 3.1, эти растворители хорошо растворяются в воде, обладают большим дипольным моментом, высокой диэлектрической проницаемостью, что позволяет растворять прекурсоры металлов в их смесях. В то же время растворители существенно отличаются вязкостью, и способностью к комплексообразованию.

Таблица 3.1 - Некоторые физико-химические характеристики используемых растворителей (взято из [120])

Формула	Название	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ϵ	μ	$10^3 \eta$	ρ
$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Диметилсульфоксид	189	49	3,96	19,8	1,101
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Этиленгликоль	198	37,7	2,28	136 (30)	1,109
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Глицерин	290	42,5	2,56	9450	1,261
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этанол	78,3	24,3	1,69	10,8	0,785

где: ρ - плотность (г/см^3);

η – вязкость; миллипуаз (25°C)

ϵ – Диэлектрическая проницаемость при 25°C ;

μ – дипольный момент в Дебаях (для газообразного состояния);

В качестве двухкомпонентных растворителей, используемых при синтезе, были взяты смеси следующих составов: Г-ДМСО, ЭГ-ДМСО и Г-Э в объемных соотношениях 1:5 и 5:1

В системах на основе двухкомпонентных органических растворителей были синтезированы Pt/C и Pt₃Ni/C материалы, расчетная массовая доля металлической компоненты в которых составляла 30%.

Следует отметить, что, массовая доля металла во всех полученных металлоглеродных материалах оказалась ниже рассчитанной по загрузке прекурсоров (таблица 1). Что может быть связано с неполным восстановлением прекурсоров, однако, учитывая большой избыток, добавляемого при синтезе, наиболее вероятной является иная причина. Пониженная массовая доля металлической компоненты, скорее всего, объясняется неполным осаждением металлических наночастиц на поверхность углеродного носителя. Что объясняется отталкиванием внешней части сольватной оболочки наночастиц и одноименно заряженной поверхности углеродного носителя. Этот эффект подробно описан в [78] и рассмотрен в литературном обзоре. Вследствие чего часть наночастиц платины или ее сплава не закрепившихся на углеродном носителе, может проходить через поры фильтра.

Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, состав всех Pt-Ni материалов близок к ожидаемому составу Pt₃Ni. Для материалов, полученных из систем на основе растворителей Г-Этанол 5:1 и Г-ДМСО 1:5 характерна наименьшая массовая доля металлической компоненты (таблица 3.2). Массовая доля платины в этих образцах меняется в пределах от 12% для образца P4 до 17,9% в случае никель содержащего сплава PN3. Высокая загрузка металлической компоненты характерна для двух составов смесей этиленгликоля и диметилсульфоксида, использованных при синтезе. Для остальных двухкомпонентных растворителей эффективность осаждения наночастиц Pt и Pt-Ni заметно различается

Таблица 3.2 - Зависимость массовой доли металла в Pt/C и Pt-Ni/C катализаторах и состава Pt-Ni сплава от состава двухкомпонентного органического растворителя

Образец	Растворитель	Объемные соотношения компонентов растворителя	Состав образца*	W(Pt+Ni) , % масс
P1	ЭГ-ДМСО	1:5	Pt/C	21,6
P2	ЭГ-ДМСО	5:1	Pt/C	24,5
P3	Г-Этанол	1:5	Pt/C	27,2
P4	Г-Этанол	5:1	Pt/C	12,3
P5	Г-ДМСО	1:5	Pt/C	15,3
P6	Г-ДМСО	5:1	Pt/C	24,8
PN1	ЭГ-ДМСО	1:5	Pt ₇₆ Ni ₂₄ /C	24,5
PN2	ЭГ-ДМСО	5:1	Pt ₇₉ Ni ₂₁ /C	25,6
PN3	Г-ДМСО	1:5	Pt ₇₃ Ni ₂₇ /C	26,2
PN4	Г-ДМСО	5:1	Pt ₇₆ Ni ₂₄ /C	14,1
PN5	Г-Этанол	1:5	Pt ₇₉ Ni ₂₁ /C	17,9
PN6	Г-Этанол	5:1	Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C	21,6

*По данным рентгенофлуоресцентного анализа

Средний размер наночастиц платины и платинового сплава был рассчитан по уравнению Шеррера по данным, полученным рентгенографическим анализом. В качестве примера рассмотрим дифрактограммы Pt/C и Pt₃Ni/C материалов полученных из систем на основе растворителей ЭГ-ДМСО 1:5 и 5:1 (рисунок 3.1). Дифрактограммы соответствуют металлической платине и характеризуются широкими отражениями, свидетельствующими, о наличии наноразмерных кристаллитов. Максимумы отражений в случае Pt₃Ni/C катализаторов смещены в сторону больших углов отражения, что обусловлено уменьшением параметра кристалли-

ческой решетки вследствие частичного замещения атомов платины на атомы никеля. Широкие интенсивные пики в области углов 2θ около 40° соответствуют отражениям от граней кристаллитов платины с кристаллографическим индексом $\langle 111 \rangle$.

Как видно из рисунка 3.1, для платиноуглеродного материала P2, полученного в системе состава ЭГ-ДМСО 5:1 наблюдается значительное уширение отражения $\langle 111 \rangle$, что значительно усложняет определение среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера. Расчет, произведенный на основе полученных данных, показал, что для образцов, полученных в системе с преобладанием этиленгликоля, средний размер кристаллитов составляет - 1,4 нм и 1,6 нм, соответственно, для Pt/C и Pt₃Ni/C материалов. Для систем с преобладанием диметилсульфоксида в качестве основного компонента растворителя определить средний размер кристаллита для Pt/C материала не удалось, далее он формально принят за 1 нм. Для Pt-Ni сплава результат расчета составил 1,4 нм.

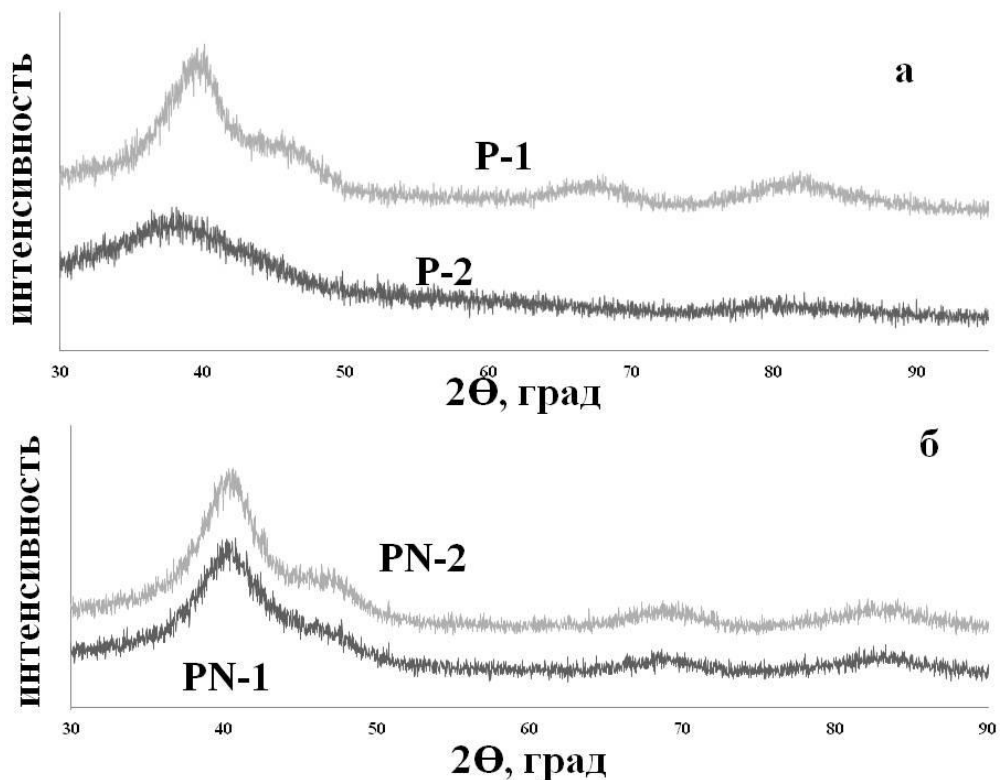


Рисунок 3.1- Дифрактограммы Pt/C (а) и Pt₃Ni/C(б) материалов, полученных из систем на основе ЭГ-ДМСО1:5 (P1 и PN1) и ЭГ-ДМСО 5:1 (P2 и PN2)

Симметричные, хорошо выраженные отражения на дифрактограммах исследуемых Pt/C и Pt₃Ni/C материалов (рис. 3.2) косвенно свидетельствуют о высокой окристаллизованности наночастиц. Средний размер кристаллитов для материалов, полученных из систем состава Г-Этанол 1:5, составил 4,3 и 3,0 нм для платины и Pt-Ni сплава, соответственно. Увеличение доли глицерина в маточном растворе оказывает различное влияние на платиновые и платино-никелевые материалы: с одной стороны уменьшается средний размер кристаллитов для Pt/C материала (2,4 нм), с другой стороны рассчитанный средний размер кристаллита Pt-Ni сплава увеличивается до 3,8 нм.

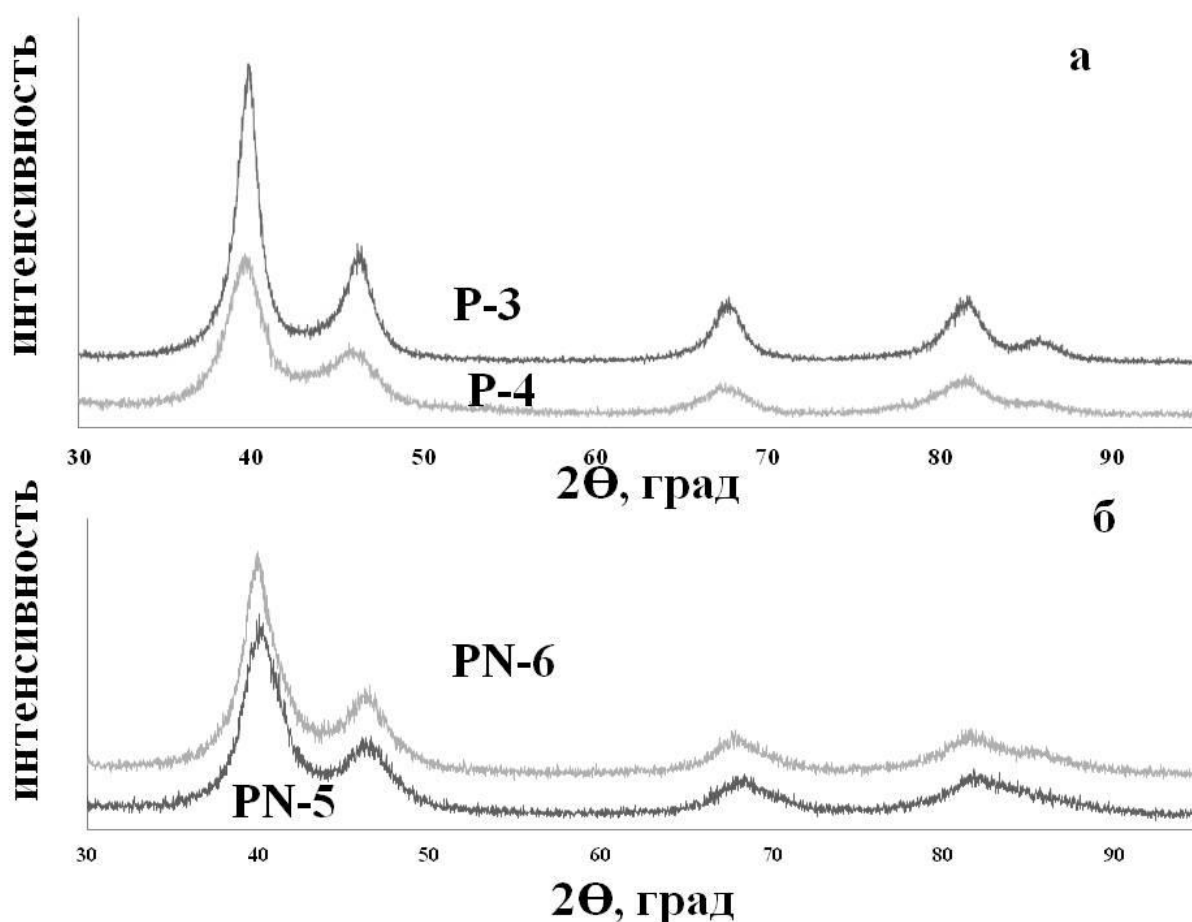


Рисунок 3.2- Дифрактограммы Pt/C(а) и Pt₃Ni/C(б) материалов, полученных из систем на основе Г-Этанол 1:5 (P3 и PN5) и Г-Этанол 5:1 (P4 и PN6).

Для Pt/C катализатора полученного из системы состава Г-ДМСО с соотношением компонентов 1:5 наблюдается значительное уширение наиболее интенсивного пика в области углов области углов 2θ около 40° (рисунок 3.3), что не

позволило провести корректный расчет среднего размера кристаллитов. Средний размер кристаллитов для сплава, полученного в аналогичном растворе, составил 2,6 нм. Для системы с преобладанием глицерина рассчитанные значения среднего размера составили 1,2 и 2,6 нм для Pt/C и Pt₃Ni/C материала, соответственно.

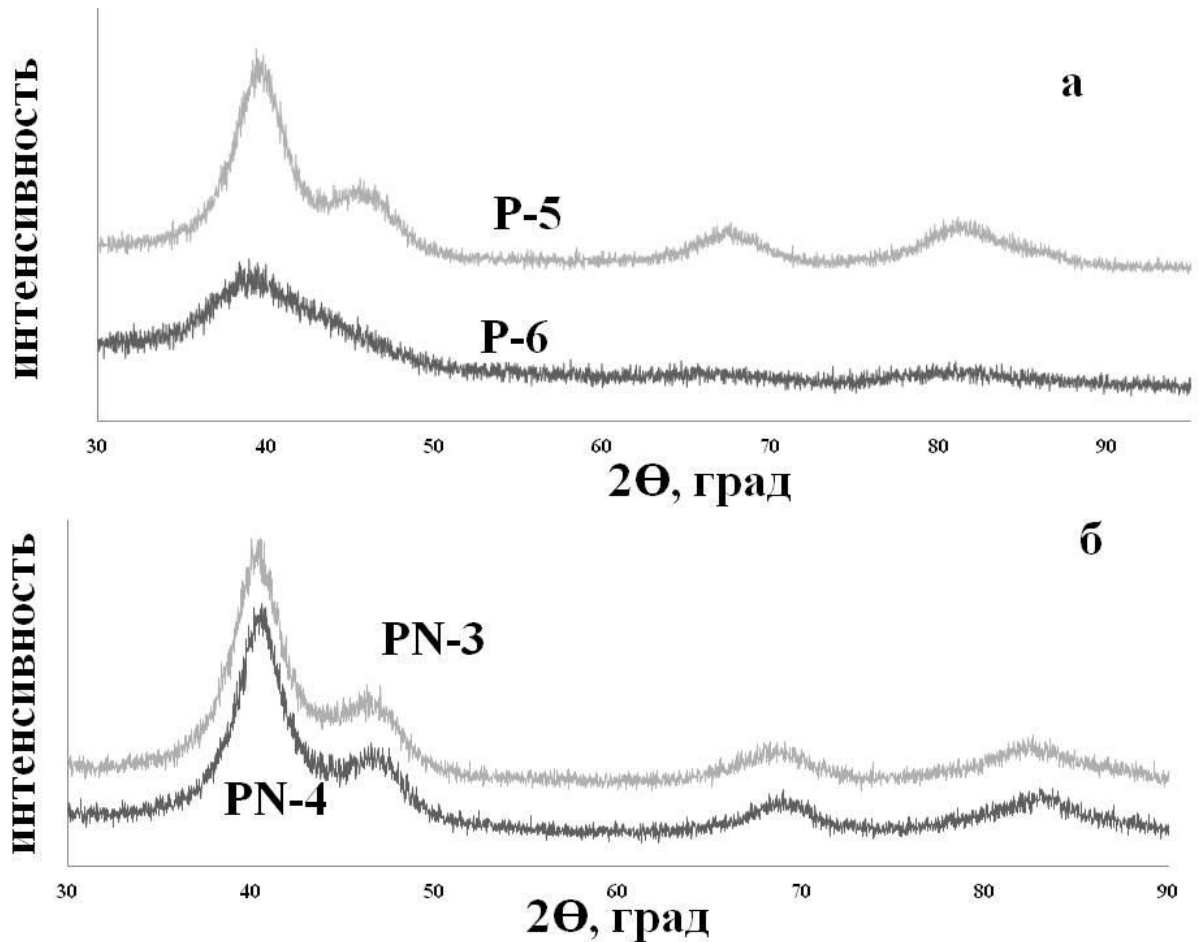


Рисунок 3.3- Дифрактограммы Pt/C (а) и Pt₃Ni/C (б) материалов полученных из систем на основе Г-ДМСО1:5 (P5 и PN3) и Г-ДМСО5:1 (P6 и PN4).

Сводные результаты рентгенографического анализа представлены в таблице 3.3. Рисунок 3.4 отражает зависимость среднего размера кристаллита от состава двухкомпонентного растворителя.

Как правило, кристаллиты Pt имеют меньший размер, чем кристаллиты Pt₃Ni, однако, если в смесях, содержащих этиленгликоль, различия в размерах моно- и биметаллических кристаллитов невелики, то в остальных системах разница более существенна. Исключением является система G-Et 1:5: Pt/C материалы, получен-

ные из раствора на основе этого растворителя, характеризуются большим размером кристаллитов (4,3 нм), нежели Pt₃Ni/C катализаторы (2,6 нм).

Таблица 3.3 - Некоторые характеристики металлуглеродных катализаторов, рассчитанные по результатам рентгенографического исследования.

Образец	Растворитель	Объемные соотношения компонентов растворителя	Состав образца ¹	Размеры ОКР $\langle D_{111} \rangle$, нм	Параметр решетки, а, Å
1	2	3	4	5	6
P1	ЭГ-ДМСО	1:5	Pt/C	1*	3,92(3)
P2	ЭГ-ДМСО	5:1	Pt/C	1,4	3,92(7)
P3	Г-Этанол	1:5	Pt/C	4,3	3,92(8)
P4	Г-Этанол	5:1	Pt/C	2,4	3,93(8)
P5	Г-ДМСО	1:5	Pt/C	1*	3,93(9)
P6	Г-ДМСО	5:1	Pt/C	1,2	3,94(2)
PN1	ЭГ-ДМСО	1:5	Pt ₇₆ Ni ₂₄ /C	1,4	3,87(6)
PN2	ЭГ-ДМСО	5:1	Pt ₇₉ Ni ₂₁ /C	1,6	3,87(6)
PN3	Г-ДМСО	1:5	Pt ₇₃ Ni ₂₇ /C	2,6	3,88(3)
PN4	Г-ДМСО	5:1	Pt ₇₆ Ni ₂₄ /C	2,6	3,86(8)
PN5	Г-Этанол	1:5	Pt ₇₉ Ni ₂₁ /C	3,0	3,88(8)
PN6	Г-Этанол	5:1	Pt ₇₈ Ni ₂₂ /C	3,8	3,90(3)

*Здесь и далее средний размер кристаллитов данных материалов формально принят за 1 нм.

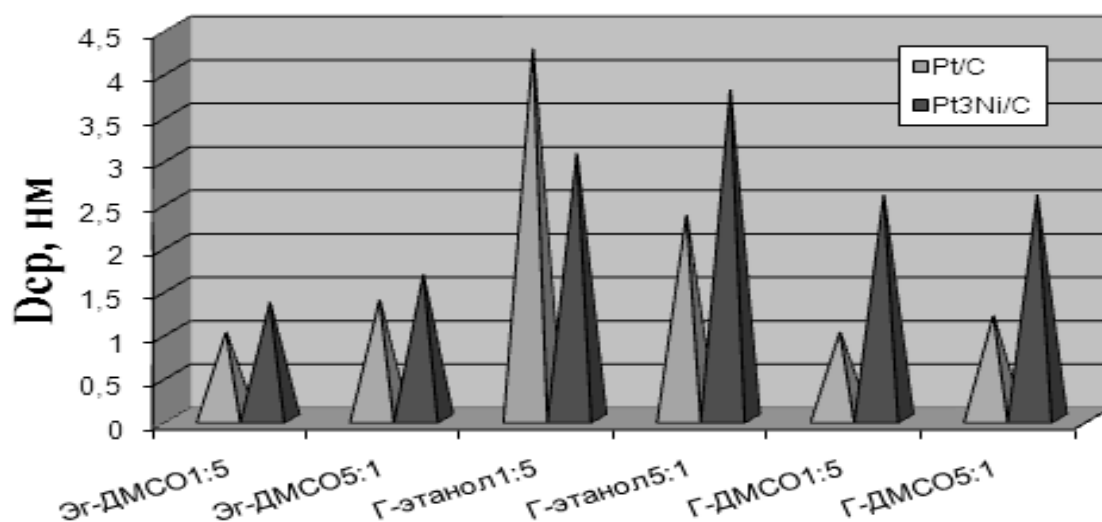


Рисунок 3.4 Средний размер кристаллитов Pt и Pt₃Ni в катализаторах, полученных в системах на основе различных двухкомпонентных растворителей.

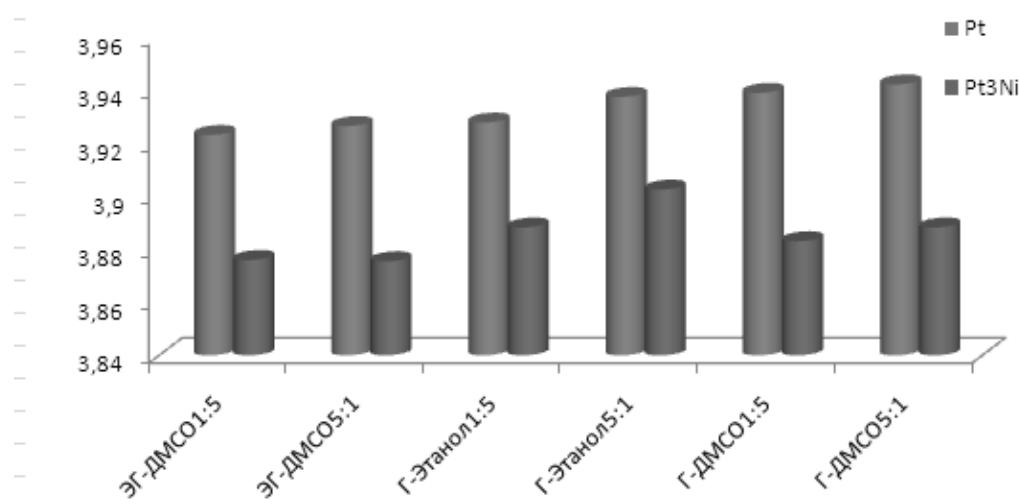


Рисунок 3.5 - Значения параметра решетки Pt и Pt₃Ni в катализаторах, полученных в системах на основе различных двухкомпонентных растворителей.

Сплавообразование (формирование твердого раствора) в биметаллических наночастицах Pt₃Ni подтверждается закономерным уменьшением параметра кристаллической решетки по сравнению с таковым для чистой платины (Таблица 3.3, рис. 3.5). В то же время, расчет, проведенный по закону Вегарда на основе предположения о формировании равномерного твердого раствора никеля в платине, показывает, что концентрация металлического никеля заметно меньше ожидаемых 25% ат. Такая ситуация характерна для Pt₃Ni/C наноструктурных катализато-

ров и может быть обусловлена как неоднородным распределением атомов никеля в наночастицах (кластерным строением наночастиц), так и параллельным образованием оксидов/гидроксидов никеля, декорирующих поверхность металлических наночастиц.

3.2 Определение электрохимически активной площади поверхности Pt/C и Pt₃Ni/C материалов

Так как электрохимические реакции, протекающие на электродах ТЭ, являются гетерогенными реакциями и проходят на поверхности металлических наночастиц, очевидно, что оценка электрохимически активной площади поверхности, является основной задачей при первичном отборе перспективных электрокатализаторов.

Электрохимически активная площадь поверхности, выраженная в единицах площади на грамм платины, не всегда напрямую связана со значением среднего размера кристаллитов. Существенное негативное влияние на электрохимически активную площадь поверхности оказывают процессы агломерации кристаллитов. В этом случае значительное ограничение доступа реагентов к поверхности металлических наночастиц приводит к «выпадению» части поверхности из электрохимической реакции. Аналогичная ситуация наблюдается для наночастиц расположенных в малоразмерных порах углеродного носителя.

Учитывая малую репрезентативность и субъективность метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [122], становится очевидной невозможность однозначно и надежно оценить степень агломерации кристаллитов металла на поверхности углеродного носителя. Метод рентгеновской дифрактометрии позволяет оценить только размер кристаллитов, не давая информации о степени агломерации наночастиц.

С учетом специфики подготовки электродов, изложенные выше факторы объясняют все разнообразие данных о электрохимически активной площади поверхности близких по структурным характеристикам материалов опубликованных разными авторами [123-129].

Определение электрохимически активной площади поверхности проводилось методом циклической вольтамперометрии, как это описано во 2 главе данной работы. Важным этапом проведения вольтамперометрических измерений является предобработка (стандартизация поверхности) нанесенного на электрод катализатора. На рисунке 3.6 показано изменение характера циклических вольтамперограмм Pt/C материала в процессе стандартизации.

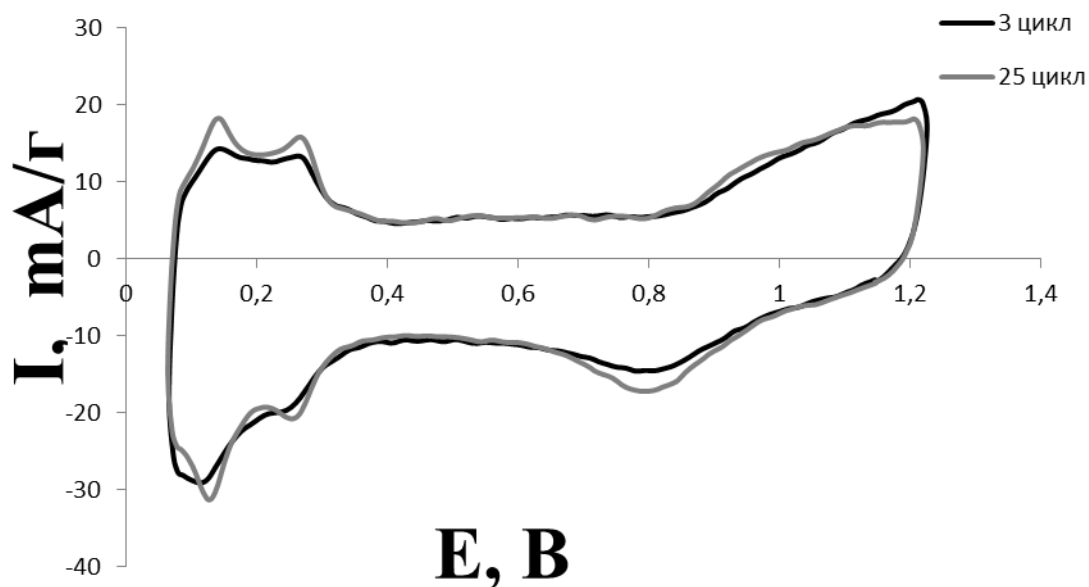


Рисунок 3.6- Изменение вида ЦВА Pt/C материала в процессе стандартизации электрода (электролит 1M H₂SO₄). Для удобства приведены только 3 и 25 циклы.

Как видно из рисунка, в процессе стандартизации происходит значительное изменение параметров водородной области ЦВА, с последующей стабилизацией электродных характеристик материала. Так, если на третьем цикле пики водородной области выражены очень слабо, то уже на 25 цикле характерные для платины пики адсорбции и десорбции сильно и слабо связанных форм водорода наблюдаются отчетливо.

На рисунке 3.7 приведены циклические вольтамперограммы катализаторов, полученных в системе на основе ЭГ-ДМСО 1:5. Для Pt/C катализатора P1 характерны большие значения удельных токов во всем диапазоне потенциалов, что

свидетельствует о большем значении электрохимически активной площади данного материала по сравнению с Pt₃Ni/C. Расчет, проведенный по площади пика десорбции водорода, показал, что ЭХАП для Pt/C и Pt₃Ni/C материалов составляет 39,2 м²/г(Pt) и 34,2 м²/г(Pt), соответственно.

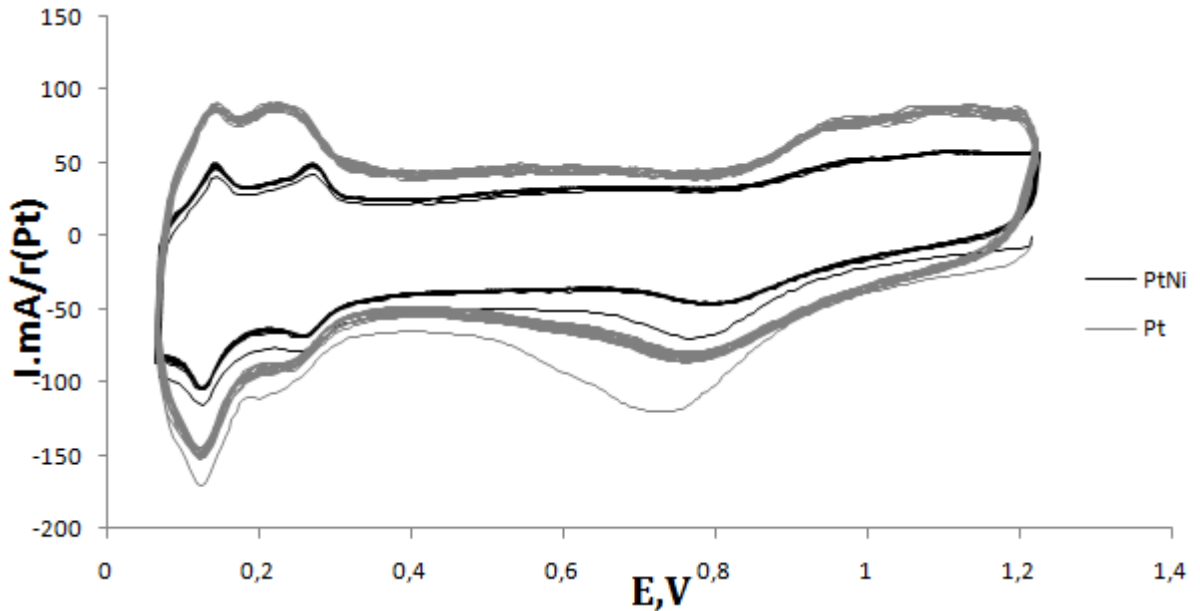


Рисунок 3.7- ЦВА (25циклов) электрокатализаторов полученных в системе на основе ЭГ-ДМСО 1:5. 1М H₂SO₄ скорость развертки потенциала 100мВ/с.

Значения площадей, определенные по полусумме пиков адсорбции и десорбции, составили 39 м²/г и 35 м²/г, соответственно, для Pt и Pt-Ni сплава.

Расчет, проведенный по площади пика окисления СО, дает значения площади поверхности сопоставимые с таковыми, рассчитанными по пикам адсорбции/десорбции водорода, что подтверждает достоверность полученных значений. Электрохимически активная площадь поверхности составила 37,9 м²/г и 28,2 м²/г для Pt/C и Pt₃Ni/C материала, соответственно.

Таблица 3.4 - Значения потенциалов пиков окисления СО.

Образец	Потенциал пика окисления СО, В	Параметр решетки, a , Å	Размеры ОКР, $\langle D_{111} \rangle$, нм
P-1	0,86	3,92(3)	1*
P-2	0,87	3,92(7)	1,4
P-3	0,89	3,92(8)	4,3
P-4	0,86	3,93(8)	2,4
P-5	0,86	3,93(9)	1*
P-6	0,86	3,94(2)	1,2
PN-1	0,87	3,87(6)	1,4
PN-2	0,88	3,87(6)	1,6
PN-3	0,82/0,87	3,88(3)	2,6
PN-4	0,82	3,86(8)	2,6
PN-5	0,78/0,83	3,88(8)	3,0
PN-6	0,82/0,86	3,90(3)	3,8

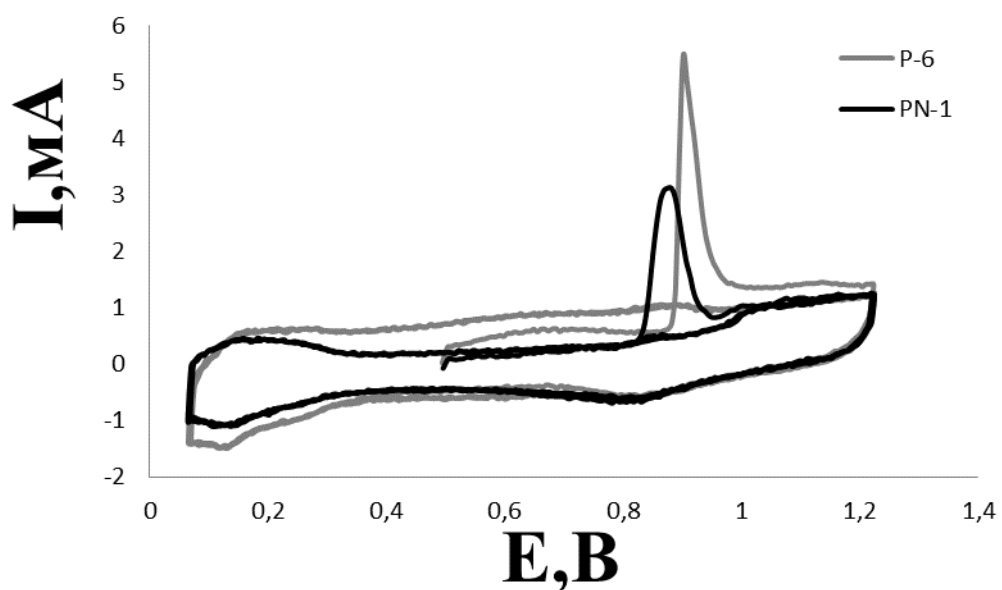


Рисунок 3.8- ЦВА окисления хемосорбированного СО на катализаторах, полученных в системе на основе ЭГ-ДМСО 5:1

Для Pt/C и Pt-Ni/C материалов полученных их систем на основе других двухкомпонентных растворителей циклические вольтамперограммы имеют аналогичный вид и подробно рассматриваться не будут.

Отметим некоторые особенности пиков окисления хемосорбированного СО для Pt-Ni материалов полученных из систем Г-ДМСО 1:5(PN3) и Г-этанол 1:5 и 5:1 (PN5 и PN6, соответственно). Вольтамперограммы данных материалов представлены на рисунке 3.9. Для них характерно наличие двух пиков окисления СО. Наличие двух пиков на ЦВА окисления хемосорбированного СО, как это отмечалось в главе 1, может быть связано с неоднородностью распределения частиц по размерам, в частности – с бимодальным размерным распределением, и неоднородным составом поверхности наночастиц. В этом случае окисление молекул СО легко протекает на кристаллитах (наночастицах) большого размера, а на маленьких наночастицах начинается при более высоких потенциалах.

Значения электрохимически активной площади поверхности каждого из катализаторов, рассчитанные 1) по количеству электричества, затраченному на электрохимическую десорбцию водорода; 2) по полусумме количеств электричества, затраченных на электрохимические адсорбцию и десорбцию водорода и 3) по количеству электричества, затраченному на электрохимическую десорбцию СО, практически не отличаются друг от друга (Таблица 3.5).

Корреляция между средним размером кристаллитов и величиной электрохимически активной площади поверхности не наблюдается ни для Pt/C, ни для Pt₃Ni/C катализаторов (рисунок 3.9). Более того, минимальное значение электрохимически активной площади и в том, и в другом случае соответствует катализаторам с наночастицами среднего размера 1,2нм для Pt/C и 2,6нм для Pt₃Ni/C (рисунок 3.10).

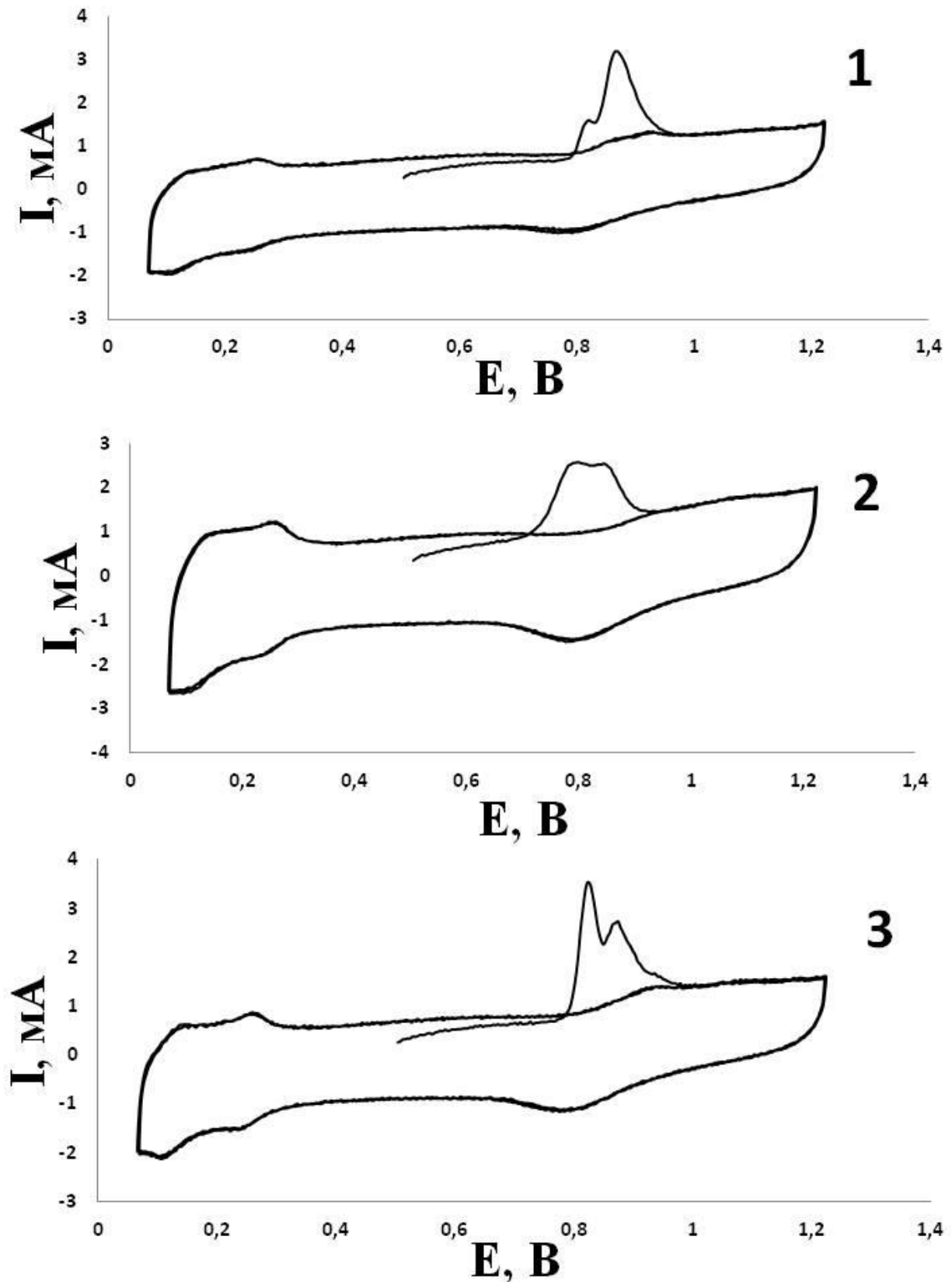


Рисунок 3.9- ЦВА окисления хемосорбированного СО на катализаторах, полученных в системе Г-ДМСО 1:5(1) и Г-этанол 1:5 и 5:1(2 и 3)

Таблица 3.5 - Значения электрохимически активной площади поверхности катализаторов.

Образец	Растворитель	D_{cp} , нм.	ЭХАП _{CO} , м ² /г(Pt)	ЭХАП _H , м ² /г(Pt)	ЭХАП _{1/2} H, м ² /г(Pt)
P1	ЭГ-ДМСО 1:5	1	40±2	39±2	39±2
P2	ЭГ-ДМСО 5:1	1,4	38±2	37±2	37±2
P3	Г-Этанол 1:5	4,3	29±2	28±2	28±2
P4	Г-Этанол 5:1	2,4	56±2	56±2	54±2
P5	Г-ДМСО 1:5	1	27±2	25±2	25±2
P6	Г-ДМСО 5:1	1,2	18±2	18±2	17±2
PN1	ЭГ-ДМСО 1:5	1,4	36±2	34±2	35±2
PN2	ЭГ-ДМСО 5:1	1,6	29±2	26±2	27±2
PN3	Г-ДМСО 1:5	2,6	25±2	25±2	24±2
PN4	Г-ДМСО 5:1	2,6	14±2	15±2	14±2
PN5	Г-Этанол 1:5	3,0	33±2	32±2	33±2
PN6	Г-Этанол 5:1	3,8	38±2	37±2	37±2

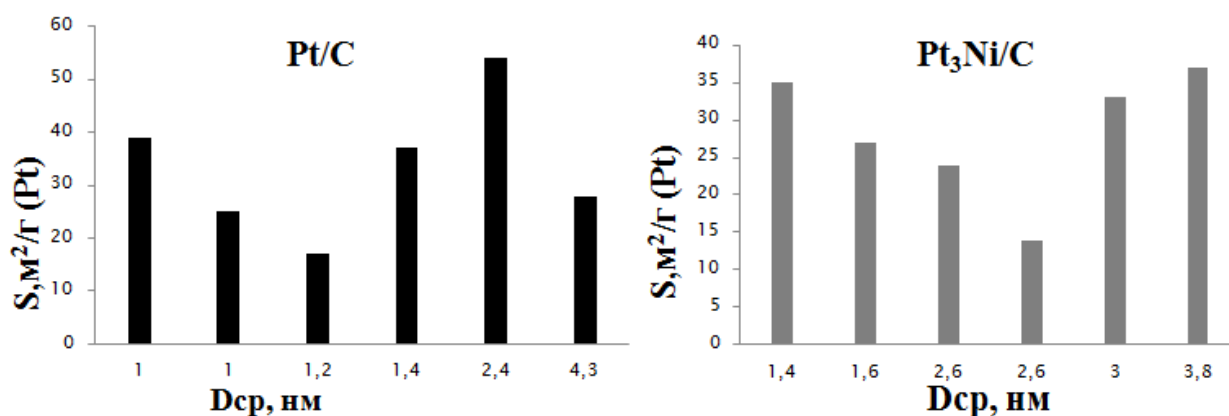


Рисунок 3.10 - ЭХ активная площадь поверхности Pt/C и Pt₃Ni/C катализаторов с разным размером кристаллитов.

Учитывая, что уменьшение размера кристаллитов приводит к повышению их поверхностной энергии [121] можно предположить, что процессы агрегации наиболее характерны для частиц маленького размера. Исходя из вышесказанного очевидно, что уменьшение размера кристаллитов может являться негативным фактором, уменьшающим электрохимически активную площадь поверхности. Следует так же учитывать тот факт, что для увеличения площади поверхности электрокатализатора, а, следовательно, и увеличения каталитической активности, стремятся получить материалы с наименьшим средним размером кристаллитов. В связи с этим открытым остается вопрос о наличии «оптимального размера» металлических наночастиц.

Для количественной оценки степени агломерации наночастиц можно использовать соотношение $K = S_{\text{геометр}}/S_{\text{эx}}$ (отношение геометрически рассчитанной удельной площади поверхности и электрохимически активной площади поверхности, измеренной экспериментально). Исходя из упрощенной геометрической модели, основанной на предположении о сферической (полусферической) форме наночастиц и отсутствии агломерации, можно рассчитать «геометрическую» площадь поверхности полученных катализаторов. В этом случае расчет $S_{\text{геометр}}$ проводится по формуле (3) [130 – 132]

$$S_{\text{геометр}} = \frac{A}{m} = \frac{\sum_i 4\pi r_i^2}{\sum_i \frac{4}{3}\pi r_i^3 \rho_i} = \frac{3n_i}{\sum_i r_i \rho_i} \approx \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho D} \quad (3)$$

С учетом размерности $S_{\text{геометр}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$ (Pt)), окончательно получаем (4):

$$S_{\text{геометр}} = 6 \times 10^3 / (\rho \times D) \quad (4)$$

где: ρ – плотность платины ($21,4 \text{ г}/\text{см}^3$),

r_i – радиус частицы,

m – масса частицы,

A – площадь поверхности частицы,

D – средний диаметр наночастиц, нм.

Очевидно, что предложенная модель является упрощенной и не учитывает форму и распределение частиц по размеру, характер закрепления наночастиц на поверхности и в порах углеродного носителя. Предложенная геометрическая модель не может учесть изоляцию наночастиц металла в микропорах углеродного носителя, исключая их участие в электрохимическом процессе. Тем не менее, использование величины K показывает во сколько раз измеренная площадь поверхности меньше предельного значения площади при данном размере частиц.

На рисунке 3.11 представлена зависимость геометрической площади поверхности ($S_{\text{геометр.}}$ от среднего размера кристаллитов.

На основании изложенного выше понятно, что величина K показывает, степень агломерации наночастиц и, в случае полного отсутствия агломерации, величина K стремится к 1. Очевидно что, чем больше значение K , тем больше, агломерация частиц в материале.

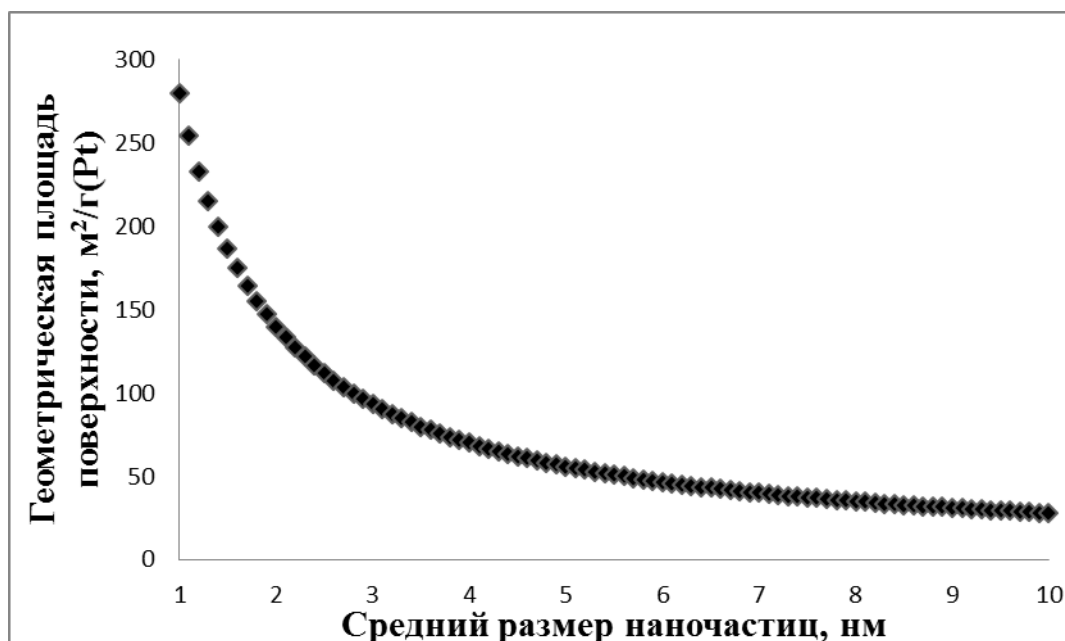


Рисунок 3.11 - Зависимость рассчитанной геометрической площади поверхности платины от среднего размера наночастиц.

Исходя из приведенных выше данных, считаем целесообразным для корректного сравнения степени агрегации выбирать близкие по загрузке платины (сплава) Pt/C и Pt₃Ni/C материалы.

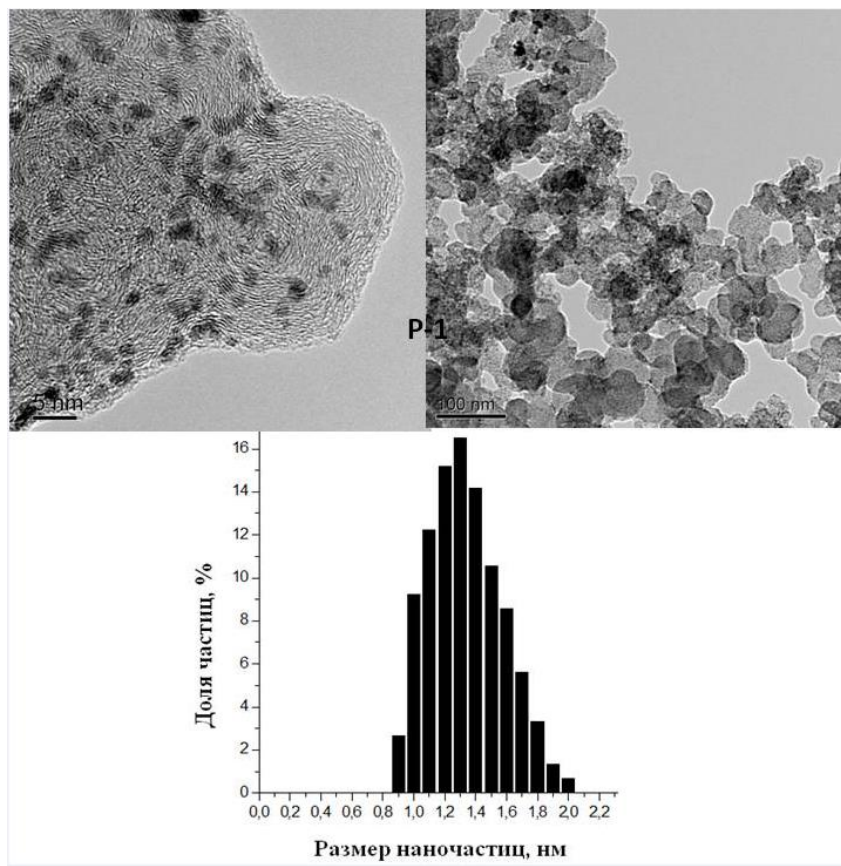
Судя по значениям K , наименее выражена агрегация в материалах P3, P4, PN5 и PN6, в которых либо понижена массовая доля металлической компоненты (P4 и PN6), либо кристаллиты имеют сравнительно большой размер (P3, PN5 и PN6). В этих материалах среднее расстояние между наночастицами заметно больше, чем в катализаторах с более высокой загрузкой металла или меньшим размером наночастиц (кристаллитов), что понижает вероятность их агрегации. Минимальное значение K_a , обусловленное минимальным перекрыванием наночастиц, характерно для PN6, где действуют оба вышеперечисленных фактора. В целом, наблюдается достоверное снижение K_a с увеличением среднего размера кристаллитов (среднего расстояния между наночастицами) (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Характеристики исследуемых материалов.

Образец	D_{cp} , нм.	ΔXAP_{Co} , $m^2/\Gamma(Pt)$	ΔXAP_H , $m^2/\Gamma(Pt)$	$\Delta XAP_{1/2H}$, $m^2/\Gamma(Pt)$	$K=S_{geom}/\Delta X$ AP_{Co}
P1	1	40±2	39±2	39±2	6,96
P2	1,4	38±2	37±2	37±2	5,26
P3	4,3	29±2	28±2	28±2	2,27
P4	2,4	56±2	56±2	54±2	2,09
P5	1	27±2	25±2	25±2	10,52
P6	1,2	18±2	18±2	17±2	13,24
PN1	1,4	36±2	34±2	35±2	5,56
PN2	1,6	29±2	26±2	27±2	6,20
PN3	2,6	25±2	25±2	24±2	4,39
PN4	2,6	14±2	15±2	14±2	7,58
PN5	3,0	33±2	32±2	33±2	2,79
PN6	3,8	38±2	37±2	37±2	1,93

Предположение о значительной степени агломерации наночастиц полученных материалов подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.12).

Отметим, что для Pt/C P-3 материала наблюдается не однородное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя, для всех материалов наблюдается наличие крупных агломератов наночастиц размером до 20 нм. Для материала P-1 характерна довольно узкая дисперсия частиц по размеру с максимумом, соответствующим размеру наночастиц 1,3 нм (рис 3.12). В тоже время средний размер кристаллитов для данного материала, определить по уширению дифракционного пика не представляется возможным. Для материала P-3 характерна более широкая гистограмма распределения с максимумом при 4нм.



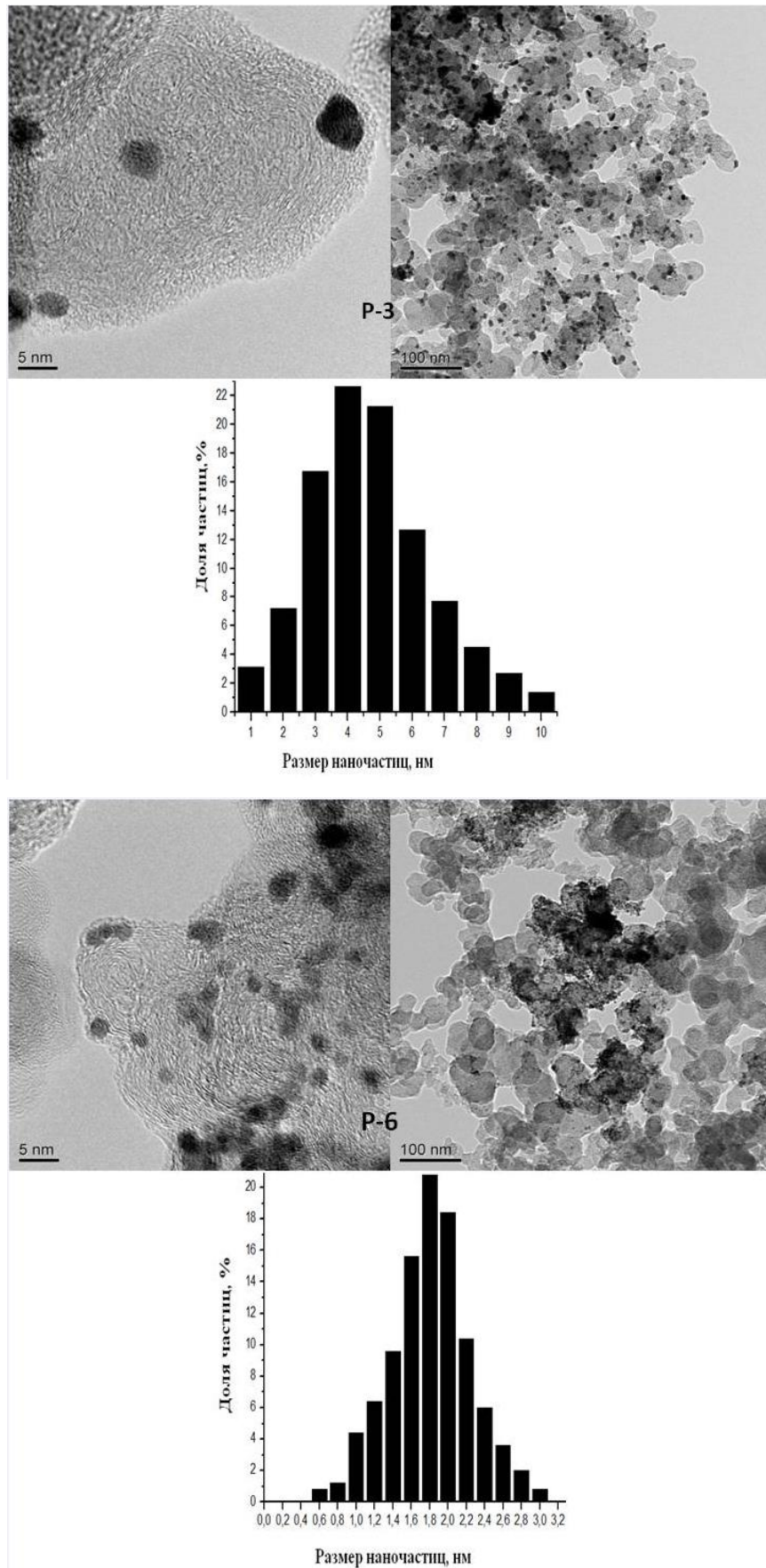


Рисунок 3.12 – Фотографии ПЭМ и гистограммы распределения частиц по размеру, полученные для Pt/C материалов.

Материал Р-6 характеризуется гистограммой распределения с максимумом при 1,8 нм, в то время как средний размер кристаллитов, определенный по данным РФА, составляет 1,2 нм. Такое различие может быть связано не с погрешностью методов, а являться следствием сложного строения некоторых наночастиц, которые могут состоять из нескольких кристаллитов (областей когерентного рассеивания) и иметь переходный неупорядоченный поверхностный слой (рис. 3.14).

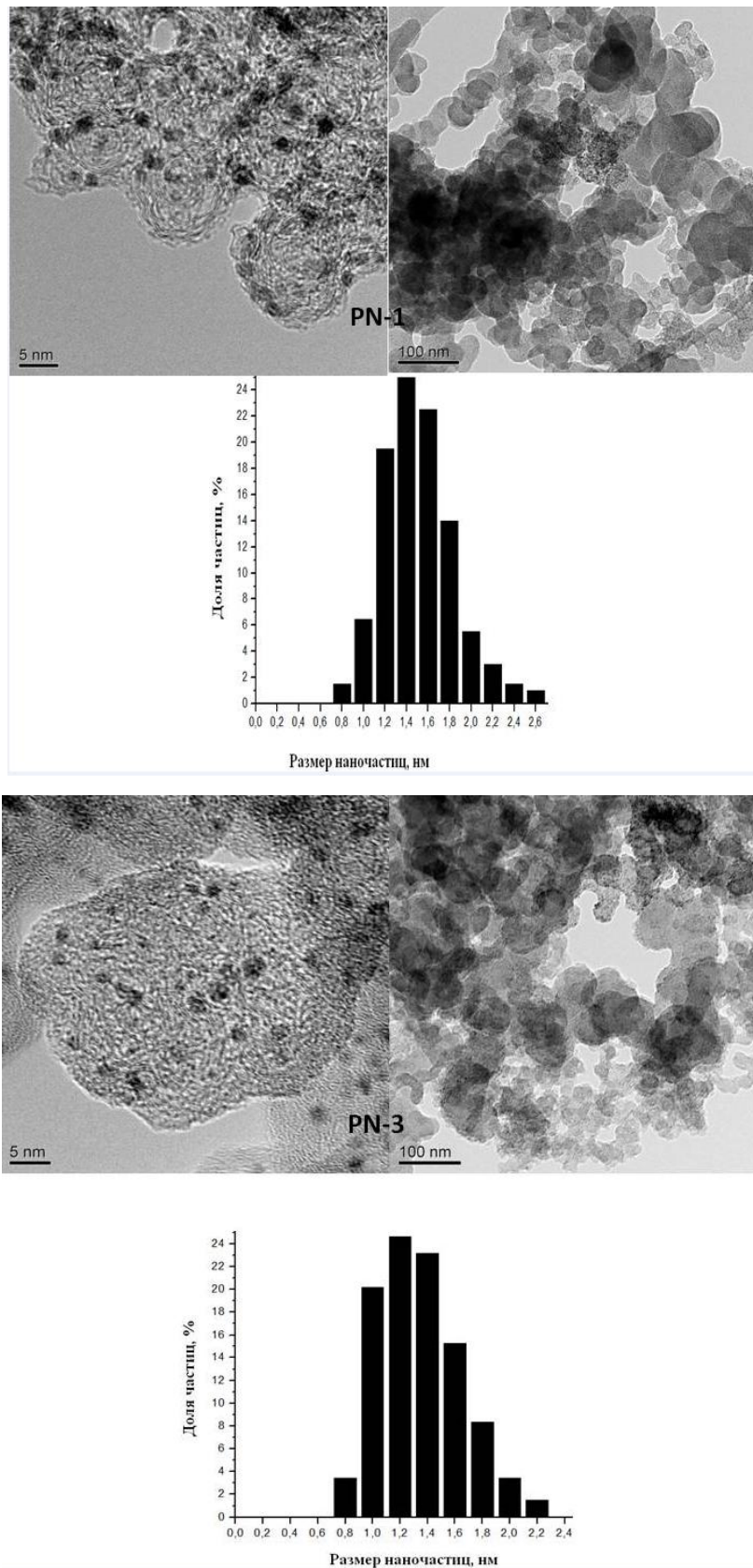


Рисунок 3.13 – Фотографии ПЭМ и гистограмма распределения частиц по размеру, полученные для PtNi/C материалов.

Вследствие изложенного выше, во многих литературных источниках отмечается [27], что средний размер наночастиц по данным ПЭМ, как правило, больше среднего размера кристаллитов, рассчитанного по данным РФА, что не мешает их корреляции.

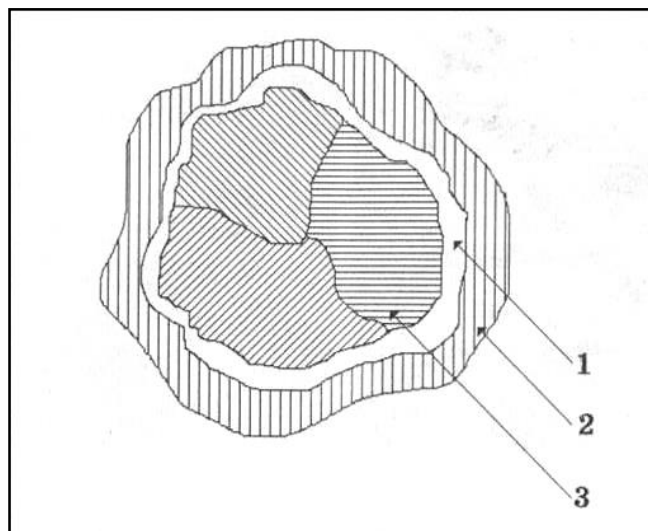


Рисунок 3.14 – Упрощенная схема строения наночастицы: 1- разупорядоченный слой, 2- слой, сформированный оксидами / гидроксидами металлов, 3 – кристаллит (ОКР) [122].

Следует отметить, что «размерный» эффект увеличения электрохимически активной площади поверхности по мере уменьшения среднего размера кристаллитов преобладает над противоположным по влиянию эффектом усиления степени агрегации. Так, в ряду исследованных материалов, содержащих более 20% масс. металлической компоненты, наибольшие значения EASA характерны для катализаторов P1, P2 и PN1 (таблица 3. 6), содержащих кристаллиты малого размера.

Проведенный анализ зависимости коэффициента агломерации K от среднего размера кристаллитов (рисунок 3.15) показал, с уменьшением среднего размера кристаллитов приводит к увеличению степени агломерации. Данный факт вполне согласуется с теоретическими представлениями, маленькие наночастицы обладают высокой поверхностной энергией, следовательно, термодинамически более не

устойчивы, и в большей степени склонны к процессу агломерации. Однако, как нам кажется, не стоит говорить об однозначной взаимосвязи степени агломерации и среднего размера кристаллитов.

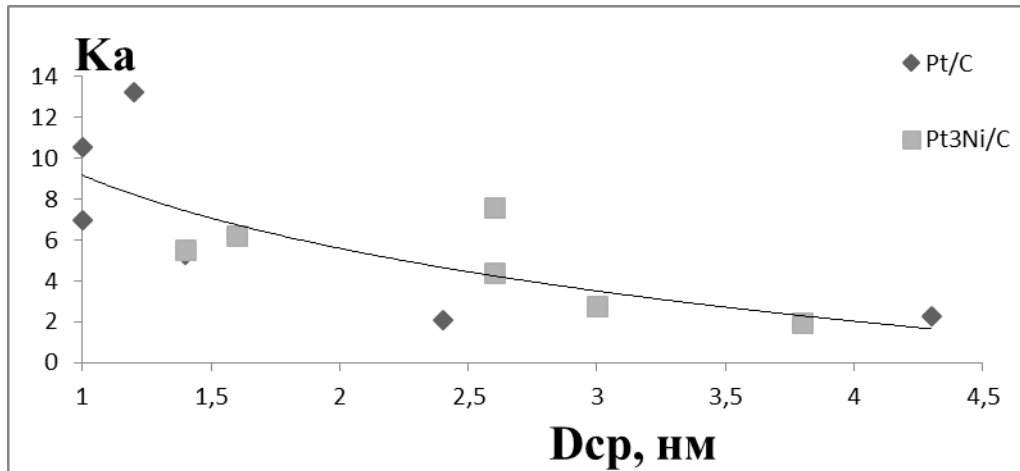


Рисунок 3.15- Зависимость коэффициента агрегации ($K = S_{\text{геометр}} / S_{\text{с0}}$) от среднего размера кристаллитов для $\text{Pt}_x\text{Ni}/\text{C}$ и Pt/C катализаторов, синтезированных в различных условиях

Это создает возможность для поиска оптимального состава двухкомпонентного растворителя и условий синтеза, при которых выраженность явлений агрегации будет невелика даже для частиц маленького размера.

3.3 Изучение кинетики электровосстановления кислорода на Pt/C и $\text{Pt}_3\text{Ni}/\text{C}$ материалах, полученных в различных условиях

Для изучения кинетики реакции электровосстановления кислорода на ВДЭ использовали уравнение Коутецкого – Левича (5) [133,134]:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d = 1/i_k + 1/Bn\omega^{0,5} \quad (5)$$

$$B = 0,62FD^{2/3}\nu^{-1/6}c \quad (6)$$

где: i_d – диффузионный ток; i_k – кинетический ток; i – ток на дисковом электроде n – количество электронов, участвующих в электрохимической реак-

ции; D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; F – постоянная Фарадея, Кл/моль ; ω – скорость вращения дискового электрода (рад/с); c – концентрация кислорода в растворе. ν – кинематическая вязкость электролита, $\text{см}^2/\text{с}$;

Подбор точных значений D , ν и c был произведен на основании обзора литературы [134 -137] (таблица 3.7). Для удобства все данные приведены в одной размерности и рассчитан коэффициент $B = 0,62FD^{2/3}\nu^{-1/6}c$. На основании приведенных в таблице 3.7 данных для 0.1 М HClO_4 была выбрана величина $B = 0,442 \text{ мАсек}^{0,5} \text{ см}^{-2}$.

Таблица 3.7 - Значения параметров уравнения Коутецкого – Левича: D , ν , C_{O_2} для 0,1 М HClO_4 взятые из различных литературных источников и рассчитанные на основе этих значений величины B , $\text{мАсек}^{0,5} \text{ см}^{-2}$

Электролит	D , $\text{см}^2/\text{с}$	ν , $\text{см}^2/\text{с}$	C_{O_2} , моль/ см^3	B , $\text{мАсек}^{0,5}$ см^{-2}	Источник
0,1 М HClO_4	-	-	-	0,442	[134]
0.1 М HClO_4	$1,9 \times 10^{-5}$	0,00893	$1,18 \times 10^{-6}$	0,442	[135]
0.1 М HClO_4	$1,9 \times 10^{-5}$	0,00893	$1,18 \times 10^{-6}$	0,441	[136]
0.1 М HClO_4	$1,93 \times 10^{-5}$	0,01009	$1,26 \times 10^{-6}$	0,467	[137]

Кинетика реакции электровосстановления кислорода была изучена для 4-х Pt/C катализаторов: P-1, P-3, P-5, P-6, характеризующихся различным размером наночастиц (кристаллитов) - от 1,0 до 4,3 нм и массовой долей платины от 21,6 до 27%. Для сравнения были изучены три PtNi/C электрокатализатора - PN-1, PN – 3, PN-6. В качестве электролита использовали 0.1 М HClO_4 .

Типичные вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала полученные при различных скоростях вращения дискового электрода представлены на рисунках 3.16 и 3.17. На основе вольтамперных кривых полученных при различ-

ных скоростях вращения электрода были построены графики в координатах $I^{-1} - W^{-0.5}$ (графики Коутецкого-Левича), представленные на рисунке 3.18. Исходя из рассчитанных углов наклона, с учетом выбранных коэффициентов В (см. уравнение 6) для 0,1 М HClO_4 были рассчитаны кинетические параметры реакции электровосстановления кислорода.

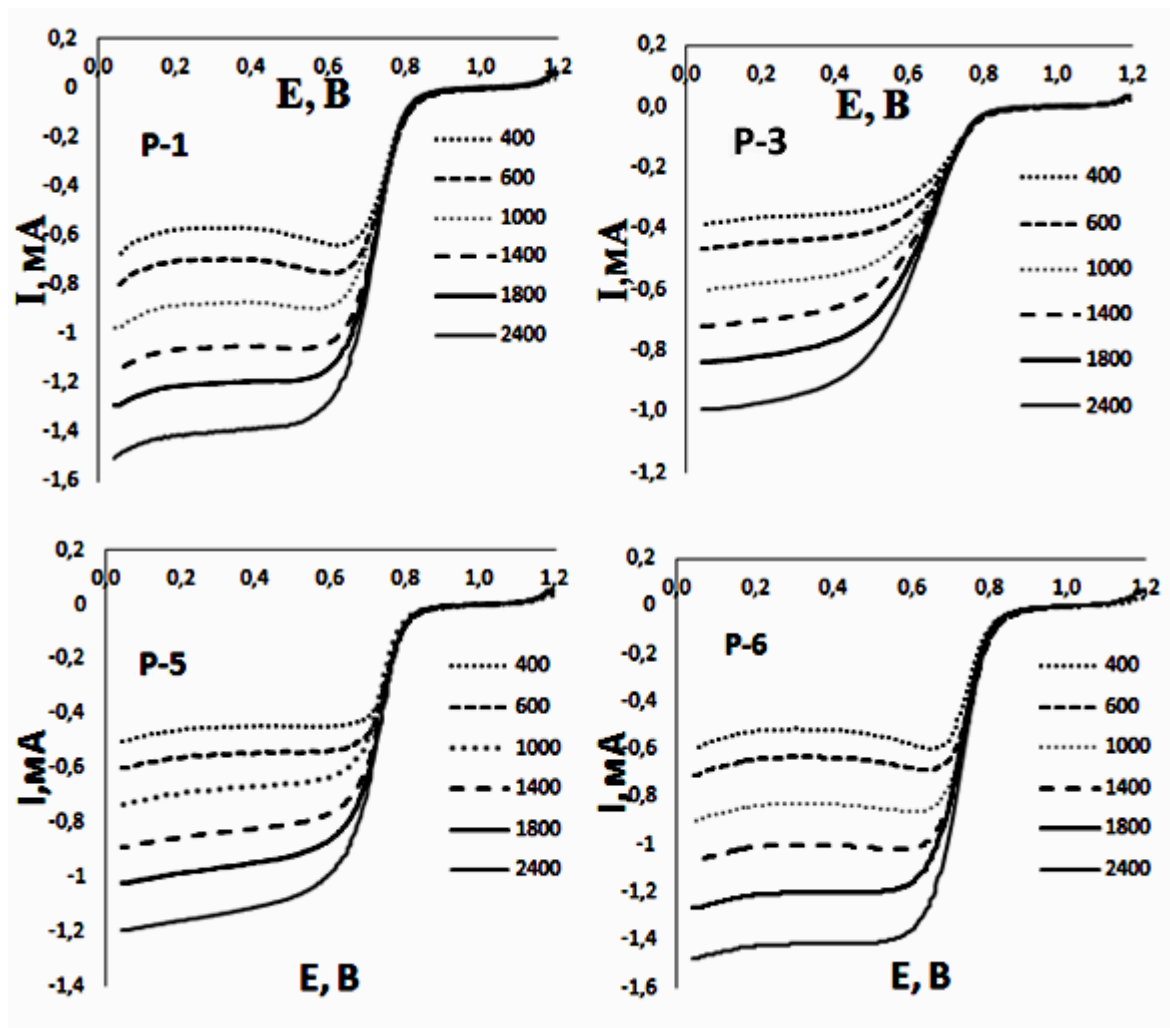
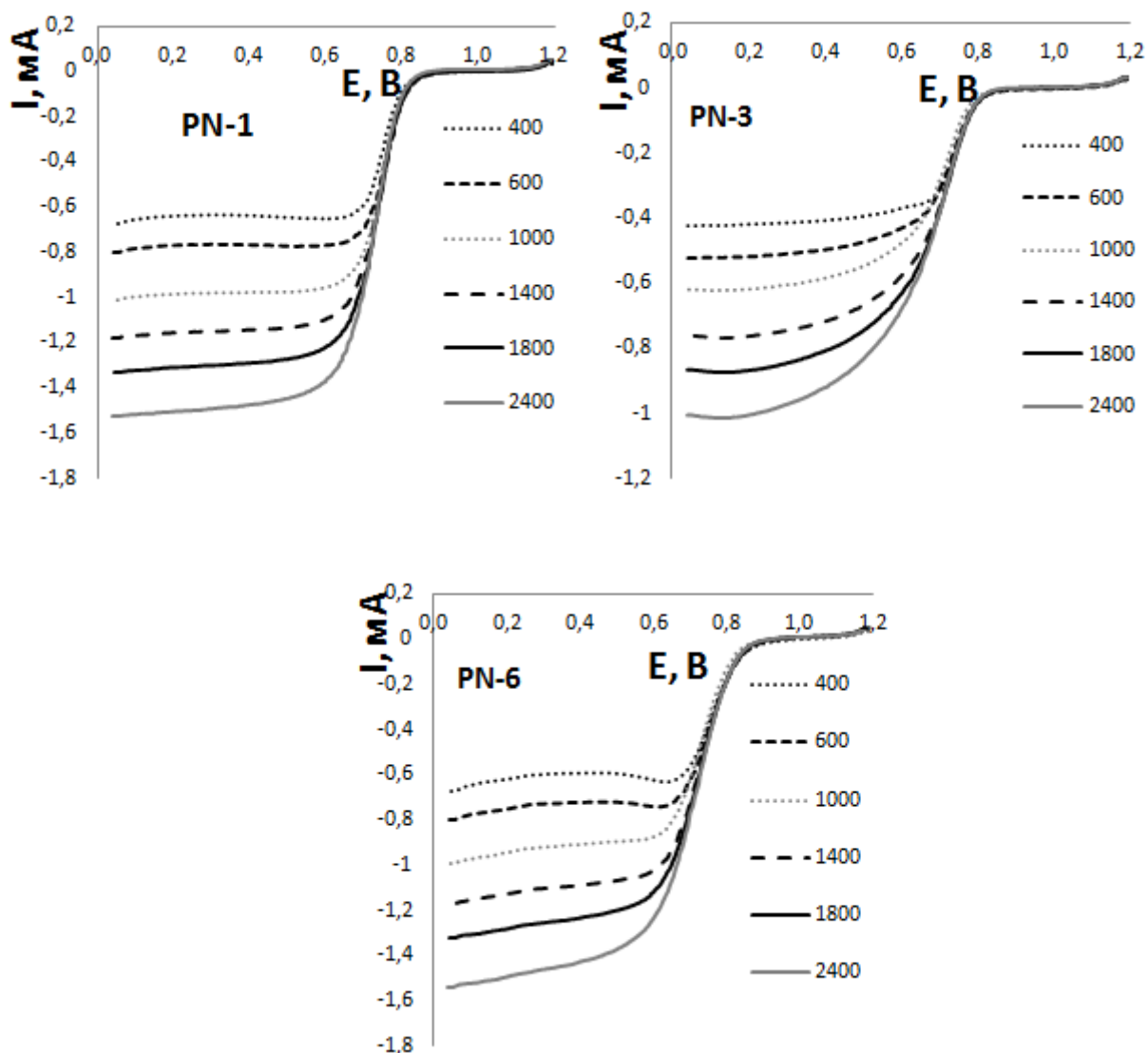


Рисунок 3.16 – Электрохимические профили Pt/C материалов, измеренные при различных скоростях вращения дискового электрода. Электролит - 0,1 М HClO_4 , скорость развертки потенциала 20 мВ/с.



Рису-

нок 3.17 – Электрохимические профили Pt₃Ni/C материалов, измеренные при различных скоростях вращения дискового электрода. Электролит - 0,1 М HClO₄, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

В таблице 3.8 приведены данные по активности исследуемых катализаторов в реакции электровосстановления кислорода. На основании данных приведенных в таблице 3.8 синтезированные электрокатализаторы можно условно разделить на две группы: материалы с низкой масс – активностью (P3 и PN3), и материалы с высокой масс – активностью. Среди последних наибольшие характеристики показывают материалы P1 и P5. Данный результат противоречит большинству литературных источников посвященных изучению каталитической активности Pt/C и Pt-M/C электрокатализаторов. Это противоречие может быть объяснено низкой сте-

пению легирования и как следствие низкой однородностью материала. Согласно данным таблицы 3.3 параметр кристаллической решетки Pt₃Ni/C материала соответствует диапазону от 3,868 до 3,903 Å в то время как параметр решетки объемного сплава того же состава соответствует 3,820 Å [138]. В соответствии с этим можно предположить, что большая часть никеля входит в состав катализатора в нелегированной форме (в виде аморфного оксида или кластеров металла). Эти данные подтверждает расчет проведенный на основании закона Вегарда; массовая доля никеля в сплаве составляет от 8 до 18%.

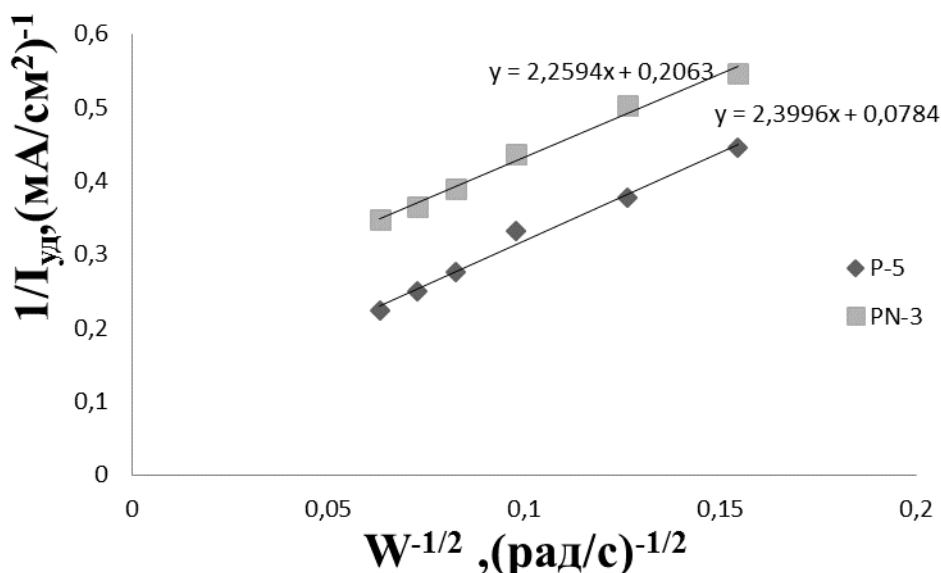


Рисунок 3.18 - Зависимости в координатах Коутецкого-Левича ($E=0,7$ В) для двух Pt/C и PtNi/C электрокатализаторов.

Если измеряемый ток относить к ЭХАП платины (удельный ток), то образец P-5 по-прежнему демонстрирует высокую активность (рисунок 3.20), однако наибольшую удельную активность показывает образец P-6.

Таблица 3.8. Сводные результаты электрохимических исследований PtM/C катализаторов на ВДЭ.

Наименование катализатора	Загрузка, %	$S_{\text{эx}}$, $\text{м}^2/\text{ГPt}$	$D_{\text{ср}}$, нм	$j_{\text{масс}}$, $(\text{А}/\text{ГPt})$	$J_{\text{уд}}$, $(\text{А}/\text{м}^2_{\text{Pt}})$	N
P-1	21,6	40±2	-	99,8	2,48	3,9
P-3	27,2	29±2	4,3	29,0	1,01	3,8
P-5	15,3	27±2	-	101,4	3,8	3,8
P-6	24,8	18±2	1,2	87,7	4,81	3,9
PN-1	24,5	36±2	1,4	92,1	2,57	4,1
PN-3	26,1	25±2	2,6	41,8	1,7	4,0
PN-6	21,6	38±2	3,8	86,9	2,28	3,9

где: $D_{\text{ср}}$ – средний размер кристаллитов, нм; $S_{\text{эx}}$ - площадь электрохимически активной поверхности, $\text{м}^2/\text{ГPt}$. Значения токов ($j_{\text{масс}}$ – удельный ток в расчете на массу металлов ($\text{А}/\text{ГPt}$), $j_{\text{удел}}$ – удельный ток в расчете на площадь поверхности металлов ($\text{А}/\text{м}^2_{\text{Pt}}$)) вычислены при потенциале 0,7 В и скорости вращения электрода 1000 об/мин.

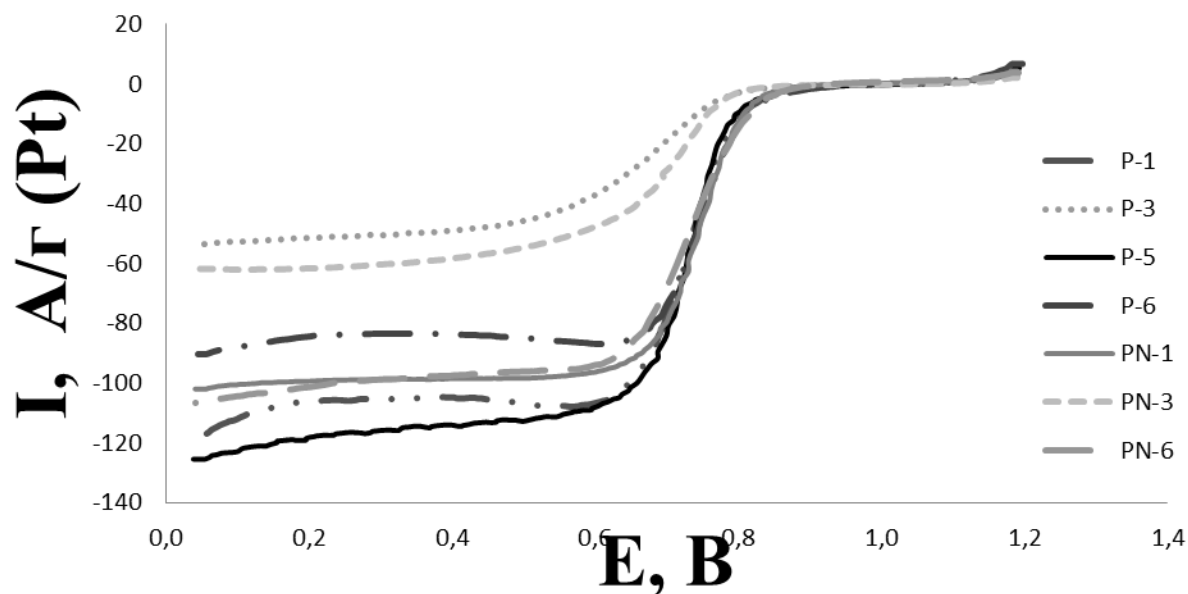


Рисунок 3.19 – Электрохимические профили для различных Pt/C и PtNi/C материалов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 1000 об/мин. Электролит насыщенная O_2 0,1М $HClO_4$. Токи нормированы на массу платины.

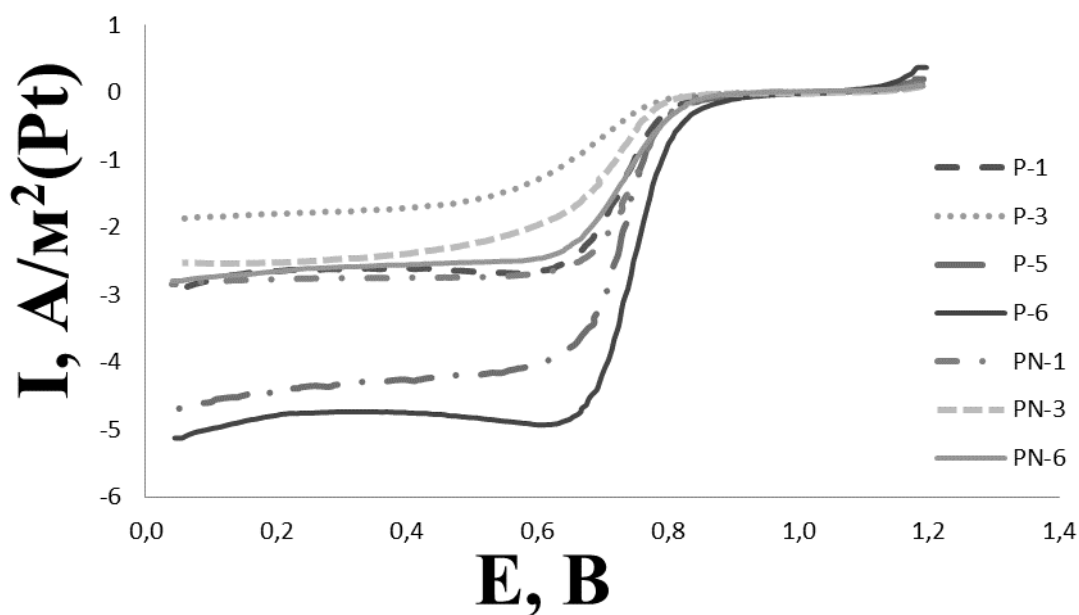


Рисунок 3.20 - Электрохимические профили для различных Pt/C и PtNi/C материалов. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 1000 об/мин. Электролит насыщенная O_2 0,1М $HClO_4$. Токи нормированы на площадь поверхности платины.

3.4 Заключение к главе 3

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что изменение природы компонентов и состава бинарного органического растворителя, используемого в процессе жидкофазного боргидридного синтеза Pt/C и Pt₃Ni/C наноструктурных электрокатализаторов, оказывают существенное влияние на средний размер металлических наночастиц (кристаллитов), а также на эффективность их закрепления на поверхности и в порах углеродного носителя.

Уменьшение размера наночастиц платины или ее сплава, а также увеличение массовой доли металлической компоненты в катализаторе приводит к усилению процессов агрегации наночастиц. В результате, размерный эффект увеличения электрохимически активной площади поверхности металла, обусловленный уменьшением среднего размера наночастиц, в значительной степени компенсируется эффектом усиливающейся агрегации наночастиц, обуславливающим снижение совокупной поверхности металла. Вклад каждого из этих эффектов, в определенной степени зависит от состава маточного раствора, в котором происходит синтез металлуглеродных материалов.

По результатам вольтамперометрических измерений наибольшую активность в реакции восстановления кислорода продемонстрировали Pt/C материалы. Низкая активность Pt₃Ni/C наноструктурных электрокатализаторов объясняется низкой степенью легирования и присутствием легирующего компонента в виде аморфного оксида. Для всех Pt/C и Pt₃Ni/C материалов характерен четырехэлектронный механизм протекания РВК.

ГЛАВА 4. PtAg/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ КОМПОНЕНТОВ

Среди многих видов биметаллических электрокатализаторов, синтезированных и исследованных на данный момент, интерес исследователей привлекают и нанесенные AgPt материалы [139-142]. Несмотря на трудность получения AgPt сплавов из-за низкой взаимной растворимости компонентов при температурах ниже 900 К [143], AgPt нанокластеры могут быть получены в виде относительно однородных наночастиц сплава [144-145] или в виде наноструктур оболочка-ядро [146-148]. Известно, что AgPt наночастицы проявляют большую, по сравнению с чистой платиной, каталитическую активность в реакции окисления водорода. Высокая каталитическая активность платино-серебрянных наночастиц со структурой оболочка-ядро в реакции электровосстановления кислорода была отмечена в работах [146,149].

4.1. Выбор и оптимизация методики синтеза PtAg/C материалов

При синтезе Ag/C задача состояла в получении металлуглеродного материала с массовой долей серебра 15% при среднем диаметре наночастиц (кристаллитов) в диапазоне 4 - 8 нм. Так же, как и в случае синтеза Pt/C и PtNi/C материалов, при поиске оптимальных условий первоначально исследовали влияние состава смешанного растворителя на состав/структуру Ag/C. В качестве компонентов бинарного растворителя использовали этиленгликоль (Э), глицерин (Г) и диметилсульфоксид (ДМСО), которые смешивали в различных объемных соотношениях.

На данном этапе синтез материалов проводился на основании методики описанной в главе 2 настоящей работы. Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, вариация природы компонентов и состава исследованных растворителей не оказала желаемого влияния на размер формируемых наночастиц (кристаллитов) серебра, в отличие от эффекта, ранее наблюдавшегося для наночастиц платины. Средний размер кристаллитов серебра, формируемых на углероде, составил 15-25 нм.

Таблица 4.1 – Зависимость среднего размера наночастиц от состава двух-компонентного растворителя.

Образец	Состав	Объемные соотношения компонентов растворителя	W(Ag+Pt), % масс	$D_{cp, нм}$
S-1	Ag/C	Г-ДМСО 1:5	5,1	25
S-2	Ag/C	Э -ДМСО 1:5	14,1	17
S-3	Ag/C	Г-ДМСО 1:5	13,5	21
S-4	Ag/C	Э -ДМСО 1:5	13,0	15

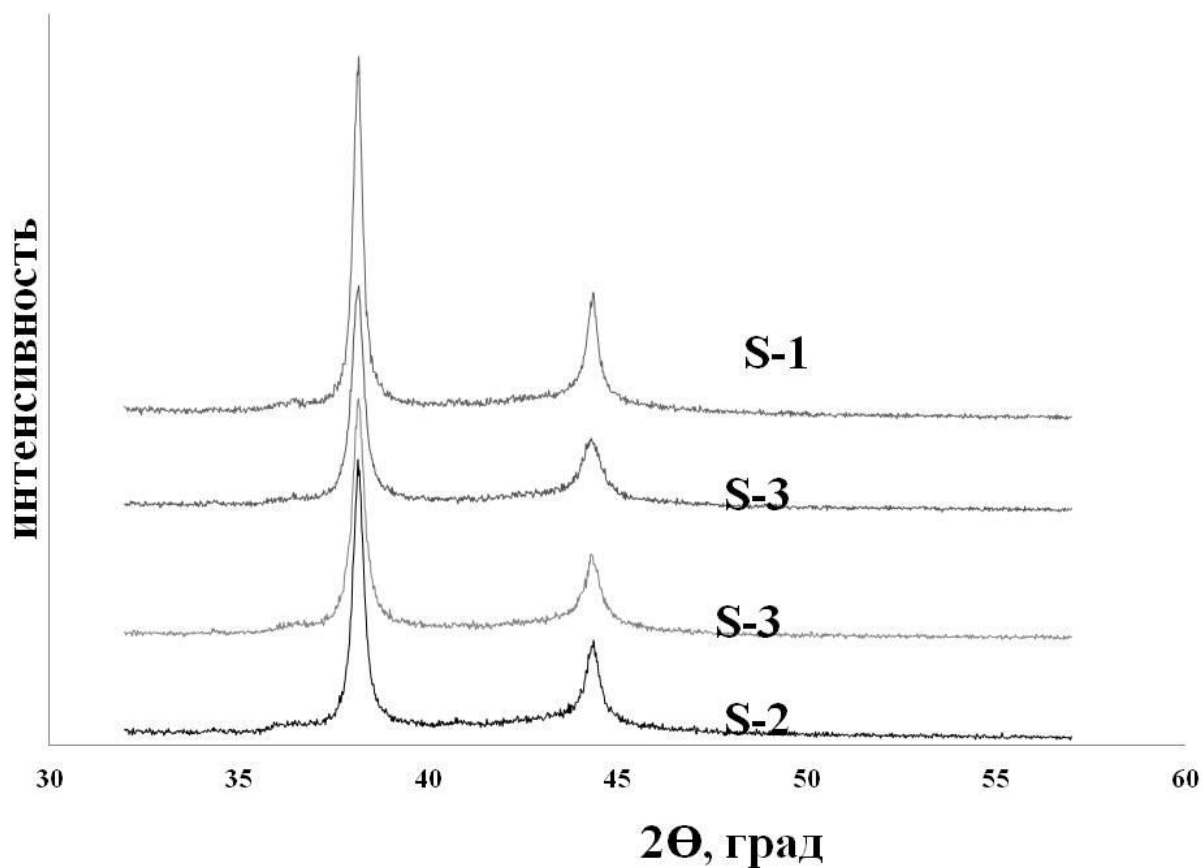


Рисунок 4.1- Дифрактограммы Ag/C материалов, полученных из систем на основе различных двухкомпонентных растворителей.

Полученные дифрактограммы Ag/C материалов (Рис. 4.1) соответствуют модельным дифрактограммам, полученным для чистого блочного серебра.

Исходя из вышеприведенных данных (таблица 4.1 и рисунок 4.1) и, принимая во внимание методику синтеза, разработанную ранее при получении PtCu/C материалов [81], было принято решение о введении в используемый для синтеза маточный раствор 10 атомных процентов платины IV (по отношению к содержанию ионов серебра в растворе) в качестве «затравки» для облегчения нуклеации ядер. На рисунке 4.2 приведены дифрактограммы некоторых из полученных Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C материалов. Значительное уширение пиков отражения по сравнению с таковыми для Ag/C (рис. 4.1) свидетельствует о существенном уменьшении среднего размера кристаллитов Pt_{0.1}Ag_{0.9} сплава по сравнению с таковыми для Ag/C материалов, полученных без использования добавки платины. Расчет, проведенный по формуле Шеррера, показал уменьшение среднего размера кристаллитов более чем на 40% по сравнению с материалами, полученными без «затравки» платины.

Объяснение наблюдаемого снижения расчетного размера кристаллитов должно учитывать ряд факторов. Поскольку платина - менее электроотрицательный металл чем серебро, то при взаимодействии с избытком восстановителя она быстро формирует множество металлических кластеров, которые выступают центрами последующей нуклеации-роста ядер серебра. В отсутствие платины формируется гораздо меньше центров нуклеации, что и приводит к значительному укрупнению кристаллитов серебра. С другой стороны, формирование неоднородных по составу двухкомпонентных наночастиц Ag_{0.9}Pt_{0.1} обуславливает дополнительный вклад «фактора неоднородности» в уширение соответствующих рефлексов на рентгеновской дифрактограмме. Расчет среднего диаметра наночастиц, проводимый по полуширине пика, не учитывает этот вклад и потому должен приводить к занижению расчетного размера наночастиц (кристаллитов) Ag_{0.9}Pt_{0.1} по сравнению с их реальным размером. Тем не менее, с учетом результатов электронно-микроскопического исследования Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C материалов, приведенных далее (см. раздел 4.3), можно говорить о превалирующем влиянии первого фактора, обуславливающего реальное снижение размеров наночастиц.

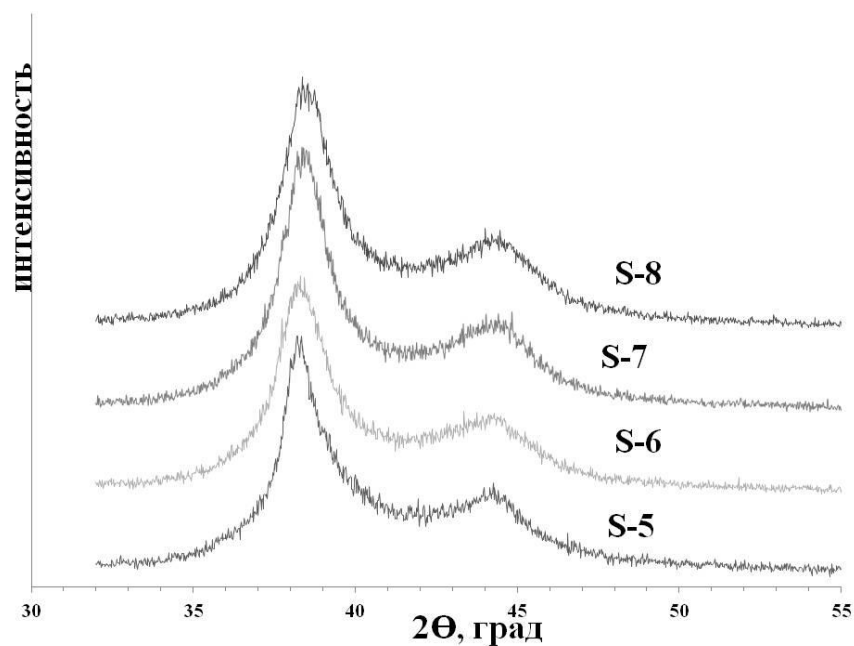


Рисунок 4.2- Дифрактограммы $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материалов полученных из систем на основе разных двухкомпонентных растворителей

Данные о среднем размере кристаллитов и о составе двухкомпонентного растворителя приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Средний размер $Pt_{0.1}Ag_{0.9}$ кристаллитов (наночастиц) в $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материалах, полученных при проведении синтеза в растворах на основе различных двухкомпонентных растворителей

Образец	Состав и объемное соотношение компонентов растворителя	$\omega(Ag+Pt),\%$	D_{cp},nm
S-5	Г-ДМСО 1:5	13,5	7,5
S-6	Г-ДМСО 2:3	13,0	5,8
S-7	Г-ДМСО 3:2	15,5	6,3
S-8	Г-ДМСО 5:1	13,2	5,9

С целью подбора оптимального углеродного носителя была получена серия $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материалов с использованием в качестве углеродного носителя ЕСР 300J. Основные характеристики ЕСР 300J приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные характеристики углеродного носителя KETJENBLACK EC300J¹

	KETJENBLACK EC300J
Площадь поверхности по методу БЭТ (м ² /г)	800
Летучие компоненты (%)	0,5
pH	9,0
Зольность (%)	0,05
Радиус первичных частиц (нм)	39,5
Доля пустот (%)	60

Таблица 4.4 – Сравнение состава материала и среднего размера кристаллитов $Pt_{0.1}Ag_{0.9}$ при использовании разных углеродных материалов в качестве носителя.

Состав и объемное соотношение компонентов растворителя	Углеродный носитель	$\square(Ag),\%$	D _{ср} , нм	Образец
Г-ДМСО 1:5	Vulkan CX 72	13,5	7,5	S-5
Г-ДМСО 1:5	ЕСР 300J	11,7	6,2	S-9
Г-ДМСО 2:3	Vulkan CX 72	13,2	5,8	S-6
Г-ДМСО 2:3	ЕСР 300J	13,7	5,8	S-10
Г-ДМСО 3:2	Vulkan CX 72	15,5	6,3	S-7
Г-ДМСО 3:2	ЕСР 300J	10,6	6,1	S-11
Г-ДМСО 5:1	Vulkan CX 72	13,2	5,9	S-8
Г-ДМСО 5:1	ЕСР 300J	13,9	14,6	S-12

¹ По данным производителя «Lion Corporation»

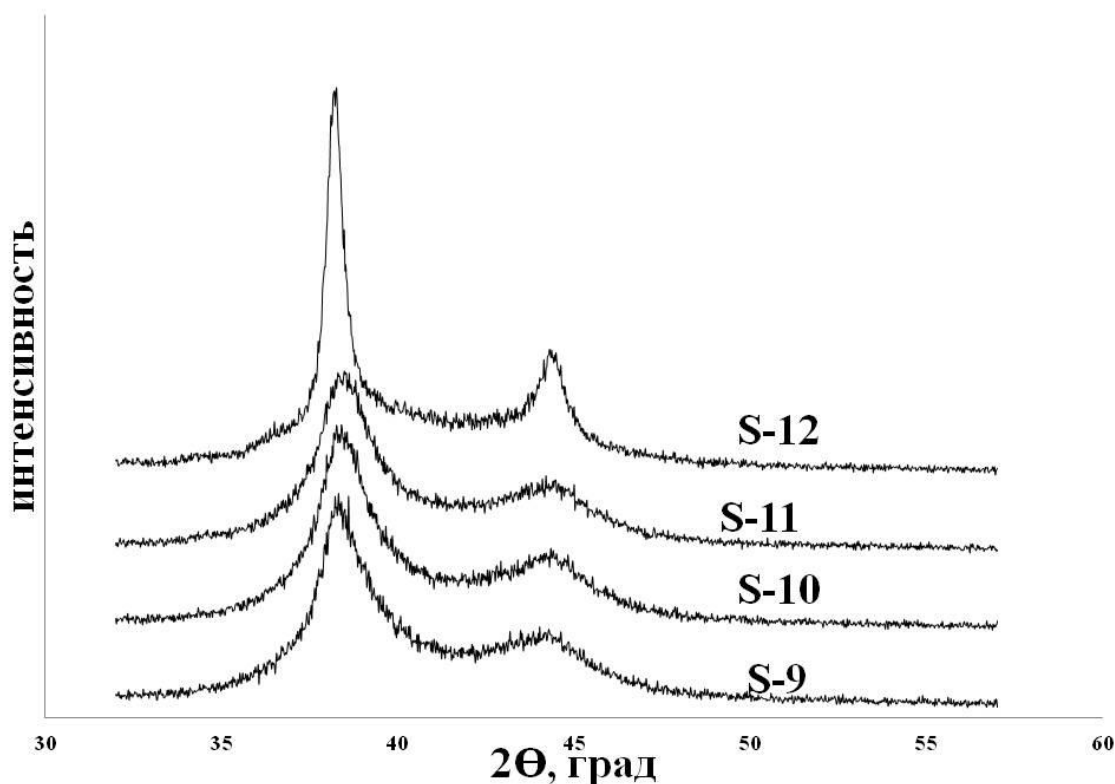


Рисунок 4.3- Дифрактограммы Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C материалов, полученных на основе углеродного носителя ECP300J из систем на основе разных двухкомпонентных растворителей. Обозначения кривых соответствуют названиям материалов в таблице 4.4

Для некоторых Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C материалов, полученных на новом углеродном носителе, было проведено электронно-микроскопическое исследование микроструктуры (рисунок 4.4), показавшее, что при использовании носителя ECP 300J наблюдается довольно высокая степень агломерации наночастиц серебра, что может привести к значительному ухудшению структурных характеристик Pt_{0.1}Ag_{0.9}@Pt/C материалов полученных на его основе.

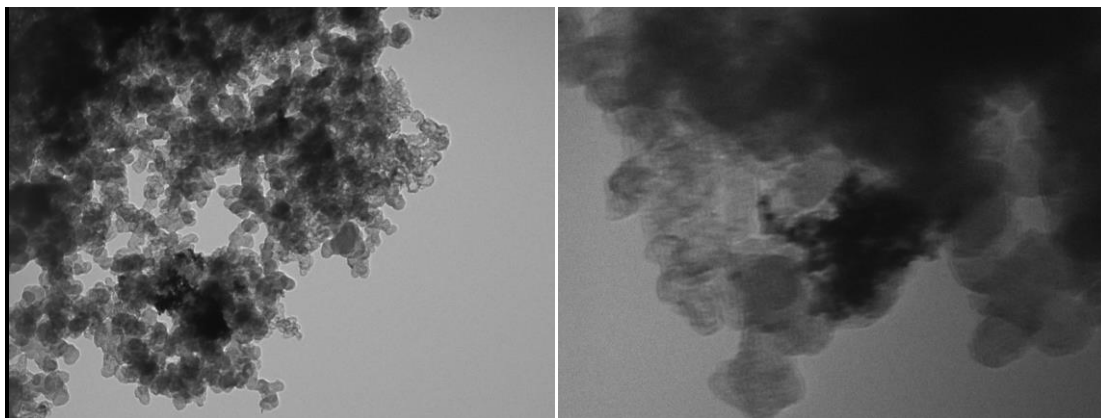


Рисунок 4.4- ПЭМ изображение материала S-11.

С целью изучения возможности снижения агломерации $Pt_{0.1}Ag_{0.9}$ путем замены растворителя, образцы S-12 и S-13 были получены в системе глицерин – этанол (углеродный носитель ECP 300J). Как видно из рисунка 4.5 изменение состава двухкомпонентного растворителя не приводит к значительному снижению степени агломерации наночастиц.

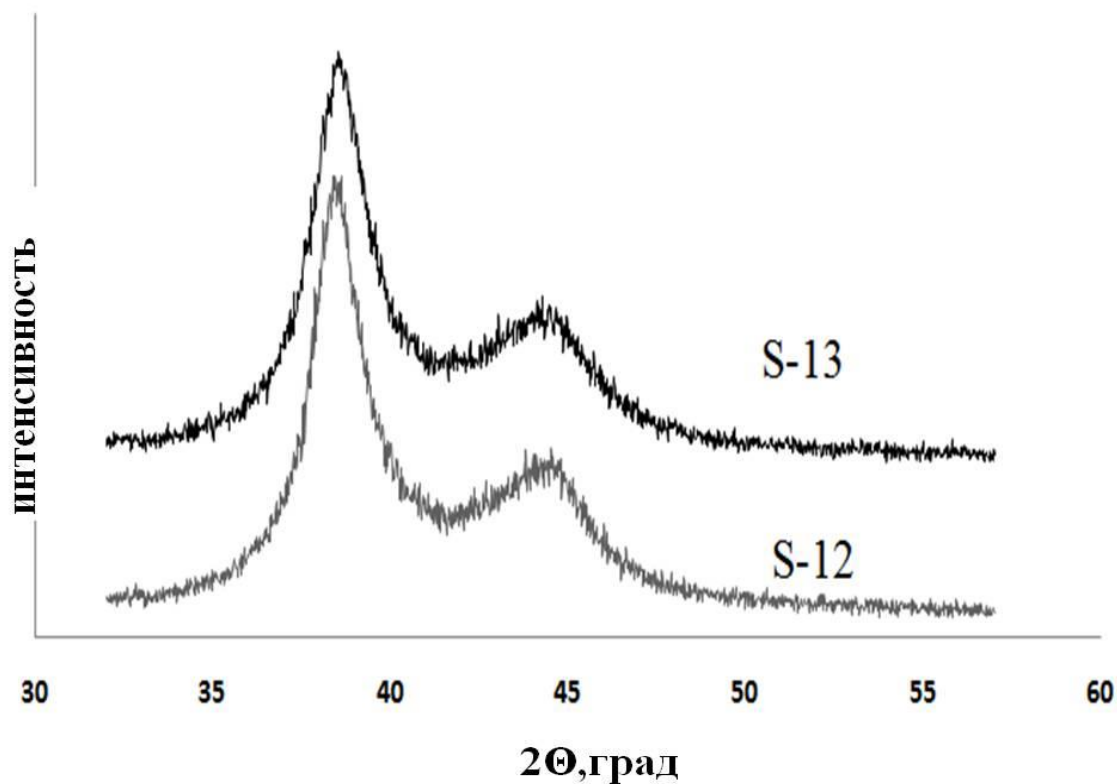


Рисунок 4.5- Дифрактограммы $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материалов, полученных из растворов Г- EtOH. Углеродный носитель - ECP300J.

Таблица 4.5 – Средний размер $Pt_{0.1}Ag_{0.9}$ кристаллитов в $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материалах, полученных при проведении синтеза в растворах на основе Г-EtOH.

Образец	Система	W(Ag),%	D_{cp} ,нм
S-12	Г-EtOH 1:5	13,4	5,5
S-13	Г-EtOH 5:1	13,9	5,0

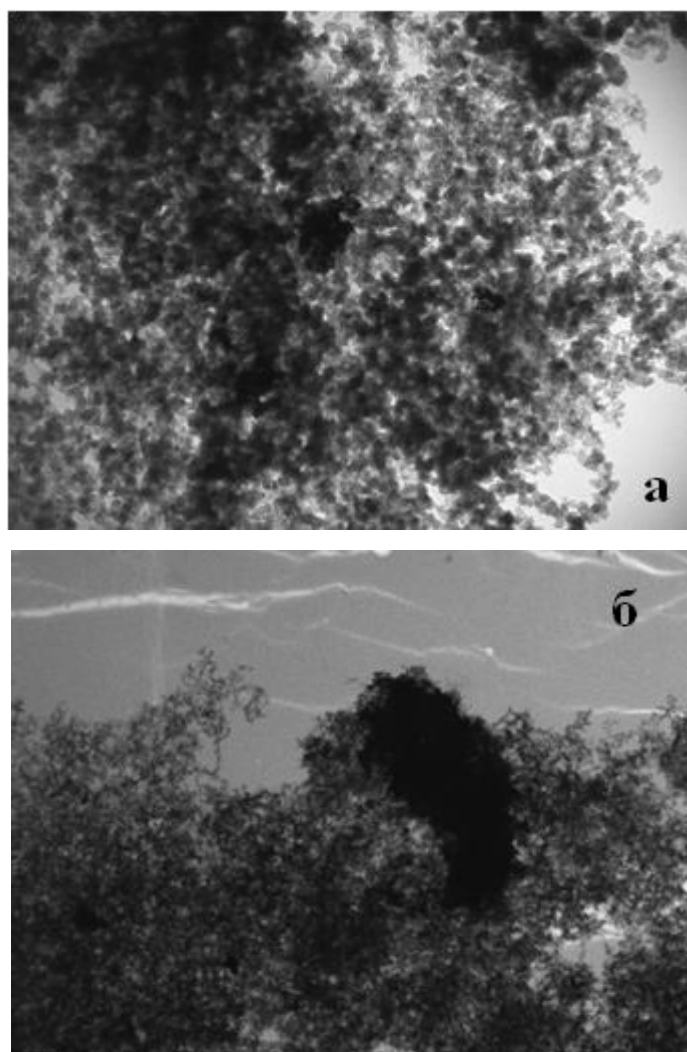


Рисунок 4.6- ПЭМ изображение $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материала S -12(а)
 $Pt_{0.1}Ag_{0.9}/C$ материала S -13(б).

Результаты электронно-микроскопического исследования, так же, как и данные, представленные в таблице 4.4 и на рисунке 4.4, свидетельствуют о том,

что замена углеродного носителя Vulkan XC72 на ECP300J не приводит к оптимизации микроструктуры материалов, в том числе – к заметному изменению среднего размера металлических кристаллитов. Замена носителя практически не сказалась на массовой доле металлов в полученных материалах (таблица 4.2). Принимая во внимание отсутствие влияния типа углеродного носителя, было решено продолжить использование Vulkan XC72 в качестве носителя при формировании биметаллических наночастиц. Также не представляется возможным сделать вывод о существенном влиянии состава двухкомпонентного растворителя на средний размер кристаллитов и микроструктуру полученных материалов.

Для формирования $Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$ материалов, характеризующихся неоднородным распределением компонентов, были исследованы две методики синтеза металлуглеродных материалов со структурой «оболочка – ядро».

Методика 1.

Формирование ядра:

- Приготовление смешанного растворителя (G-DMSO 2:3) с последующим перемешиванием в течение 5 минут.
- Внесение навесок прекурсора серебра (0,0418г $AgNO_3$) и $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (0,86 мл раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ концентрацией 0,0179 г/мл). Перемешивание до полного растворения прекурсоров.
- Внесение навески углеродного носителя (0.2г) и обработка суспензии ультразвуком в течение 5 минут. Перемешивание 30 минут.
- Добавление концентрированного раствора аммиака (5мл) до pH 10-11 и перемешивание 30 минут
- Внесение навески восстановителя, перемешивание 30 минут.
- Фильтрация, сушка.

Формирование оболочки

- Приготовление смешанного растворителя (G-DMSO 2:3) с последующим перемешиванием в течение 5 минут.
- Внесение полученного ранее материала в приготовленный раствор. Перемешивание 30 минут.
- Корректировка значения pH (5 мл 25% раствор аммиака до pH 11)
- Внесение раствора прекурсора платины (8,62 мл раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,0179 г/мл) перемешивание 5 минут.
- Добавление восстановителя (3-х кратный избыток) и перемешивание 30 минут. Фильтрация, сушка.

Методика 2.

- Приготовление смешанного растворителя (G-DMSO 2:3) с последующим перемешиванием в течение 5 минут.
- Внесение навесок прекурсора серебра (0,0418г AgNO_3) и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,86 мл раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0,0179 г/мл). Перемешивание до полного растворения прекурсоров.
- Внесение навески углеродного носителя (0.2г) и обработка суспензии ультразвуком в течение 5 минут. Перемешивание 30 минут.
- Добавление концентрированного раствора аммиака (5мл) до pH 10-11 и перемешивание 30 минут.
- Внесение навески восстановителя перемешивание 30 минут.
- Добавление 5 мл 1М раствора серной кислоты для нейтрализации избытка восстановителя. Перемешивание 10 минут
- Внесение раствора аммиака до pH 10-11 и перемешивание 30 минут
- Внесение раствора 8,62 мл гексахлороплатиновой кислоты в 5 мл концентрированного аммиака. Перемешивание 30 секунд
- Внесение восстановителя (3х кратный избыток) перемешивание 30 минут.
- Фильтрация, сушка.

Основным отличием приведенных выше методик синтеза является порядок внесения прекурсоров металлов в маточный раствор. В соответствии с первой методикой формирование металлуглеродного материала с неравномерным распределением металлических компонентов, происходит в два последовательных этапа. На первом этапе формируется металлическое ядро. После чего полученный «полупродукт» отделяется от маточного раствора, промывается, сушится. Последующее формирование оболочки происходит на заранее приготовленном и высушенном продукте, полученном на первой стадии синтеза. Вторая методика предполагает формирование металлической оболочки на свежеполученных ядрах серебра, без предварительной сушки Ag/C.

В таблице 4.6 приведены некоторые характеристики, а на рисунке 4.8 представлены дифрактограммы полученных $Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$ материалов, предположительно содержащих значительную долю наночастиц со структурой «оболочка-ядро». Для сравнения приведена также дифрактограмма аналогичного по составу материала на основе НЧ Pt-Ag сплава.

Таблица 4.6 - Условия синтеза $Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$ материалов.

Образец	$\square(Ag+Pt),\%$	$D_{ср},$ нм	Примечания
PS-1	26,3	3,5	Методика 1
PS-2	26,4	4,7	Методика 2
PS-3	29.5	4,0	Сплав

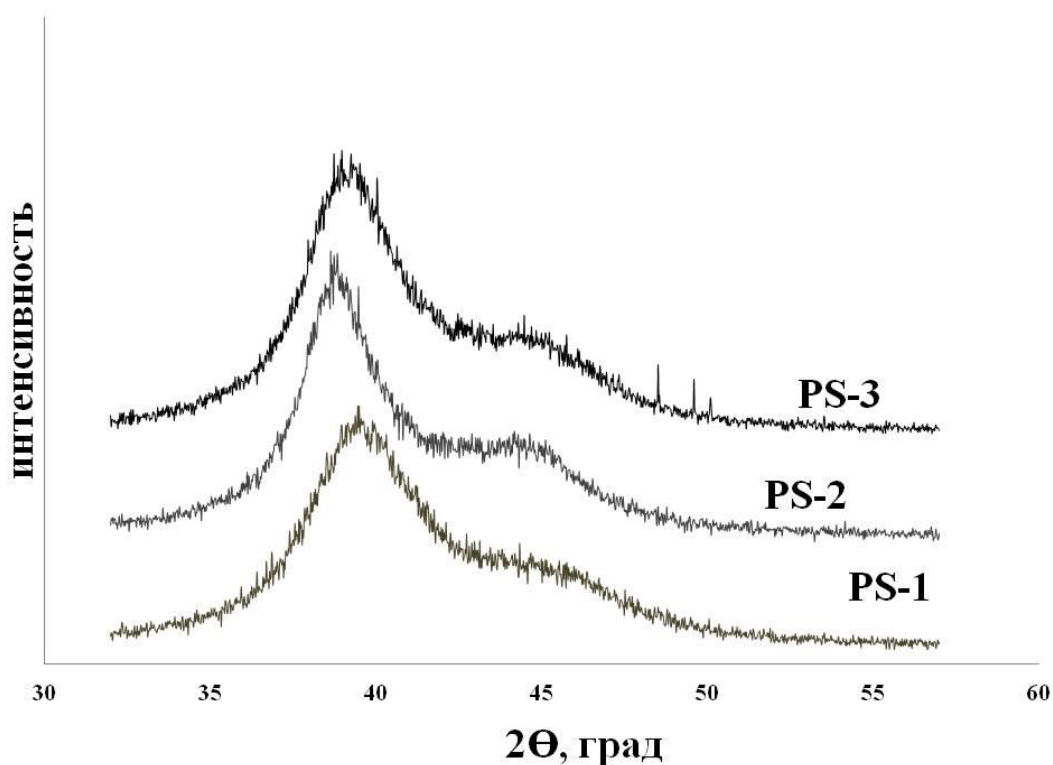


Рисунок 4.7- Дифрактограммы $\text{Ag}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}@\text{Pt}/\text{C}$ материалов,

Дифрактограммы представленные на рисунке 4.7 характеризуются значительным уширением пиков отражения в области углов 2Θ , что свидетельствует о малом среднем размере кристаллитов. Кроме того, на дифрактограммах наблюдается смещение максимумов пиков отражения в область меньших углов 2Θ , что обусловлено наличием в исследуемых материалах серебра.

На рисунке 4.8 приведены дифрактограммы $\text{Ag}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}@\text{Pt}/\text{C}$ материалов, полученных методом последовательного восстановления прекурсоров в системах на основе различных двухкомпонентных растворителей.

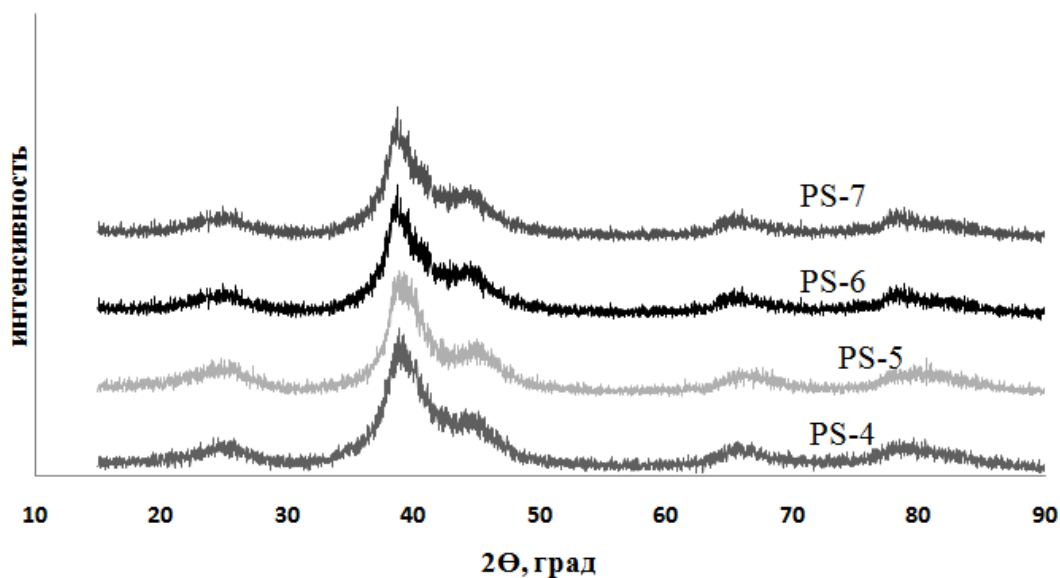


Рисунок 4.8- Дифрактограммы $Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$ материалов полученных из систем на основе двухкомпонентных растворителей

В целом рентгеновские дифрактограммы полученных материалов соответствуют металлической платине и характеризуются более или менее широкими отражениями, свидетельствующими, соответственно, о меньшем или большем размере кристаллитов. Средний размер кристаллитов, рассчитанный из результатов рентгеновской дифрактометрии, составляет от 2,4 до 4 нм, в зависимости от состава бинарного органического растворителя (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Зависимость среднего размера $Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$ наночастиц от состава двухкомпонентного растворителя.

Образец	Состав	Объемные соотношения компонентов растворителя	\square (Ag+Pt),%	$D_{ср}$,нм
PS-4	$Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$	Э-ДМСО 1:5	22,9	2,4
PS-5	$Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$	Э-ДМСО 5:1	29,3	2,9
PS-6	$Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$	Г-ДМСО 2:3	26,6	3,8
PS-7	$Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C$	Г-ДМСО 3:2	28,7	4,0

Следует отметить асимметрию характеристических пиков платины, которая может быть объяснена суперпозицией двух пиков, связанных с наличием двух фаз: платины и серебра. В этой связи, результаты расчета по уравнению Шеррера могут давать существенно заниженное значение среднего размера кристаллитов, однако вполне могут быть использованы для первичной характеристики и сравнения синтезированных материалов.

4.2 Электрохимические свойства Ag@Pt/C материалов

Как было отмечено выше, первым этапом электрохимических измерений является процесс предобработки электрода с целью стандартизации его поверхности. Такая предобработка осуществляется путем циклирования исследуемого материала в 0,1М растворе HClO₄, атмосфера Ar, диапазон потенциалов от 0,03 до 1,2 скорость развертки 100 мВ/с. На рисунке 4.9 приведен электрохимический профиль материала Ag/C в процессе реализации 100 последовательных циклов развертки потенциала.

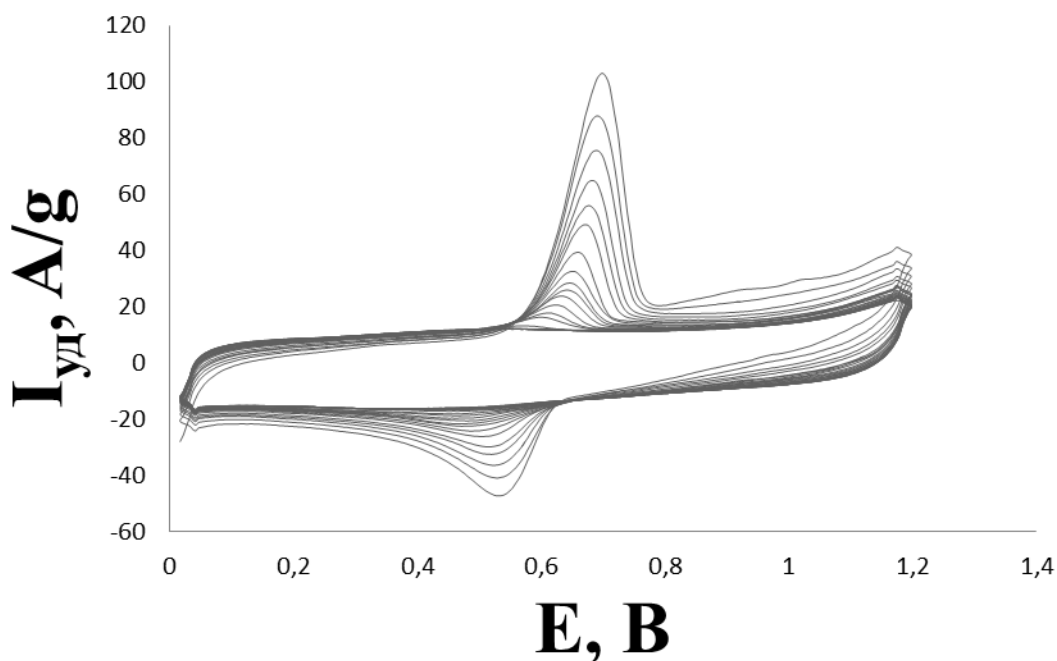


Рисунок 4.9- Электрохимический профиль предобработки Ag/C материала.

При потенциале около 0.7 В на анодной ветви ЦВА Ag/C материала наблюдаются пик (рисунок 4.9), соответствующий растворению серебра. В процессе циклирования интенсивность максимума уменьшается, а потенциал максимума смещается в область меньших значений потенциалов. В свою очередь, на катодной ветви ЦВА наблюдается пик восстановления ионов серебра при потенциале около 0.58 В. По-видимому, часть ионов Ag^+ , образующихся при анодной поляризации электрода, не успевает диффундировать из пористого каталитического слоя в объем раствора и восстанавливается до металла в последующей катодной части цикла.

По количеству электричества, затраченному на растворение серебра из Ag/C материала, был произведен расчет количества серебра, растворившегося в процессе циклирования. Поскольку пики анодного растворения (и катодного восстановления) серебра наблюдались в течение первых 15-20 циклов развертки потенциала, мы полагали, что измеряемые в 100м цикле токи связаны с фарадеевскими и нефарадеевскими (заряжение двойного электрического слоя) процессами, протекающими только на углероде. Поэтому, при определении количества электричества затраченного на растворение серебра в каждом цикле, из $\int_{0,5B}^{1,2B} Idt$ вычитали аналогичный интеграл для 100го цикла. То же самое делали и с ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.7 В до – 0.03 В при расчете количества электричества, затраченного на катодное восстановление ионов Ag^+ . Согласно закону сохранения массы должно выполняться равенство: $\Sigma m(\text{Ag})_{\text{анод}} = m(\text{Ag})_{\text{исходн}} + \Sigma m(\text{Ag})_{\text{катод}}$, где $m(\text{Ag})_{\text{анод}}$ и $m(\text{Ag})_{\text{катод}}$ – соответственно, масса серебра, растворившегося в анодной части и восстановившегося в катодной части каждого цикла. $m(\text{Ag})_{\text{исходн}}$ – масса серебра, первоначально содержавшаяся на электроде (в нанесенном слое катализатора). Проведенный по закону Фарадея расчет показал, что в диапазоне потенциалов, соответствующих анодному пику растворения серебра, растворяется только 70% находящегося в материале металла. Остальные 30% серебра растворяются в процессе регистрации ЦВА при больших значениях потенциалов. По результатам расчета общее количество растворившегося серебра соответствовало

95% серебра первоначально находящегося в Ag/C материале. Таким образом, использование вышеописанного метода расчета позволяет с приемлемой точностью оценить количество серебра, растворяющегося в процессе циклирования. Это позволило применить аналогичный метод для расчета количества (массы) серебра, растворяющегося в процессе циклирования биметаллических Ag@Pt/C материалов с предположительной структурой «оболочка – ядро».

Токи растворения серебра при этих потенциалах накладываются на токи кислородной области ЦВА. На рисунке 4.10 приведена зависимость количества электричества, затраченного на растворение/восстановление серебра от номера цикла.

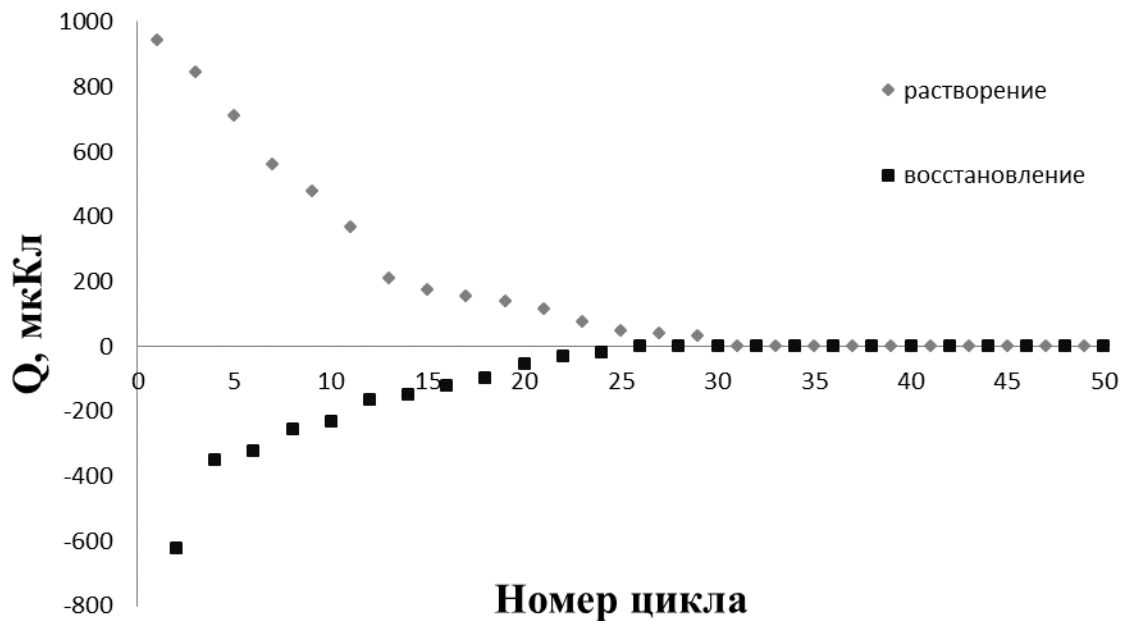


Рисунок 4.10- Зависимость количества электричества, затраченного на растворение/восстановление серебра от номера цикла.

Как видно из рисунков 4.9 и 4.10 процесс растворения серебра полностью прекращается к 25 циклу, что соответствует растворению 100% серебра. Последующее циклирование Ag/C материала дает типичный электрохимический профиль углеродного носителя.

ЦВА Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C катализаторов, полученных по обоим вышеописанным методикам, имеют сходный вид, в целом характерный для широкого спектра Pt-M/C катализаторов с достаточно высоким содержанием платины (рис.4.11). В то

же время ЦВА демонстрируют некоторые особенности, обусловленные наличием атомов серебра в составе наночастиц. При потенциалах около 0,7 В на анодной ветви наблюдаются пики, соответствующие растворению серебра. В процессе циклирования происходит уменьшение пика и смещение потенциала максимума растворения в область меньших значений потенциалов. Высокие значения токов, уменьшающиеся в течение первых циклов, наблюдающиеся на анодной ветви ЦВА в кислородной области (положительнее 0.8 В), частично могут быть обусловлены процессом растворения серебра. Наблюдаемые особенности ЦВА обусловлены наличием атомов серебра на поверхности сформированных наночастиц. С учетом использованных методик синтеза такая ситуация может быть связана с наличием на поверхности носителя индивидуальных НЧ серебра, сростков НЧ серебра и платины, и частиц Ag-ядро – Pt-оболочка с "дырявой" оболочкой. На рисунках 4.11 и 4.12 приведены электрохимические профили предобработки полученных материалов и (на вставках) графики зависимости количества электричества, пошедшего на растворение серебра², от номера цикла. Стрелками на рисунках показан характер изменения электрохимического профиля от первого цикла к последнему.

² Расчет проводился с учетом протекания процесса растворения серебра в кислородной области ЦВА.

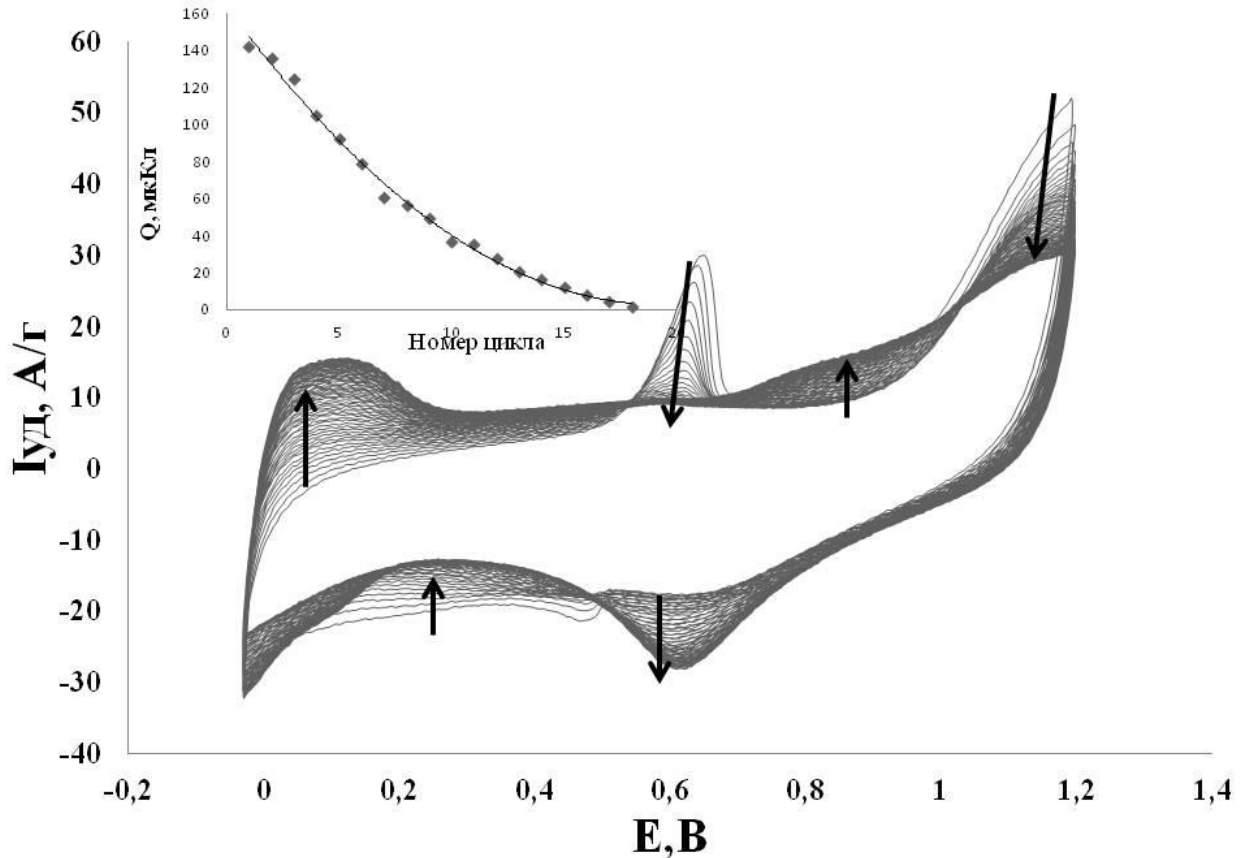


Рисунок 4.11- Циклические вольтамперограммы материала PS-1. 0.1М HClO_4 скорость развертки потенциала 100мВ/с. На вставке приведена зависимость изменения количества электричества, затраченного на растворение серебра с учетом растворения серебра при потенциалах кислородной области.

Отметим определенные отличия в электрохимическом поведении (характере циклических вольтамперограмм) катализаторов PS-1 и PS-2, полученных по разным методикам. Полное растворение серебра (исчезновение пиков растворения серебра) в процессе многократного циклирования происходит за 10 циклов для материала PS-2, и за 18 - для материала PS-1. В тоже время, для образца PS-2 характерна более длительная стабилизация значений тока в кислородной области, как на катодной, так и на анодной ветвях циклической вольтамперограммы (рисунки 4.11 и 4.12).

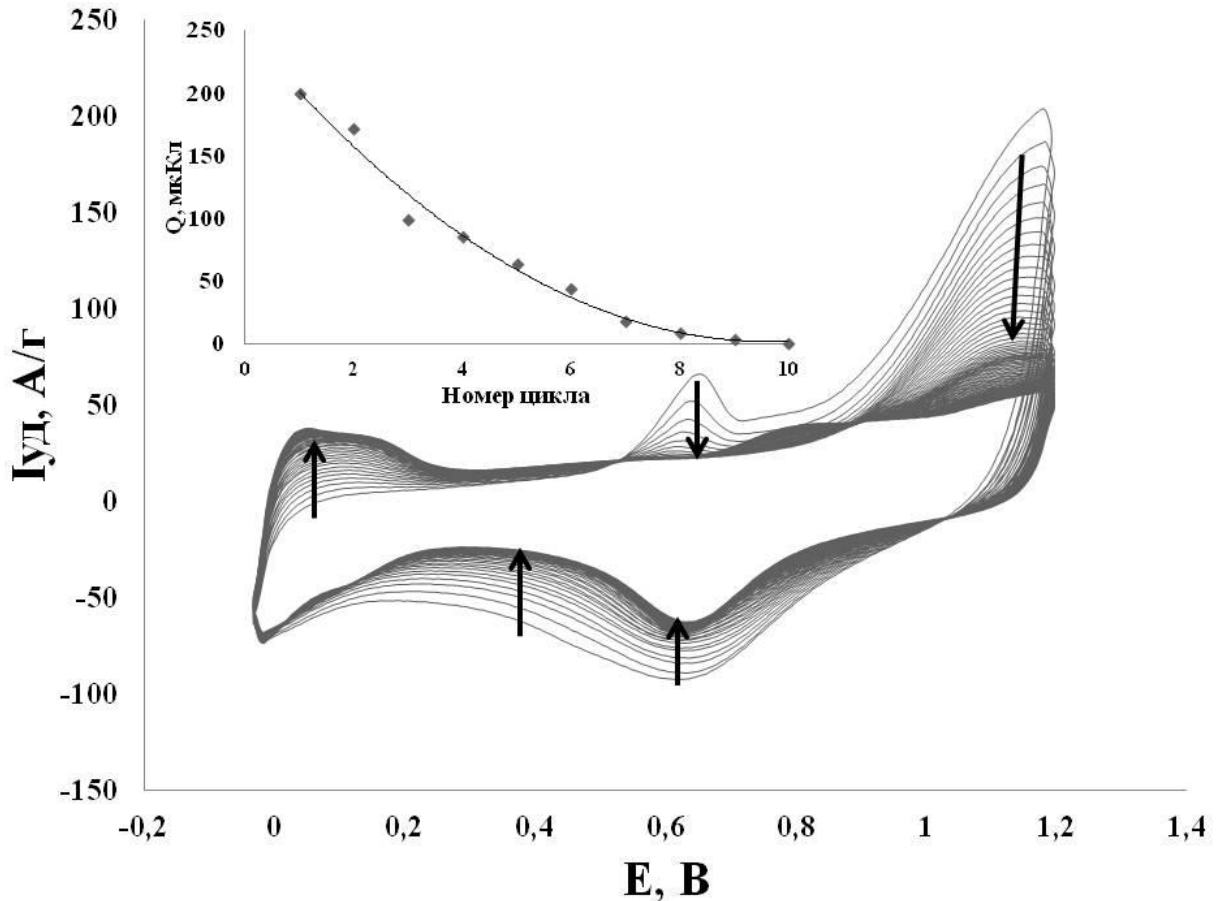


Рисунок 4.12- Циклические вольтамперограммы материала PS-2. 0.1М HClO₄ скорость развертки потенциала 100мВ/с. На вставке приведена зависимость изменения количества электричества, затраченного на растворение серебра с учетом растворения серебра при потенциалах кислородной области.

В таблице 4.8 приведены данные расчета массы растворившегося серебра и процент растворившегося серебра от общего его содержания в материале.

Таблица 4.8 – Расчет массы растворившегося серебра и процент растворившегося серебра от общего его содержания в Ag_{0.9}Pt_{0.1}@Pt/C материале.

Образец	Масса растворившегося серебра, г	% растворившегося серебра (от его общего содержания в материале)
PS-1	$1,4 \cdot 10^{-7}$	2,8
PS-2	$8,1 \cdot 10^{-8}$	2,7

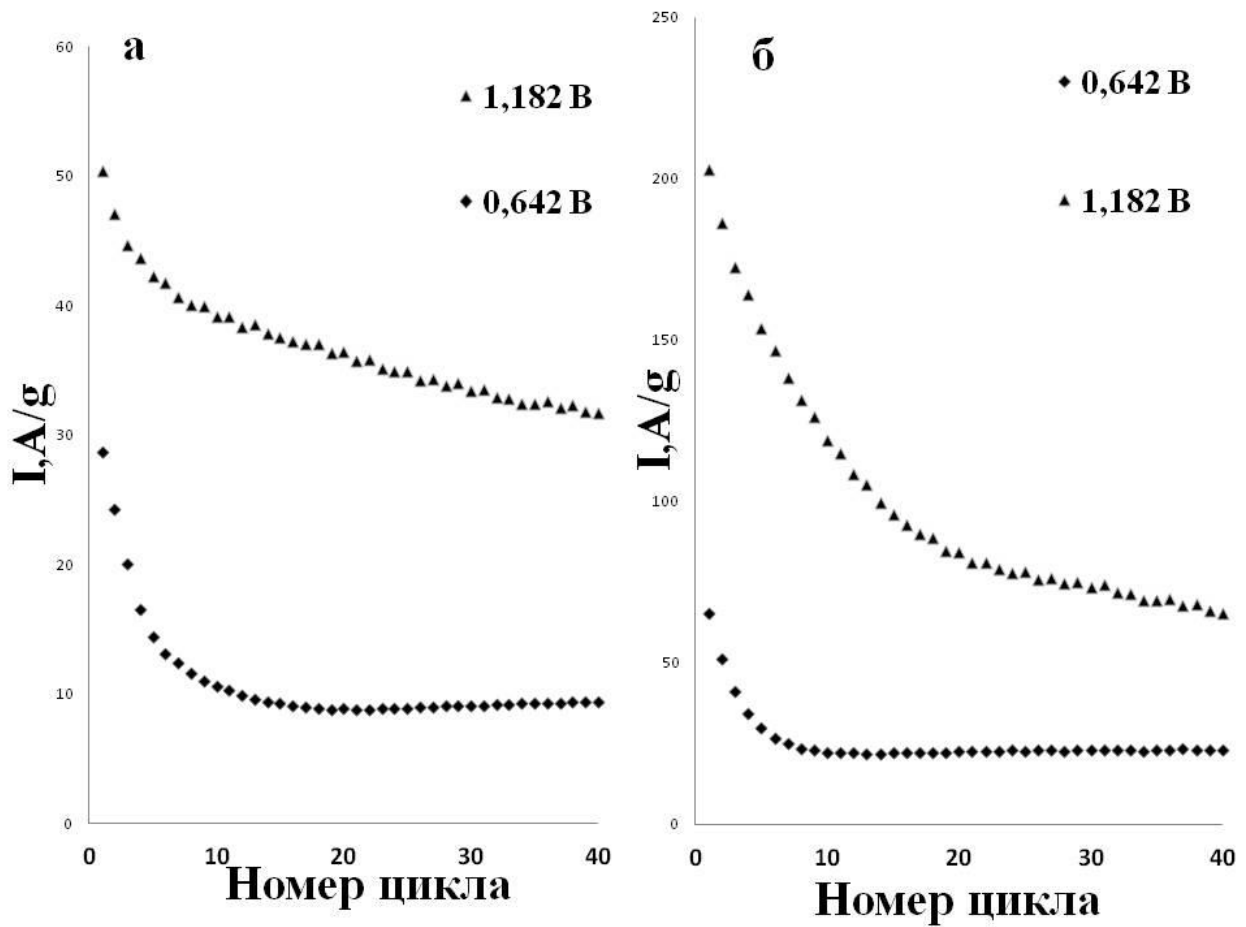


Рисунок 4.13 - Зависимость удельных анодных токов при различных потенциалах от номера цикла для образцов PS-1 (а), PS-2 (б). По результатам ЦВА (см. рис. 4.11 и 4.12).

Проанализировав падение удельных анодных токов максимума растворения серебра и максимума кислородной области анодной ветви ЦВА для исследуемых материалов (рисунок 4.13), следует отметить, что окисление фазы серебра вносит вклад в ток кислородной области анодной ветви ЦВА. Изменение характера катодной ветви ЦВА в кислородной области обусловлено особенностями восстановления (количеством) дофазовых оксидов, ранее сформированных на поверхности наночастиц. В течение первых 100 циклов предобработки материалов происходит постепенное увеличение электрохимически активной площади поверхности, что объясняется растворением поверхностных оксидов металлов и растворением серебра с поверхности наночастиц. Таким образом, в процессе растворения «избыточного» сере-

бра растет доля поверхности платины и повышается шероховатость ее поверхности, что увеличивает электрохимически активную площадь поверхности катализатора.

После стандартизации поверхности полученных $\text{Ag}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}@Pt/C$ материалов (после проведения 100 циклов развертки потенциала, как это описано в главе 2) был проведен расчет электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) (таблица 4.9). Значение ЭХАП для материала PS-2 несколько больше, чем для PS-1, что может быть обусловлено большей степенью агломерации, характерной для маленьких наночастиц, как это показано в главе 3.

Таблица 4.9 – Зависимость среднего размера $\text{Ag}@Pt/C$ наночастиц (по данным ПЭМ) от состава двухкомпонентного растворителя

Образец	Состав	W(Ag+Pt), %	S, м ² /г	Методика синтеза
PS-1	$\text{Ag}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}@Pt/C$	26,3	57±2	Методика 1
PS-2	$\text{Ag}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}@Pt/C$	26,4	50±2	Методика 2

Поскольку в процессе циклирования наблюдаются пики растворения серебра, это свидетельствует о том, что на части наночастиц серебра не была сформирована платиновая оболочка или же сформировавшаяся оболочка была дефектной и неспособной предотвратить растворение ядер серебра. С другой стороны, по данным проведенного расчета в процессе циклирования растворяется не более 10% содержащегося в материале серебра, что свидетельствует о существовании значительного числа наночастиц со структурой «оболочка ядро», из которых растворение серебра не происходит вследствие наличия защитной оболочки платины. Такие наночастицы могут быть сформированы изначально, в процессе синтеза или же они образуются из наночастиц сплава после селективного растворения атомов серебра с поверхности наночастиц. К сожалению, проанализировав данные электрохимических измерений, не возможно точно рассчитать долю наночастиц со структурой ядро-оболочка, полученных непосредственно в результате синтеза.

4.3 Постобработка Ag@Pt/C материалов как способ управления микро-структурой и свойствами

Электрокатализаторы для НТЭ должны сочетать высокие активность и стабильность. Очевидно, что наличие в катализаторах в состоянии «как получено» отдельных наночастиц серебра или частиц Ag-ядро – Pt-оболочка с дефектами оболочки будет негативно влиять на стабильность электрокатализатора в процессе функционирования. Учитывая необходимость удаления незащищенных наночастиц серебра из катализатора, так же, как и залечивания дефектов несовершенной оболочки на некоторых наночастицах, в рамках настоящей работы было изучено влияние некоторых типов постобработки на микроструктуру и электрохимическое поведение Ag-Pt/C электрокатализаторов

Термообработка рассматривается в качестве важной, а иногда и необходимой стадии для повышения каталитической активности электрокатализаторов [21-26]. Различные подходы к проведению термической обработки катализаторов, так или иначе, сводятся к нагреванию катализатора в инертной (Ar, N₂) или восстановительной (N₂+H₂) атмосфере в интервале температур 80-900°C в течение 1-4 часов [150,103 - 108] .

Например, термообработка Pt/C катализатора рассматривалась в [106] в качестве необходимого шага, оказывающего существенное влияние на размер и размерное распределение наночастиц металла, а также морфологию поверхности наночастиц. В работе [103] показано, что термообработка может применяться для улучшения дисперсии размерного и пространственного распределения наночастиц, что позволяет улучшить электрокаталитическую активность синтезированного катализатора. Влияние термической обработки на структуру и электрохимическое поведение катализатора, содержащего преимущественно core-shell наночастицы, в литературе не описано. На наш взгляд, такая обработка (в зависимости от условий) может иметь разные последствия, начиная от оптимизации структуры оболочки и залечивания дефектов и заканчивая нежелательными явлениями коалесценции наночастиц, смешения компонентов (превращения core-shell структу-

ры в твердый раствор), развития дефектов и усиления поверхностной сегрегации серебра.

В случае использования катализаторов на основе двухкомпонентных наночастиц, выщелачивание неблагородного компонента в процессе работы топливного элемента может привести к загрязнению мембраны. Поэтому кислотная обработка электрокатализаторов на основе сплавов платины в большинстве случаев так же является необходимым этапом подготовки катализаторов.

В настоящей работе исследовано влияние термической и коррозионной обработки (в различной последовательности) на микроструктуру и электрохимическое поведение Ag@Pt электрокатализаторов. Подбирая режим термообработки, мы полагали, что она должна приводить к перестройке и упорядочению структуры платиновой оболочки наночастиц. Коррозионная обработка должна приводить к растворению отдельных (незащищенных оболочкой) наночастиц серебра и формированию вторичных core-shell структур в случае существования наночастиц твердого раствора Ag-Pt в исходном материале. В таком случае, последовательное проведение коррозионной и термической обработки позволит увеличить долю наночастиц, обладающих структурой оболочка - ядро.

С учетом вышеизложенного, с целью оптимизации микроструктуры катализатора, а именно - увеличения доли частиц, характеризующихся неравномерным распределением серебра и платины, синтезированный материал Ag@Pt/C с предположительной структурой наночастиц «оболочка-ядро» был подвергнут следующим видам постобработки:

1) часть материала выдерживали в течение 1 часа в 1М растворе азотной кислоты ($t=25^{\circ}\text{C}$), фильтровали, высушивали, затем нагревали в атмосфере аргона до 250°C и выдерживали при этой температуре 1 час (далее полученный катализатор обозначен как Ag@Pt_{cor/term}). Другую часть материала подвергли термической обработке при 250°C в течение 1 часа (атмосфера аргона), после чего проводили коррозионную обработку (1М азотная кислота, 1 час, $t=25^{\circ}\text{C}$) (Ag@Pt_{term/cor}).

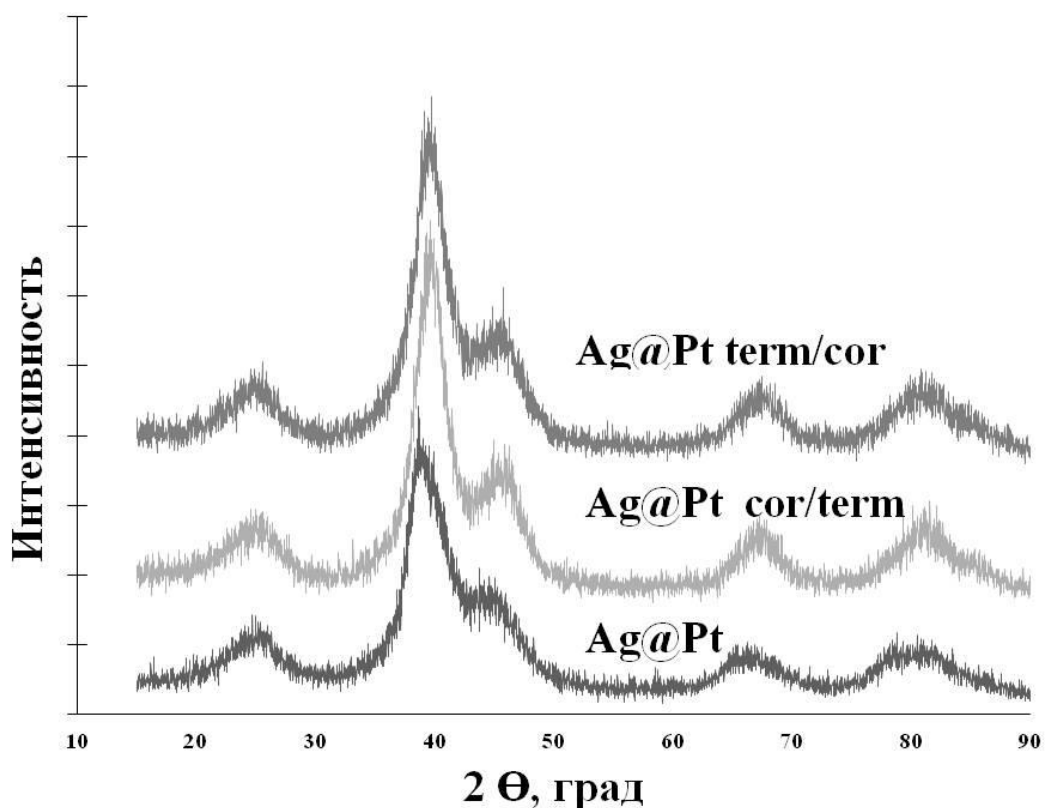


Рисунок 4.14 - Дифрактограммы Ag@Pt/C материалов после постобработки.

Рентгеновские дифрактограммы полученных Pt-Ag/C материалов (рис 4.14) соответствуют металлической платине и характеризуются более или менее широкими отражениями, свидетельствующими, соответственно, о меньшем или большем размере кристаллитов. Сравнение среднего размера кристаллитов, рассчитанного по уравнению Шеррера из результатов рентгеновской дифрактометрии (таблица 4.10), показывает, что проведение постобработки полученного материала приводит к увеличению среднего размера кристаллитов. Это явление может быть обусловлено коалесценцией части мелких металлических наночастиц с образованием более крупных кристаллитов, а также диссипацией мелких наночастиц в процессе коррозионной разработки. Следует отметить, что ограниченность применения уравнения Шеррера для расчета размера биметаллических core-shell наночастиц, не позволяет говорить об изменении размера кристаллитов в результате пост-

бработки как о твердо установленном факте. Здесь необходимо применение метода ПЭМ.

В процессе постобработки катализаторов также происходит уменьшение массовой доли металлов. В первую очередь, уменьшение массовой доли металлической компоненты происходит за счет выщелачивания атомов серебра менее термодинамически стабильного компонента. Согласно проведенному расчету, изменение массы металлической компоненты катализатора соответствует растворению 100% содержащегося в материалах серебра. Однако, как будет показано далее, в процессе предобработки растворяется только часть серебра, а уменьшение массовой доли металлов происходит как за счет растворения серебра, так и за счет потери части платины.

Таблица 4.10 - Некоторые характеристики полученных материалов.

Образец	W(Me),%	Dcp,нм	Примечание
Pt@Ag/C	28,2	3,0±0,3	
Pt@Ag _{cor} /term	19,2	4,0±0,3	Образец после кислотной и термической обработки
Pt@Ag _{term} /cor	17,7	5,0±0,3	Образец после термической и кислотной обработки

Электрохимический профиль постобработанного Ag_{0,9}Pt_{0,1}@Pt/C материала в целом аналогичен профилю чистой платины. Тем не менее, при потенциале порядка 0.7 В на анодной ветви ЦВА наблюдаются пики, соответствующие растворению чистого серебра. По мере стандартизации поверхности электрода в процессе циклирования интенсивность пиков уменьшается, а затем они вообще исчезают. Изменение формы ЦВА хорошо видно при сравнении профилей 2го и 100го циклов предобработки (рисунок 4.15). Подробнее причины этих изменений будут рассмотрены ниже.

Как уже упоминалось, постобработка полученных материалов направлена на выщелачивание избытка серебра с поверхности наночастиц (кислотная обра-

ботка) и формирование равномерной сплошной платиновой оболочки на их поверхности (термическая обработка).

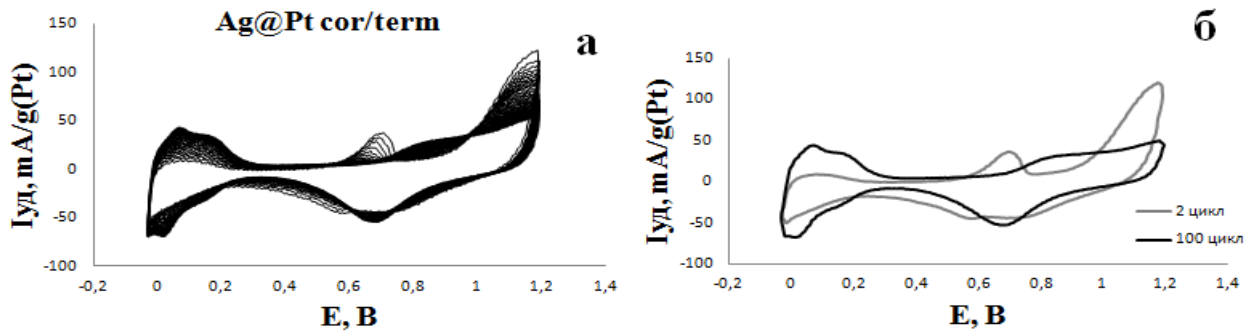


Рисунок 4.15 - Электрохимический профиль предобработки материала Ag@Pt_{cor/term} 100 циклов (a) , 2й и 100й цикл (b).

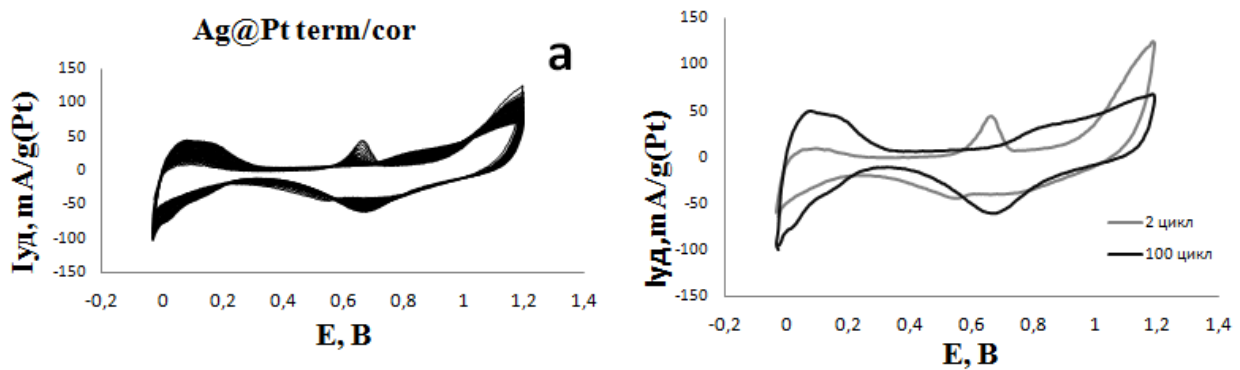


Рисунок 4.16 - Электрохимический профиль предобработки материала Ag@Pt_{term/cor} 100 циклов (a) , 2 и 100 цикл (b).

На рисунке 4.17 приведена зависимость максимального тока растворения серебра от номера цикла для постобработанных катализаторов и материала в состоянии «как получено». Как видно из приведенного рисунка 4.17 для образцов Ag@Pt и Ag@Pt_{cor/term} наличие пиков растворения серебра можно проследить только до 7 цикла процесса предобработки. В то время как для Ag@Pt_{term/cor} растворение серебра наблюдается вплоть до 15 цикла.

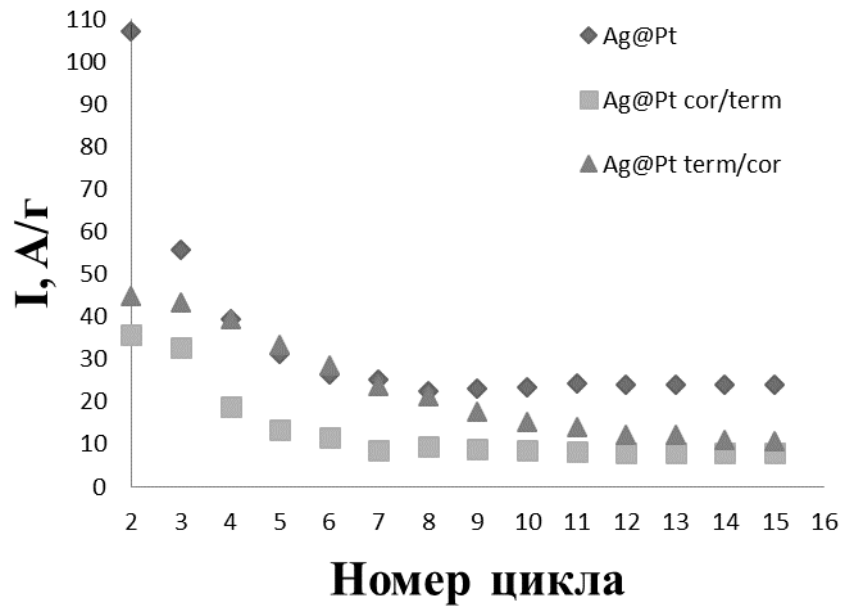


Рисунок 4.17 - Зависимость максимального тока растворения серебра от номера цикла.

Таблица 4.11 - Некоторые электрохимические характеристики материалов

Образец	E_{\max} , В	Максимальный ток при E_{\max} , мА/г	$Q_{\text{суммарное}}$, мкКл
Ag@Pt	0,738	107,11	1602,7
Ag@Pt _{cor/term}	0,715	35,723	417,3
Ag@Pt _{term/cor}	0,668	44,78	547,4

В таблице 4.11 приведены некоторые электрохимические характеристики исследуемых материалов. Суммарное количество растворенного серебра было рассчитано с учетом растворения серебра в кислородной области ЦВА

Как видно из приведенных выше электрохимических профилей (рис 4.15 и 4.16) в процессе циклирования происходит существенное изменение характера циклических вольтамперограмм в кислородной и водородной областях. Для сравнительной оценки изменений происходящих на разных электродах, были постро-

ены зависимости удельного тока при определенных значениях потенциала от номера цикла (рисунок 4.18 и 4.19)³.

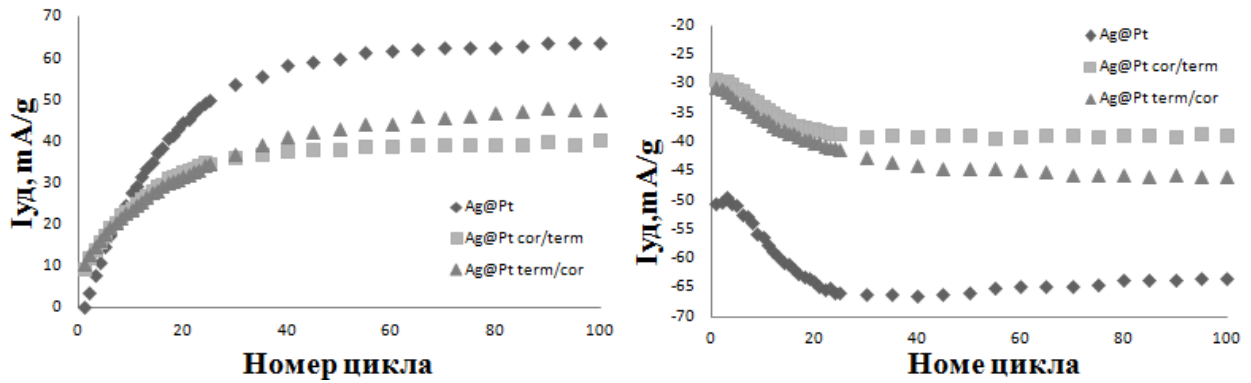


Рисунок 4.18 - Зависимость удельного тока от номера цикла ($E = -0.298\text{В}$).

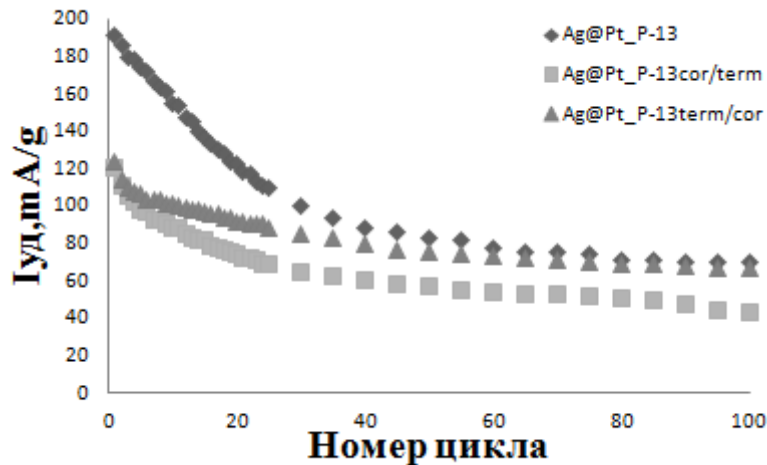


Рисунок 4.19 - Зависимость удельного тока от номера цикла ($E = 1.176\text{В}$).

Значения EASA каждого из катализаторов, рассчитанные по количеству электричества, затраченному на электрохимическую десорбцию водорода приведены в таблице 4.12.

³ Данные приведены без учета вклада двойнослойной области.

Таблица 4.12 - Характеристики полученных материалов.

Образец	D _{ср} , нм	W(Ag+Pt), %	S, м ² /г
Ag@Pt	3,0±0,3	25,3	57±2
Ag@Pt _{cor/term}	5,0±0,3	17,7	70±2
Ag@Pt _{term/cor}	4,0±0,3	19,2	63±2

Проведение постобработки полученных материалов приводит к увеличению среднего формального размера кристаллитов, и увеличению электрохимически активной площади поверхности. Исходя из элементарных рассуждений, получаем, что увеличение среднего формального размера кристаллитов, должно приводить к уменьшению значения ЭХАП. Данное несоответствие теоретических представлений и экспериментально полученных данных, можно объяснить существованием в исходном образце большой доли наночастиц, поверхность которых в значительной степени блокирована серебром, в результате чего часть поверхности «выпадает» из электрохимического процесса и не учитывается при расчете ЭХАП. Проведение постобработки приводит к растворению избытка поверхностного серебра и разблокированию поверхности платины. В предельном случае в результате подобной обработки получаемых материалов возможно формирование полых наночастиц (hollow particles), вызывающих большой интерес, с точки зрения изучения их морфологической стабильности. Схематически этот процесс изображен на рисунке 4.20.

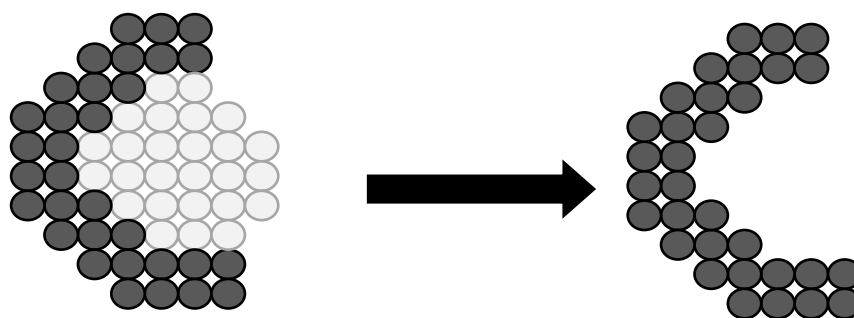


Рисунок 4.20 - Схема образования наночастиц со структурой типа «hollow particles».

Просвечивающая электронная микроскопия, пожалуй, является единственным прямым методом, способным подтвердить наличие наночастиц со структурой ядро – оболочка в синтезированных нами Ag@Pt/C электрокатализаторах. Критерием различия природы атомов в оболочке и ядре, в первую очередь, является различная яркость соответствующих областей наночастицы на снимке. Очевидно, что такие различия легче наблюдать для наночастиц большого размера с относительно толстой оболочкой[151]. Проведя изучение полученных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.21), однозначно установить наличие достаточной доли наночастиц характеризующихся структурой «оболочка-ядро» не удалось, что может быть обусловлено малым размером металлических наночастиц изучаемых материалов.

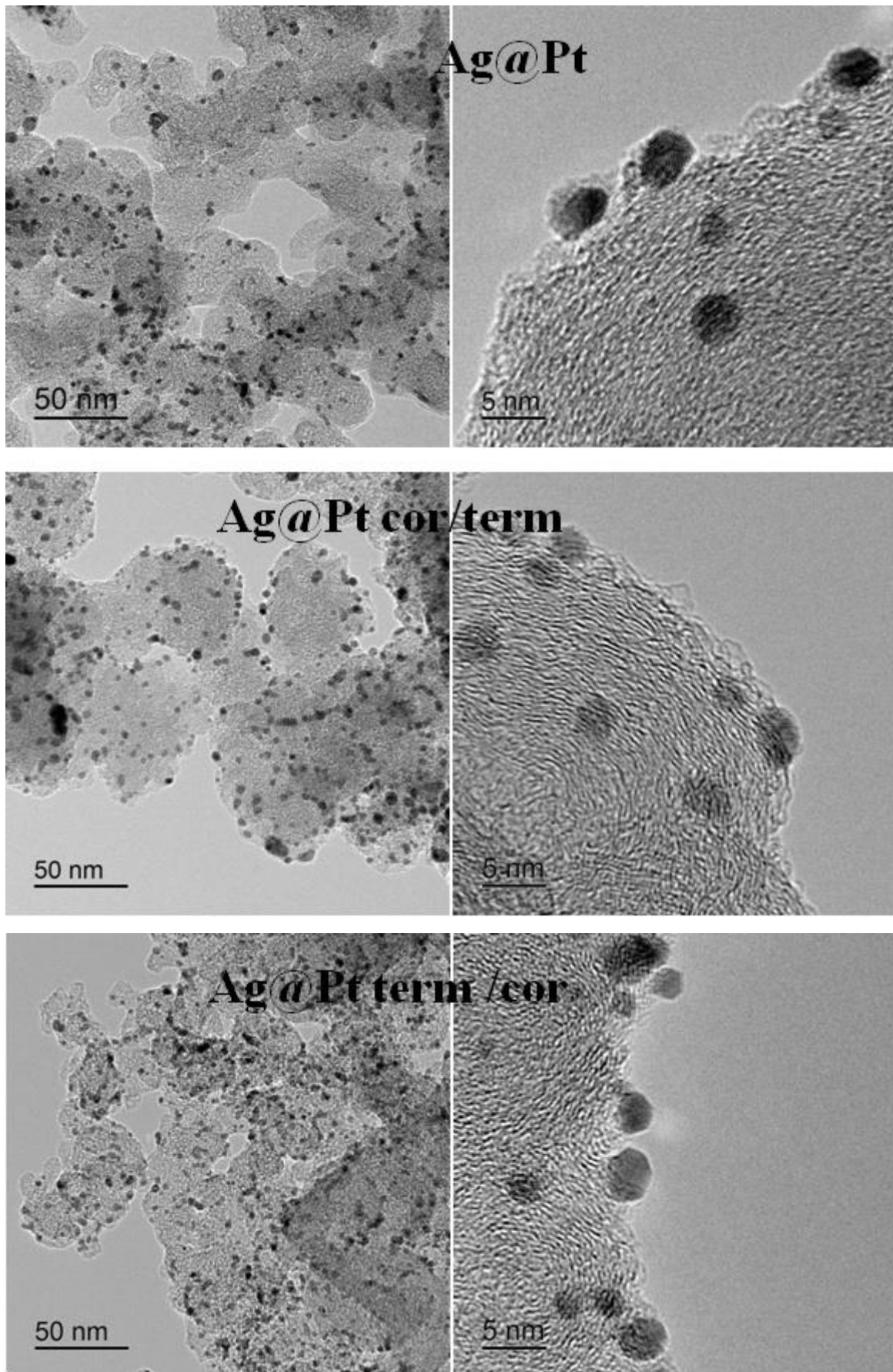


Рисунок 4.21 - ПЭМ изображения Ag@Pt/C материалов до и после обработки.

В этой связи отметим, что отсутствие видимой границы между ядром и оболочкой на ПЭМ фотографиях наночастиц не является однозначным доказательством отсутствия структур «оболочка-ядро» в исследуемом материале [152]. Уменьшение среднего размера наночастиц в результате постобработки, наблюдаемое на микрофотографиях (рис. 4.21), коррелирует со значениями ЭХАП, рассчитанными по ЦВА стандартизированных материалов и возрастающими в ряду $\text{Ag@Pt/C} < \text{Ag@Pt/C}_{\text{кор/терм}} < \text{Ag@Pt/C}_{\text{терм/кор}}$ (таблица 4.12). Противоположный характер изменения среднего размера кристаллитов, рассчитанного по уравнению Шеррера, скорее всего, говорит о весьма грубом характере такого расчета для двухфазных биметаллических систем, в том числе и с core-shell структурой наночастиц. В этом случае ПЭМ, конечно же, дает более точные результаты. В заключение отметим, что абсолютные значения ЭХАП синтезированных катализаторов весьма велики, что делает их интересными объектами для практического применения в низкотемпературных топливных элементах. К сожалению, такое применение затруднено длительными процессами реорганизации микроструктуры, характерными для Pt-Ag/C электрокатализаторов

4.4. Изучение электрохимического восстановления кислорода на Ag@Pt/C материалах.

Как и в случае Pt/C и Pt₃Ni/C электрокатализаторов изучение кинетики восстановления кислорода на AgPt/C материалах проводилось методом вращающегося дискового электрода. Электролит: насыщенная кислородом 0,1М хлорная кислота. Расчет кинетических параметров проводился по уравнению Коутецкого – Левича (см. главу 3).

Изучение кинетики электровосстановления кислорода проводили на 4 материалах описанных в таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Характеристики AgPt/C материалов.

Образец	Структура	W(Pt+Ag),%	Дср,нм	ЭХАП, м ² /г
Ag@Pt	«оболочка-ядро»	25,3	3,0±0,3	57±2
Ag@Pt cor/term	«оболочка-ядро»	19,2	5,0±0,3	63±2
Ag@Pt term/cor	«оболочка-ядро»	17,7	4,0±0,3	70±2
AgPt	Сплав	26,1	4,0±0,3	52±2

Типичные вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала полученные при различных скоростях вращения дискового электрода представлены на рисунке 4.22.

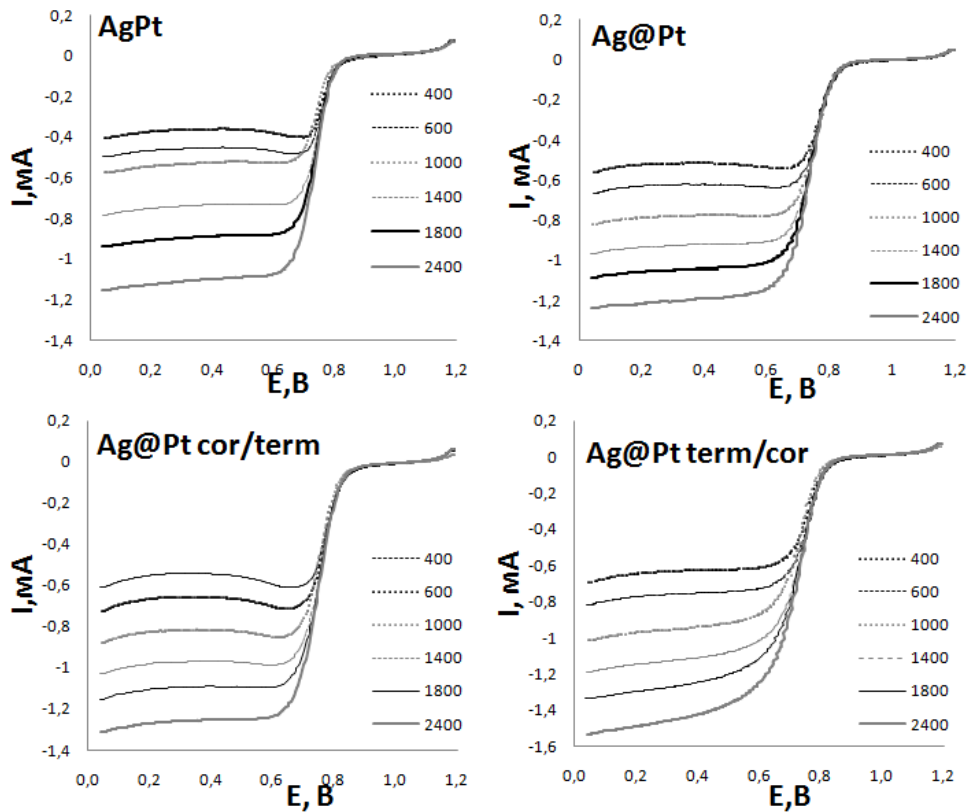


Рисунок 4.22 - Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, измеренные при различных скоростях вращения дискового электрода для AgPt/C (а) и Ag@Pt/C(б) материалов в среде 0,1 М HClO₄

Очевидно, что полученные вольтамперограммы для $AgPt/C$ и $Ag@Pt/C$ материалов аналогичны вольтамперограммам описанным в главе 3.

На рисунке 4.23 представлены зависимости Коутецкого - Левича для $AgPt/C$ и $Ag@Pt/C$ материалов.

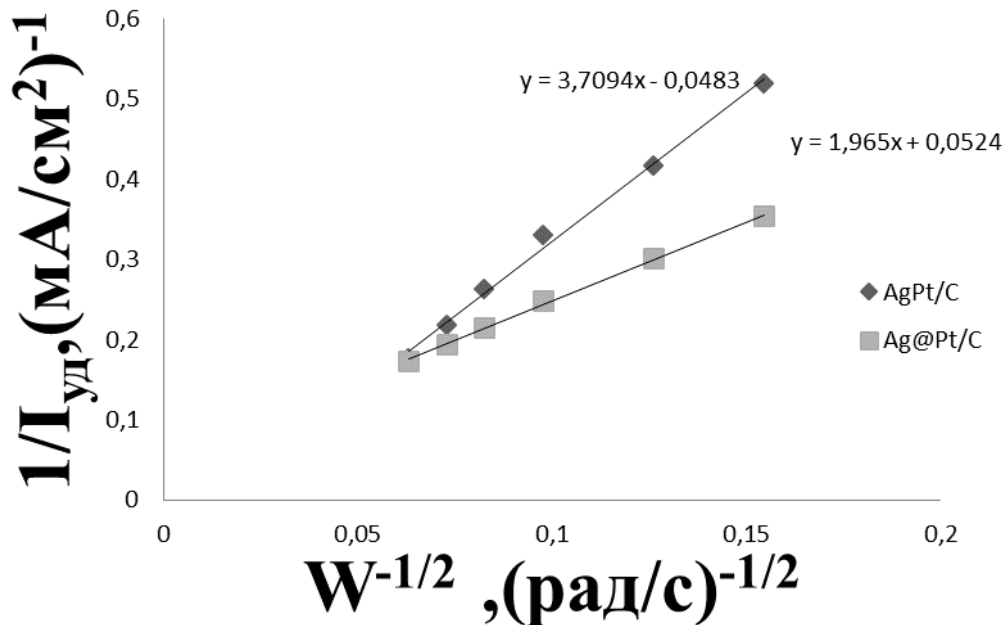


Рисунок 4.23 - Зависимости Коутецкого-Левича ($E=0,7$ В) для $AgPt/C$ и $Ag@Pt/C$ катализаторов.

В таблице 4.14 сведены данные по активности исследуемых катализаторов с различной микроструктурой в реакции электровосстановления кислорода. Наибольшие значения удельных токов продемонстрировали $Ag@Pt/C$ материалы, прошедшие термическую и коррозионную обработку (табл.10). Завышенное, по сравнению с ожидаемым, расчетное значения числа электронов (более 4х), затраченных на электровосстановление O_2 в случае $Ag@Pt/C$ катализаторов (табл.10), может быть обусловлено влиянием продолжающейся реорганизации поверхности металла на величину измеряемого тока. По величинам масс-активности в РВК постобработанные платино-серебряные катализаторы близки к лучшим образцам Pt/C и Pt_3Ni/C катализаторов (табл. 3), однако существенно уступают им по удельной (A/m^2_{Pt}) активности.

Высокие абсолютные значения ЭХАП Ag@Pt/C катализаторов и установленная возможность улучшения структурных характеристик посредством постобработки, делают их объектами, интересными для дальнейшего исследования. Негативным аспектом поведения, затрудняющим практическое применение, является продолжительность процессов реорганизации микроструктуры, характерная для Pt-Ag/C катализаторов.

Таблица 4.14 - Сводные результаты электрохимических исследований PtM/C катализаторов на ВДЭ, где: $D_{\text{ср}}$ – средний размер кристаллитов, нм; $S_{\text{эx}}$ – площадь электрохимически активной поверхности, $\text{м}^2/\Gamma_{\text{Pt}}$. Значения токов ($j_{\text{масс}}$ – удельный ток в расчете на массу металлов ($\text{А}/\Gamma_{\text{Pt}}$), $j_{\text{удел}}$ – удельный ток в расчете на площадь поверхности металлов ($\text{А}/\text{м}^2_{\text{Pt}}$)) вычислены при потенциале 0,7 В и скорости вращения электрода 1000 об/мин.

Наименование катализатора	Загрузка, %	ЭХАП, $\text{м}^2/\Gamma_{\text{Pt}}$	$D_{\text{ср}}$, нм	$j_{\text{масс}}$ ($\text{А}/\Gamma_{\text{Pt}}$)	$j_{\text{удел}}$ ($\text{А}/\text{м}^2_{\text{Pt}}$)	N
PtAg/C	26,1	52±2	4,0±0,3	48,31	0,93	3,6
Ag _{0.9} Pt _{0.1} @Pt/C	25,3	57±2	3,0±0,3	69,25	1,21	4,2
Ag@Pt/C _{term/cor}	17,7	70±2	5,0±0,3	88,07	1,40	4,8
Ag@Pt/C _{cor/term}	19,2	63±2	4,0±0,3	92,21	1,33	4,3

4.5 Заключение к главе 4

Методами последовательного химического восстановления соединений меди (серебра), а затем платины в углеродных суспензиях, приготовленных на основе двухкомпонентных растворителей, получены нанесенные платино-металлические катализаторы, в которых поверхностные слои металлических наночастиц обогащены платиной. Полученные материалы содержат наночастицы разного состава и структуры. Тем не менее, доля однофазных наночастиц Ag в них невелика.

Циклические вольтамперограммы синтезированных Ag@Pt/C катализаторов имеют (или приобретают в процессе циклирования) типичную форму, характерную для Pt/C катализаторов, что косвенно свидетельствует о высокой концентрации платины на поверхности наночастиц.

Совокупность полученных экспериментальных данных свидетельствует о принципиальной возможности синтеза электрокатализаторов со структурой наночастиц «ядро –оболочка» методами последовательного химического восстановления соединений металлов в жидких средах. Оптимизация условий синтеза и методов постобработки подобных материалов представляют существенный теоретический и практический интерес.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что изменение природы компонентов и состава двухкомпонентного органического растворителя, используемого в процессе жидкофазного боргидридного синтеза Pt/C и Pt₃Ni/C наноструктурных электрокатализаторов, оказывают существенное влияние на средний размер металлических НЧ (кристаллитов), а также на эффективность их адсорбции микрочастицами углеродного носителя.

Наблюдаемые эффекты влияния состава растворителя на процессы нуклеации и роста НЧ, а также на процессы их сорбции углеродным носителем могут быть связаны с различием: 1) условий адсорбции компонентов раствора, включая прекурсоры металлов, на поверхности носителя и растущих НЧ, 2) состава сольватных оболочек НЧ, 3) поверхностной энергии на границах жидкой и твердых (углерод, металл) фаз, 4) окислительно - восстановительных потенциалов реагирующих веществ.

2. Уменьшение размера НЧ Pt или Pt-Ni сплава, а также увеличение массовой доли металлической компоненты в катализаторе приводит к усилению процессов агрегации НЧ. Адгезия маленьких частиц к поверхности углеродного носителя меньше, а подвижность – больше, чем для частиц большего размера. В результате, эффект увеличения электрохимически активной площади поверхности металла, обусловленный уменьшением среднего размера НЧ, в значительной степени компенсируется эффектом усиливающейся агрегации НЧ, обуславливающим снижение совокупной поверхности металла. Вклад каждого из этих эффектов в определенной степени зависит от состава маточного раствора, в котором происходит синтез металлуглеродных материалов.

3. По результатам вольтамперометрических измерений синтезированные Pt/C и Pt₃Ni/C электрокатализаторы условно можно разделить на две группы: катализаторы с высокой масс - активностью и катализаторы с низкой масс - активностью. В целом синтезированные Pt/C материалы продемонстрировали большую активность в реакции восстановления кислорода, нежели Pt₃Ni/C катализаторы.

Отсутствие заметного влияния атомов никеля на активность катализаторов в РВК объясняется низкой степенью легирования платины, присутствием значительной доли легирующего компонента виде аморфного оксида.

4. Для всех исследованных Pt/C, Pt₃Ni/C и Pt-Ag/C катализаторов характерен четырехэлектронный механизм протекания РВК.

5. Методами последовательного химического восстановления соединений серебра, а затем платины в углеродных суспензиях, приготовленных на основе двухкомпонентных растворителей, получены нанесенные платино-серебряные катализаторы, в которых поверхностные слои металлических НЧ обогащены платиной. При среднем размере НЧ около 3 нм электрохимически активная площадь поверхности катализаторов, в зависимости от условий обработки, составила 57 – 70 м²/г(Pt).

6. Показано, что проведение коррозионной и термической постобработки Ag@Pt/C материалов приводит к выщелачиванию части серебра, уменьшению среднего размера металлических НЧ и увеличению электрохимически активной площади поверхности катализаторов.

7. В первых циклах стандартизирующего циклирования Ag@Pt/C материалов наблюдается процесс анодного растворения серебра. При этом даже для Ag@Pt/C катализатора в состоянии «как получено» анодное растворение серебра из собственной фазы заканчивается, когда его содержание в катализаторе составляет примерно 90 % от исходного. Это является косвенным подтверждением наличия в исследуемых Ag@Pt/C катализаторах (или формирования в процессе растворения) значительной доли НЧ со структурой “Pt-оболочка - Ag-ядро”.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Лыкова, С.А. Топливные элементы и гибридные установки на их основе / С.А. Лыкова // Общие вопросы электроэнергетики. – 2002. – №7 – с.5-12.
- 2 Баготский, В. С. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблем / В. С. Баготский, Н. В. Осетрова, А. М. Скудин // Электрохимия. - 2003.- Т. 39. - с. 919–934
- 3 Ярославцев, А. Б. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов / А.Б. Ярославцев, Ю. А. Добровольский, Н. С. Шаглаева, Л. А. Фролова, Е. В. Герасимова, Е. А. Сангинов // Успехи химии. – 2012. – Т.81. – с. 191 - 220.
- 4 Данилов А.Н. Точка роста/А.Н. Данилов//Российские нанотехнологии. 2009 - № 11–12. – с.11-12
- 5 Коровин, Н. В. Топливные элементы / Н. В. Коровин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. - №10. – С. 55-59.
- 6 Клименко, А.В. О реализации государственной научно – технической политики в области водородной энергетики / А.В. Клименко, Б.Ф. Реутов // Материалы Второго Международного симпозиума по Водородной энергетике. Москва. - 2007. - с. 2.
- 7 William E. Mustain. Kinetics and mechanism for the oxygen reduction reaction on polycrystalline cobalt–palladium electrocatalysts in acid media / William E. Mustain, Jai Prakash // Journal of Power Sources – 2007. – V.170 – p. 28–37.
- 8 Y. Wang. Roles of proton and electric field in the electro reduction of O₂ on Pt (111) surfaces: results of an ab-initio molecular dynamics study. / Wang Y // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V.108. – p. 4376 - 4385.
- 9 Sidik R.A. Density functional theory study of O₂ electroreduction when bonded to a Pt dual site./ R.A. Sidik, A.B. Anderson // J. Electroanal. Chem. – 2002. – V.528. – p. 69 – 78.

- 10 T.E. Springer. Modeling and experimental diagnostics in polymer electrolyte fuel cells/ Springer T.E., Wilson M.S., Gottesfield S. // J. Electrochem. Soc – 1993. – V.140. – p. 3513 -3526.
- 11 R. Mosdale. New electrodes for hydrogen/oxygen solid polymer electrolyte fuel cell. / Mosdale R., Srinivasan S. // Solid State Ionics. – 1993. – V.61 – p. 251-255
- 12 M.J. Lázaroa. Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation./ Lázaroa M.J., Celorrio V., Calvillo L., Pastor E., Moliner R. // Journal of Power Sources. -2011. – V.196. – p. 4236–4241.
- 13 Celorrio J. Fuel cell performance of Pt electrocatalysts supported on carbon nanocoils. / J. Celorrio, R. Florez-Montano, E. Moliner, M.J Pastor. // International journal of hydrogen energy. – 2014. – V.39. – p. 5371-5377.
- 14 Thompsett D. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell, in: handbook of fuel cells. fundamentals, technology and applications. / D. Thompsett, W. Vielstich, A. Lamm, H.A.Gasteiger. // Sohn. Wiley & Sons Ltd., New York. - 2003. - V.3. - p. 6-1 – 6-23.
- 15 Travitsky N. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties and application. / N. Travitsky, T. Ripenbein, D. Golodnitsky, Y. Rosenberg, L. Burshtein, E. Peled// Journal of Power Sources. – 2006. – V.161. – p. 782–789.
- 16 Hector R. The stability of Pt-M (M=first row transition metal)alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells./ Hector R.Colon-Mercado, Branko N. Popov//Journal of Power Sources. – 2006. - V.155. – p. 253–263.
- 17 Antolini Ermete. Electrocatalysts of oxygen reduction on a carbon supported platinum-vanadium alloy in polymer electrolyte fuel cells. / Ermete Antolini // Journal of Power Sources. – 2006. – V.155. – p. 161–166.
- 18 Myoung-ki M. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell application./ M. Myoung-ki, Cho Jihoon, Cho Kyuwoong, Kim Hasuck// Electrochimica Acta. – 2000. – V.45. – p. 4211–4217.

- 19 Fabio H.B. A comparison of sodium borohydride as a fuel for proton exchange membrane fuel cells and direct borohydride fuel cells./ H.B. Fabio, A. Edson, A. Ticianelli // *Electrochimica Acta*. -2004. – V. 49. – p. 4091–4099.
- 20 Antolini E. Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: a review / E. Antolini // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003 – V. 78. – p. 563–573.
- 21 Xiong L. Pt-M (M = Fe, Co, Ni, and Cu) Electrocatalysts Synthesized by an Aqueous Route for Proton Exchange Membrane Fuel Cells / L. Xiong, A.M. Kannan, A. Manthiram. // *Electrochemistry Communications*. – 2002. – V. 4. – p. 898–903.
- 22 Koffi R.C. Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) / R.C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Leger, C. Lamy. // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 4117–4127.
- 23 Sarapuu A. Electrochemical reduction of oxygen on thin-film Pt electrodes in acid solutions / A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, Kyösti Kontturi, Kaido Tammeveski // *Electrochimica Acta*. - 2008. – V.53. – p. 5873–5880.
- 24 Antolini E. Review. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells / E. Antolini // *Journal of Materials Science*. - 2003. – V. 38. – p. 2995 – 3005
- 25 Myoung-ki M. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications / Min Myoung-ki, Cho Jihoon, Kyuwoong *Electrochimica Acta*. - 2009. – V.55. – p. 5873–5880.
- 26 Гутерман, В.Е. Электрохимические методы исследования каталитической активности наноструктурированных металлуглеродных материалов. Учебное пособие для магистрантов по специальности 020101 «Электрохимия» химического факультета/ В.Е. Гутерман, В.В. Озерянская. - Ростов-на-Дону. - 2007. – 32 с.
- 27 Wang Chao Monodisperse Pt₃Co Nanoparticles as a Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction: Size-Dependent Activity / Wang Chao, Dennis van der Vliet, Chang Kee-Chul, You Hoydoo, Strmcnik Dusan, Schlueter John A., Markovic Nenad M.

- and Stamenkovic Vojislav R. Monodisperse // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – p. 19365–19368.
- 28 Markovic N.M. Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions / N. M. Markovic, B. D. Cahan, E. B. Yeager//*Journal of Electroanalytical Chemistry.* -1994.-V. 377.- Issues 1-2.- p. 249-259
- 29Baglio V. Investigation of bimetallic Pt–M/C as DMFC cathode catalysts / V. Baglio, A. Stassi, A.D. Blasi, C. D'Urso, V. Antonucci, A.S. Aric`o // *Electrochimica Acta.* – 2007. – V. 53. – p. 1360-1364.
- 30 Antolini E. Carbon supported Pt₇₅M₂₅ (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells / E Antolini, J. R .C. Salgado, E. R. Gonzalez // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2005. – V. 580. – p. 145–154.
- 31 Yuan W. Fabrication and evaluation of Pt–Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells / W. Yuan, K. Scott, H. Cheng. // *Journal of Power Sources.* – 2006. – V. 163. – p. 323–329.
- 32 Salgado J. R. C. Carbon supported Pt₇₀Co₃₀ electrocatalyst prepared by the formic acid method for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells / J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez. // *Journal of Power Sources.* – 2005. – V. 141. – p. 13–18.
- 33 Xiong L. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M = Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in PEMFCs / L. Xiong, A. Manthiram. // *Journal of the Electrochemical Society.* - 2005. – V. 152. – p. 697-703.
- 34 Salgado J.R.C. Structure and Activity of Carbon-Supported Pt-Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction / J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez // *the Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108. – p. 17767-17774.
- 35 Arico A. S. An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen / A. S. Arico, A. K. Shukla, H. Kimc, S. Park, M. Min, V. Antonucci. // *Applied Surface Science.* – 2001. – V. 172. – p. 33-40.

- 36 Paulus U. A. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes / U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P.N. Ross. // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V. 47. – p. 3787-3798
- 37 Lopes Thiago Ermete Antolini, Flavio Colmati, Ernesto R. Gonzalez, Carbon supported Pt–Co (3:1) alloy as improved cathode electrocatalyst for direct ethanol fuel cells./ Thiago Lopes, Ermete Antolini, Flavio Colmati, Ernesto R. Gonzalez. // *Journal of Power Sources*. - 2007. –V. - 164. – p. 111 -114.
- 38 Koh Shirlaine. Activity–stability relationships of ordered and disordered alloy phases of Pt₃Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR)./ Shirlaine Koh, Michael F. Toney, Peter Strasser. // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V.52. –p. 2765-2774.
- 39 Seo Sang Joon. Performance of Pt–Co/C prepared by the selective deposition of Co on Pt as a cathode in PEMFCs. / Sang Joon Seo, Han-Ik Joh, Hyun Tae Kim, Sang Heup Moon. // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 163. - p. 403–408.
- 40 Joensen F. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. / F.Joensen, J.R Rostrup-Nielsen // *J. Power Sources*. - 2002. - V.105. - p.195.
- 41 Yang Hui. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon supported Pt-Ni alloy nanoparticles/ Hui Yang, Christophe Coutanceau, Jean-Michel Leger, Nicolas Alonso-Vante, Claude Lamy // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 2005. – 576. - p. 305-313.
- 42 Arenas-Alatore J. Microstructural characterization of bimetallic Ni-Pt catalysts supported on SiO₂ / J. Arenas-Alatore, M.Avalos-Borja // *Applied surface science*. – 2002. – V.189. – p. 7-17
- 43 Lima, F.H.B. Pt-Co/C nanoparticles as electrocatalysts for oxygen reduction in H₂SO₄ and H₂SO₄/CH₃OH electrolytes / F.H.B. Lima, W.H. Lizcano-Valbuena, E. Teixeira-Neto, F.C. Nart, E.R. Gonzalez, E.A. Ticianelli. // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 52. – p. 385–393.
- 44 Тарасевич М.Р. Механизм коррозии наноразмерных многокомпонентных катодных катализаторов и формирование core-shell структур. / М.Р. Тарасевич,

- B.A. Богдановская // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology. – 2009. - № 12 (80). – p. 24-57.
- 45 Stamenkovic V. Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces. / V. Stamenkovic, T.J. Schmidt, P.N.Ross // Journal of electroanalytical chemistry. -2003. – V. 554-555. – p. 191-199.
- 46 Ting He. Combinatorial screening and nano-synthesis of platinum binary alloys for oxygen electroreduction. / He Ting, Eric Kreidler, Liufeng Xiong, Errun Ding // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 165. – p. 87–91.
- 47 Wang Guofeng. Quantitative prediction of surface segregation in bimetallic Pt–M alloy nanoparticles (M = Ni, Re, Mo). Review. / Guofeng Wang, M.A. Van Hove, P.N. Ross, M.I. Baskes // Progress in Surface Science. -2005. – V.79. – p. 28–45
- 48 Kristian Noel. Pt_{shell}–Au_{core}/C electrocatalyst with a controlled shell thickness and improved Pt utilization for fuel cell reactions / Noel Kristian, Xin Wang // Electrochemistry Communications. – 2008. – V.10. – p. 12–15.
- 49 Do Jing-Shan. Effect of thermal annealing on the properties of Co_{rich core}–Pt_{rich shell}/C oxygen reduction electrocatalyst / Jing-Shan Do, Ya-Ting Chen, Mei-Hua Lee // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 172. - p. 623 – 632.
- 50 Rivas J. Magnetic properties of Co/Ag core/shell nanoparticles prepared by successive reactions in microemulsions / J. Rivas, A.J. Garcia-Bastida, M.A. Lopez-Quintela, C. Ramos // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2006. – V.300. – p. 185- 191.
- 51 Shao Minhua. Synthesis and characterization of platinum monolayer oxygen-reduction electrocatalysts with Co–Pd core–shell nanoparticle supports / Minhua Shao, Kotaro Sasaki, Nebojsa S. Marinkovic, Lihua Zhang, Radoslav R. Adzic // Electrochemistry Communications. – 2007. – V. 9. – p.2848–2853.
- 52 Yao Yunxi Structure control of Pt–Sn bimetallic catalysts supported on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) / Yunxi Yao, Qiang Fu, Zhen Zhang, Hui Zhang, Teng Ma, Dali Tan, Xinhe Bao // Applied Surface Science. – 2008. – V.254. – p.3808–3812.

- 53 Гутерман, В. Е. Жидкофазный синтез и структура металлуглеродных наноматериалов./ В. Е Гутерман, О. В Дымникова// Учебное пособие для магистрантов по специальности «Химия» химического факультета. Ростов-на-Дону. - 2007. – с.25-33, 46-47.
- 54 Гутерман, В.Е. Влияние состава водно-органического растворителя при боргидридном синтезе электрокатализаторов на и структуру Pt/C и Pt_xNi/C./ В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.В. Дымникова // Неорганические материалы – 2009. - №4. - с 1-8
- 55 Гутерман, В.Е. Кристаллизация и структура Pt/C И Pt-Ni/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов./ В.Е Гутерман, Н.В Пруцакова, С.В Беленов, Л.Л Высочина, Ю.В Кабиров// Электронный научный журнал «Исследовано в России». – 2008. - № 105. – с. 1145 - 1151
- 56 Leontyev, I.N. Particle size effect in carbon supported Pt–Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method: XRD characterization. / I.N. Leontyev D. Yu. Chernyshov V.E. Guterman E.V. Pakhomova A.V. Guterman. // Applied Catalysis. – 2007. - V.107. - p. 6292–6299.
- 57 Antolini E. Preparation of carbon supported binary Pt–M alloy catalysts (M = first row transition metals) by low/medium temperature methods / Antolini Ermete, Salgado Jose R.C., Robson M. da Silva, Gonzalez Ernesto R. // Materials Chemistry and Physics. – 2007. – V. 101. – p. 395–403.
- 58 Trongchuankij Wiruyn. Preparation of a high performance Pt–Co/C electrocatalyst for oxygen reduction in PEM fuel cell via a combined process of impregnation and seeding / Wiruyn Trongchuankij, Kejvalee Pruksathorn, Mali Hunsom // Applied Energy. – 2011. – V.88. – p. 974–980.
- 59 Joo Ji Bong. Effect of the preparation conditions of carbon-supported Pt catalyst on PEMFC performance / Ji Bong Joo, Pil Kim, Wooyoung Kim, Younghun Kim, Jongheop Yi // J Appl Electrochem. – 2009. - V. – 39. – p. 135–140.
- 60 Francisco A. A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning /

- Francisco A. Uribe, Thomas A. Zawodzinski, Jr. // *Electrochimica Acta*. – 2002. – V.47. – p. 3799-3806
- 61 Guoxiu W. Ni@Pt core-shell nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction. / Wang Guoxiu Wu Huimin, Wexler David, Liu Huakun, Savadogo Oumarou // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 503. – p. L1–L4
- 62 Salgado J.R.C. Preparation of Pt-Co/C electrocatalysts by reduction with borohydride in acid and alkaline media: the effect on the performance of the catalyst / J.R.C. Salgado, E. Antolini, E.R. Gonzalez // *Journal of Power Sources*. – 2004. – V.138. – p. 56–60
- 63 Hedge, S. Synthesis and Chemical Reactivity of Polyol Prepared Monodisperse Nickel Powders / S. Hedge, D. Larcher, L. Dupont, B. Beaudion, K. Tekaiia-Elhsissen, J. M. Tarascon // *Solid State Ionics*. – 1997. – V.93. – p.33-50
- 64 Гутерман, В.Е. Боргидридный синтез Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов: влияние состава водно-органического растворителя на состав и структуру материалов / В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.В. Дымникова, Т.А. Ластовина, Я.Б. Константинова, Н.В. Пруцакова // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45. – Вып. 4. – С. 552-559.
- 65 Ru-Shi L. Synthesis and characterization of nano metals with core-shell structure [Текст] / Ru-Shi Liu, Hau-Ming Chen, Shu-Fen Hu // *CHINA PARTICUOLOGY*. – 2004. – V. 2. – No. 4. – P. 160-163.
- 66 Jing-Shan Do. Effect of thermal annealing on the properties of Co_{rich} core–Pt_{rich} shell/C oxygen reduction electrocatalyst. / Jing-Shan Do, Ya-Ting Chen, Mei-Hua Lee // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 172. – p. 623 – 632
- 67 Sarapuu Ave. Electroreduction of oxygen on gold-supported thin Pt films in acid solutions / Ave Sarapuu, Silvar Kallip, Aarne Kasikov, Leonard Matisen, Kaido Tammeveski // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 624. – p. 144–150
- 68 Schmidt, T.J. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions / T.J. Schmidt, U.A. Paulus, H.A. Gasteiger, R.J. Behm // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2001. – Issue 508. – p. 41-47

- 69 Angerstem-Kozłowska H. B. The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces / H. B. Angerstem-Kozłowska, E. Conway, W.B.A. Sharp. // *Electroanal. Chem. and Inter. Elektrochem.* – 1973. – V.43. - p. 9-36.
- 70 Leontyev, I. N. Catalytic activity of carbon supported Pt/C nano-electrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial./ I. N. Leontyev, S V. Belenov, V. E. Guterman, P. Haghi-Ashtiani, A.P. Shaganov, B. Dkhil. // *Journal of Physical Chemistry.* – 2011. - V. 115. - p 5429–5434.
- 71 Гутерман В.Е. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности Pt-М/С электрокатализаторов,/ В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, Т.А.Ластовина, Е.П. Фокина, Н.В. Пруцакова, Я.Б. Константинова// *Электрохимия.* – 2011. - Т. 47. - В.8. – с. 997 – 1004.
- 72 Stevens D.A. Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells / D.A. Stevens, J.R.Dahn // *Carbon.* - 2005. – V. 43. – p. 179–188
- 73 Gasteiger Hubert A. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / Gasteiger Hubert A., Kocha Shyam S., Sompalli Bhaskar, Wagner Frederick T. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2005. - V. 56. – p. 9-35.
- 74 Travitsky T. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells / T. Travitsky, D. Ripenbein, Y. Golodnitsky, L. Rosenberg, E. Burshtein Peled // *Journal of Power Sources.* – 2006. – V. 161. – p. 782–789.
- 75 Zignani Sabrina C. Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells / Zignani Sabrina C., Antolini Ermete, Gonzalez Ernesto R. // *Journal of Power Sources.* – 2008. – V. 182. – p. 83–90.
- 76 Antolini Ermete The stability of Pt–M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells A literature review and tests on a Pt–Co catalyst / Ermete Antolini, Salgado Jose R.C., Gonzalez Ernesto R. // *Journal of Power Sources.* - 2006. – V.160 p. 957–968.

- 77 Wu, Jinfeng Review A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies / Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin, Haijiang Wang, Jiuju Zhang, Jun Shen, Shaohong Wu, Walter Merida // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V.184. – p. 104–119.
- 78 Shao-Horn, Y. Instability of Supported Platinum Nanoparticles in Low-Temperature Fuel Cells / Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan // *Top Catal.* – 2007. – V. 46. – p. 285–305.
- 79 Yuyan, Shao Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell / Yuyan Shao, Geping Yin, Yunzhi Gao // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V.171. – p. 558–566.
- 80 Тарасевич М.Р. Коррозия и деградация электрокатализаторов на основе платины в концентрированной фосфорной кислоте. / М.Р. Тарасевич, Е.Н. Лубнин, Н.М. Загудаева, Е.А. Малеева // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – №10. – с. 15-19.
- 81 Ластовина Т.А. Влияние постобработки на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности $(\text{CuPt}_{0,1})_2@Pt/C$ электрокатализаторов / Т.А. Ластовина, В.Е. Гутерман, С.С. Манохин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2011. – № 9. – с. 111-115.
- 82 Shao Y.Y. Comparative investigation of the resistance to electrochemical oxidation of carbon black and carbon nanotubes in aqueous sulfuric acid solution / Y.Y. Shao, G.P. Yin, J. Zhang, Y.Z. Gao // *Electrochim. Acta*. – 2006. – V.51. – p. 5853-5857.
- 83 Chen Weimin The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts / Weimin Chen, Qin Xin, Gongquan Sun, Qi Wang, Qing Mao, Huidong Su // *Journal of Power Sources*. – 2008. – V.180. – p. 199 – 204.
- 84 Hector R Colon-Mercado. Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells / Colon-Mercado Hector R., Popov Branko N. // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 155. – p. 253–263.
- 85 Hector R Colon-Mercado. Durability study of Pt_3Ni catalysts as cathode in PEM fuel cells / Colon-Mercado Hector R., Kim Hansung, Popov Branko N. // *Electrochemistry Communications*. – 2004. – V.6. –p. 795–799

- 86 Li Wenzhen Nano-structured Pt–Fe/C as cathode catalyst in direct methanol fuel cell / Wenzhen Li, Weijiang Zhou, Huanqiao Li, Zhenhua Zhou, Bing Zhou, Gongquan Sun, Qin Xin. // *Electrochimica Acta.* - 2004.- V. 49.- p.1045–1055.
- 87 Wakabayashi N. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt Fe, Pt Co, and Pt Ni alloy electrodes / N. Wakabayashi, M. Takeichi, H. Uchida, M. Watanabe. // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. - V. 109. – p. 5836 -5841.
- 88 Kelly M.J. Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes. / M.J. Kelly, G. Fafilek, J.O. Besenhard, H. Kronberger, G.E. Nauer // *J. Power Sources.* – 2005. – V. 145. – p. 249 – 252.
- 89 Watanabe M. Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric Acid Fuel Cells / M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, P. Stonehart // *J. Electrochem. Soc.* – 1994. – V.141. - p. 2659 -2668.
- 90 Ferreira P.J. Instability of Pt/C Electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells. / P.J. Ferreira, G.J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R.. Kocha Makharia, S. H. Gasteiger // *J Electrochem Soc.* – 2005. – V. 152. – p. A2256 - A2271.
- 91 Ota K-i. Dissolution of platinum in acidic media / Ota K-i, Koizumi Y., Mitsushima S., Kamiya N. // *ECS Trans.* – 2006. – V. 3. – p. 619-624
- 92 Jalan V. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. / V. Jalan and E.J. Taylor. // *J Electrochem Soc.* – 1983. – V. 130. –p. 2299–2302.
- 93 Makharia Rohit. Durable PEM fuel cell electrode materials: requirements and benchmarking methodologies / Makharia Rohit, Kocha Shyam S., Paul T. Yu, Sweikart Mary Ann, Gu Wenbin, Wagner Frederick T., Gasteiger Hubert A. // *ECS Trans.* – 2006. – v. 1. – p. 3 – 18.
- 94 Stevens, D.A. Ex situ and in situ stability studies of PEMFC catalysts. effect of carbon type and humidification on degradation of the carbon. / D.A. Stevens, M.T. Hicks, G.M. Haugen, J.R. Dahn // *J Electrochem Soc.* - 2005. – V. 152. – p. A2309 - A2315

- 95 Yasuda K. Platinum dissolution and deposition in the polymer electrolyte membrane of a PEM fuel cell as studied by potential cycling / K. Yasuda, A. Taniguchi, T. Akita, T. Ioroi, Z. Siroma // *Phys Chem Chem Phys*. - 2006. – V. 8. – p. 746 -752.
- 96 Xingwen Yu Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst / Yu Xingwen, Ye Siyu // *Journal of Power Sources*. - 2007. – V. 172. – p. 145–154
- 97 Mukerjee S. O₂ reduction and structure-related parameters for supported catalysts / S. Mukerjee, S. Srinivasan. / *Handbook of fuel cells – fundamental and applications*. Edited by W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger. Wiley and Sons. - 2003. – V. 2. - p. 502.
- 98 Toda T. Activity in ORR of thin layers of PtNi sputter deposits in HClO₄. / T. Toda, H. Igarashi, M. Watanabe // *J. Electrochem. Soc.* - 1998. - V. 145. - p. 4185.
- 99 Stamenkovic V.R. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces / V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J.J. Mayrhofer, P.N. Ross, N.M. Marcovic. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2006. - V. 128. - p. 8813.
- 100 Demirci U.M. Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid feed fuel cells / U.M. Demirci // *J. Power Sources*. - 2007. - V. 173. - p. 11-18
- 101 Mazurek N. Binary mixtures of carbon supported Pt and Ru catalysts for PEM fuel cells. / N. Mazurek, C. Benker, H. Roth. // *Fuel Cells*. – 2006. – V.6. – p. 208-213.
- 102 Coloma A.S. Preparation of platinum supported on pregraphitized carbon blacks. / Escribano A.S. Coloma, J.L.G. Fierro, F. Rodríguez-Reinoso. // *Langmuir*. - 1994. – V.10. – p. 750–755
- 103 Tian J.H. Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells. / H. Tian, F.B. Wang, Z.Q. Shan, R.J. Wang, J.Y. Zhang. // *J. Appl. Electrochem.* – 2004. – V. 34. – p. 461–467

- 104 Hinds G. Preparation and characterisation of PEM fuel cell electrocatalysts: a review. / G. Hinds. // NPL Report. – 2005. - pp. 10–12.
- 105 Kang M. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. / M. Kang, Y.S. Bae, C.H. Lee. // Carbon. – 2005. – V. 43 – p.1512–1516.
- 106 Chaudhuri R.G. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. / R.G. Chaudhuri, S. Paria. // Chem. Rev. – 2012. – V. 112. – p. 2373–2433.
- 107 Wang Chao. Design and Synthesis of Bimetallic Electrocatalyst with Multilayered Pt-Skin Surfaces / Chao Wang, Miaofang Chi, Dongguo Li, Dusan Strmcnik, Dennis van der Vliet, Guofeng Wang, Vladimir Komanicky, Kee-Chul Chang, Arvydas P. Paulikas, Dusan Tripkovic, John Pearson, Karren L. More, Nenad M. Markovic, and Vojislav R. Stamenkovic // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – V. 133. – p. 14396–14403.
- 108 Chen Shuo. Origin of Oxygen Reduction Reaction Activity on “Pt₃Co” Nanoparticles: Atomically Resolved Chemical Compositions and Structures / Shuo Chen, Wenchao Sheng, Naoaki Yabuuchi, Paulo J. Ferreira, Lawrence F. Allard, and Yang Shao-Horn // J. Phys. Chem. – 2009. –V. 113. - 1109–1125.
- 109 Пименова А.М. Электрохимическое окисление меди, серебра и сплавов серебро-медь в электролитных системах на основе серной кислоты Автореф. дис. кандидата техн. наук. – Иваново. - 2006. – 18с
- 110Guterman V.E. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles / .E. Guterman, S.V. Belenov, A.Yu. Pakharev, M. Min, N.Yu. Tabachkova, E.B. Mikheykina, L.L. Vysochina, T.A. Lastovina // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2016 – V. 41. № 3.p. 1609 -1626
- 111Grishina E. P. Influence of sulfuric acid concentration on the anodic behavior of silver during potentiodynamic polarization / E. P. Grishina, E. M. Rummyantsev // Russian Journal of Electrochemistry. - 2001. - Vol. 37. - No. 4. - pp. 409–412
- 112 Vidakovich T. The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization. / T. Vidakovich,, M. Christov, K. Sundmacher. // Electrochimica Acta. – 2007. – V.52. – p. 5606–5613

- 113 Jörissen L. New membranes for direct methanol fuel cells. / L. Jörissen V. Gogel, J. Kerres, J. Garche. // *Journal of Power Sources*. – 2002. - V. 105. – p. 267–275.
- 114 Lázaroa M.J. Influence of the synthesis method on the properties of Pt catalysts supported on carbon nanocoils for ethanol oxidation. / J. Lázaroa, V. Celorrio, L. Calvillo, E. Pastor, R. Moliner. // *Journal of Power Sources*. – 2011. – V.196 – p. 4236–4241.
- 115 Friedrich K.A. Investigation of Pt particles on gold substrates by IR spectroscopy. Particle structure and catalytic activity. / K.A.Friedrich, F.Henglein, U.Stimming, W. Unkauf. // *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering aspects*. – 1998. – V.134. – p. 193-206.
- 116 Scherrer P. Bestimmung der grösse und der inneren Struktur von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen / P. Scherrer. // *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*. - 1918. - V. 26. - p. 98–100.
- 117 Guterman V.E. Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesised in solutions based on binary organic solvents. / V.E. Guterman, A.Y. Pakharev, N.Y. Tabachkova. // *Applied Catalysis A: General*. - 2013, - V. 453. - p. 113-120.
- 118 Schulenburg H. Real surface area measurements of Pt₃Co/C catalysts / H. Schulenburg, J. Durst, E. Müller, A. Wokaun, G.G. Scherer // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2010. – V.642. – p. 52–60.
- 119 Гудко О.Е. Бинарные Pt-Me/C нанокатализаторы: структура и каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода / О.Е. Гудко, Т.А. Ластовина, Н.В. Смирнова, В.Е. Гутерман // *Российские нанотехнологии*. - 2009. - т. 4. - с. 68-72.
- 120 Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. - М.: Мир.- 1976. - с.11-13.
- 121 Oh Hyung-Suk. Modification of polyol process for synthesis of highly platinum loaded platinum–carbon catalysts for fuel cells / Hyung-Suk Oh, Jong-Gil Oh, Hansung Kim // *Journal of Power Sources*. – 2008. - V. 183. - p. 600–603
- 122 Рыжонков, Д.И. Наноматериалы: Учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури // М: Бином. Лаборатория знаний. - 2008. 365 с.

- 123 Yang H. Structure and Electrocatalytic Activity of Carbon-Supported Pt-Ni Alloy Nanoparticles Toward the Oxygen Reduction Reaction / Hui Yang, Walter Vogel, Claude Lamy, and Nicola's Alonso-Vante // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – p. 11024-11034.
- 124 Кузнецов В. В. Кинетика электровосстановления ионов кадмия в перхлоратных и иодидных смесях воды с диметилсульфоксидом / В. В. Кузнецов, О. В. Федорова, О. А. Гулидова // *Электрохимия.* - 1995. - Т. 31 - с. 1354 – 1360.
- 125 Colmenares L. Activity, selectivity, and methanol tolerance of novel carbon-supported Pt and Pt₃Me (Me = Ni, Co) cathode catalysts / L. Colmenares, Jusys Guerrini, K. S. Nagabhushana, E. Dinjus, S. Behrens, W. Habicht, H. Bönnemann, R. J. Behm // *J Appl Electrochem.* – 2007. – V. 37. – p. 1413–1427.
- 126 Yang H. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles / H. Yang, Christophe Coutanceau, Jean-Michel Leger, Nicolas Alonso-Vante Claude Lamy // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2005. – V. 76. –p. 305–313.
- 127Huang Qinghong. Carbon-supported Pt–Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction / Qinghong Huang, Hui Yang, Yawen Tang, Tianhong Lu, Daniel L. Akins // *Electrochemistry Communications.* – 2006. – V.8. – p. 1220–1224.
- 128 Venkateswara Ch. Rao. High temperature polymer electrolyte membrane fuel cell performance of Pt_xCo_y/C cathodes. / Ch. Venkateswara Rao, Javier Parrondo, Sundara L. Ghattay, B. Rambabu. // *Journal of Power Sources.* - 2010. – V.195. – p. 3425–3430.
- 129 Chu Yuan-Yuan. Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation / Yuan-Yuan Chu, Zhen-Bo Wang, Da-Ming Gu, Ge-Ping Yin // *Journal of Power Sources.* – 2010. – V.195. –p. 1799–1804.
- 130 Zhuang Xu. Effect of particle size on the activity and durability of the Pt/C electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cells. / Zhuang Xu, Huamin Zhang, Hexiang Zhong, Qihong Lu, Yunfeng Wang, Dangsheng Su. // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2012. - V. 111. – p. 264– 270.

- 131 Joo J. B. Effect of the preparation conditions of carbon-supported Pt catalyst on PEMFC performance / Ji Bong Joo, Pil Kim, Wooyoung Kim, Younghun Kim, Jongheop Yi // *J Appl Electrochem.* – 2009. - V. – 39. – p. 135–140.
- 132 Schulenburg H. Real surface area measurements of Pt₃Co/C catalysts / H. Schulenburg, J. Durst, E. Müller, A. Wokaun, G.G. Scherer // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2010. – V.642. – p. 52–60.
- 133 Jeon Min Ku. A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction / Min Ku Jeon, Yuan Zhang, Paul J. McGinn // *Electrochimica Acta.* – 2010. – V.55. – p. 5318–5325.
- 134 Paulus U.A. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes / U.A. Paulus, A. Wokaun, G.G. Scherer, T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross. // *Electrochimica Acta.* – 2002. – V. 47 - p. 3787-3798.
- 135 Paulus, U. A. Oxygen Reduction on Carbon-Supported Pt Ni and Pt Co Alloy Catalysts / U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – p. 4181-4191
- 136 Yang. Jinhua. Carbon-supported pseudo-core–shell Pd–Pt nanoparticles for ORR with and without methanol. / Jinhua Yang, Jim Yang Lee, Qingbo Zhang, Weijiang Zhou, and Zhaolin Liub. // *Journal of The Electrochemical Society.* – 2008. - V. 155. – p. B776-B781
- 137 Yang Ruizhi. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction. / Ruizhi Yang, Jennifer Leisch, Peter Strasser, Michael F. Toney. // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22. – p. 4712–4720.
- 138 Endo Kyoko. Pt–Me (Me = Ir, Ru, Ni) binary alloys as an ammonia oxidation anode / Kyoko Endo, Yasushi Nakamura, Takashi Katayama. // *Electrochimica Acta.* – 2004. – V. 49 – p. 2503–2509
- 139 Toshima T. Bimetallic nanoparticles – novel materials for chemical and physical applications./ Toshima T. // *New J. Chem.* – 1998. – V.22. – p. 1179–1201.

- 140 Chaudhuri R.G. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. / R.G. Chaudhuri, S. Paria. // *Chem. Rev.* – 2012. – V.112. – p. 2373–2433.
- 141 Scott R.W.J. Bimetallic palladium–platinum dendrimer-encapsulated catalysts. / R.W.J. Scott, A.K. Datye, R.M. Crooks. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – p.3708–3709.
- 142 Harikumar K.R. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu–Ni, Au–Ag, Ni–Pd, and Cu–Pd bimetallic clusters. / K.R. Harikumar, S. Ghosh, C.N.R. Rao. // *J. Phys. Chem.A.* – 1997. – V.101. – p. 536–540.
- 143 Hansen M. Constitution of Binary Alloys. / M. Hansen, K. Anderko.// McGraw-Hill. New York. – 1958.
- 144 Torigoe K. Preparation and characterization of colloidal silver–platinum alloys. / K. Torigoe, Y. Nakajima, K. Esumi. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – p. 8304–8309.
- 145 Boomi P. Synthesis and characterization of polyaniline/Ag–Pt nanocomposite for improved antibacterial activity. / P. Boomi, H.G. Prabu, J. Mathiyarasu. // *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* -2013. – V. 103. – p. 9–14.
- 146 Yu S. Synthesis and electrocatalytic performance of MWCNT-supported Ag@Pt core–shell nanoparticles for ORR. / S. Yu, Q. Lou, K. Han, Z. Wang, H. Zhu. // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2012. – V. 37. – p. 133659–13370.
- 147 Wojtysiak S. Silver–platinum core–shell nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy. / S. Wojtysiak, M.S. Walczynski, A. Kudelski. // *Vib. Spectrosc.* – 2011. – V.57. – p. 261–269.
- 148 Yang J. A bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine-based synthesis of hollow Pt nanospheres. / J Yang, J.Y. Lee, H.P. Too, S. Valiyaveetil. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V.110. – p. 125–129.

- 149 Lee C.L. Ag–Pt nanoplates: galvanic displacement preparation and their applications as electrocatalysts. / C.L. Lee, C.M. Tseng. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – p. 13342–13345.
- 150 Пахарев А.Ю. Pt@Ag/C электрокатализаторы с неоднородным распределением металлов в наночастицах. / А.Ю. Пахарев, Н.Ю. Табачкова, Гутерман В.Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2015. - Т. 17. №2. - с. 208 – 218.
- 151 Lin Rui. Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells./ Rui Lin, Chunhui Cao, Tiantian Zhao, Zhen Huang, Bing Li, Andrzej Wieckowski, Jianxin Ma. // *Journal of Power Sources.* – 2013. – V. 223. – p. 190-198.