

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

На правах рукописи

**Влияние метода синтеза и условий активации на состав, структуру и
электрохимическое поведение PtCu/C катализаторов для катода
топливного элемента с протонообменной мембраной**

Павлец Ангелина Сергеевна

1.4.6. Электрохимия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
д.х.н., профессор
Гутерман В.Е.

Ростов-на-Дону – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ	4
СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ТЕРМИНОВ	5
ВВЕДЕНИЕ	8
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	16
1.1 Водородо-воздушные топливные элементы с протонообменной мембраной	16
1.2 Катализаторы для катода ПОМТЭ	17
1.4. Проблемы применения биметаллических катализаторов в ПОМТЭ	20
1.5 PtCu/C электрокатализаторы с различной структурой наночастиц	22
1.6 Катализаторы PtM/C с de-alloyed структурой наночастиц	26
1.6.1 Химическая обработка биметаллических катализаторов	29
1.6.2 Электрохимическая обработка биметаллических катализаторов	34
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	42
2.1 Реактивы	42
2.2 Оборудование	43
2.3 Методики синтеза PtCu/C катализаторов	43
2.3.1 Получение PtCu/C на платиновых ядрах	43
2.3.2 Синтез PtCu/C со структурой наночастиц сплав	45
2.3.3 Кислотная обработка электрокатализаторов	45
2.4 Методы определения химического состава катализаторов	46
2.4.1 Гравиметрический анализ	46
2.4.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)	46
2.4.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	46
2.5 Методы изучения структурных характеристик материалов	46
2.5.1 Рентгеновская дифрактометрия (РФА)	46
2.5.2 Исследование структуры и состава катализаторов методами электронной микроскопии	48
2.6 Электрохимические методы исследования	48
2.6.1 Материалы и оборудование	48
2.6.2 Подготовка рабочего электрода	49

2.6.3 Электрохимическая активация катализаторов	49
2.6.4 Определение площади электрохимически активной поверхности методами циклической вольтамперометрии.....	50
2.6.5 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на ВДЭ.....	51
2.6.6 Оценка стабильности Pt-содержащих электрокатализаторов.....	52
3 РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ.....	54
3.1 Получение PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах	54
3.2 Изучение структурно-морфологических характеристик PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах	55
3.3 Изучение электрохимического поведения PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах.....	62
4 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ DE-ALLOYED PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ	70
4.1 Структурные характеристики полученных PtCu/C материалов.....	71
4.2 Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов.....	75
4.3 Применение электрохимического подхода к оценке влияния селективного растворения меди на характеристики PtCu/C катализаторов	79
5 ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DE-ALLOYED МАТЕРИАЛОВ	83
5.1 Структурные характеристики PtCu/C катализаторов с различным содержанием меди.....	83
5.2 Зависимость активности в РВК от исходного содержания меди в PtCu/C катализаторах.....	86
5.3 Морфология de-alloyed PtCu/C катализаторов со структурой наночастиц твердый раствор с различным исходным составом.....	92
5.4 Получение высокоактивного PtCu/C материала методом химической обработки. Особенности деградации	98
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	112
БЛАГОДАРНОСТИ	130

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ПОМТЭ – топливный элемент с протонообменной мембраной

МЭБ – мембранно-электродный блок

РВК – реакция восстановления кислорода

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица(ы)

ЭГ – этиленгликоль

ОКР – область когерентного рассеивания

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

СТЭМ – сканирующая трансмиссионная электронная микроскопия

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

$D(111)$ – средний размер кристаллитов, нм

λ – длина волны рентгеновского излучения

$FWHM$ – полная ширина пика на половине его высоты, рад

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

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

ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности платины, $m^2/g(Pt)$

v – скорость развертки потенциала, мВ/с

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

n – количество электронов, участвующих в единичном акте ЭХ реакции

I_k – кинетический ток, А

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

$I_{уд}$ – удельный ток в расчете на площадь поверхности платины, А/м²(Pt)

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ТЕРМИНОВ

1) **Агломерация наночастиц.** Под агломерацией НЧ понимается процесс их слипания на стадии синтеза или вследствие миграции по поверхности носителя в ходе процессов активации и/или испытания на стабильность катализатора, сопровождающийся образованием множества двойниковых частиц с идентифицируемыми границами отдельных наночастиц.

2) **Активация катализатора.** В данной работе рассматривается химическая и электрохимическая активация.

Под химической активацией понимается обработка катализатора кислотой, в результате которой происходит селективное растворение избытка легирующего компонента с поверхности наночастиц и отдельно расположенных на поверхности носителя атомов и/или оксидов легирующего компонента.

Под электрохимической активацией понимается циклирование потенциала (в данной работе потенциодинамическое) в кислом электролите, которое приводит к стандартизации поверхности наночастиц, удалению возможных загрязнений из пор носителя и с поверхности катализатора.

В результате обоих видов активации, применяемых к биметаллическим катализаторам, образуются наночастицы с de-alloyed структурой.

3) **Активность катализатора.** Под активностью катодных катализаторов для топливных элементов в рамках изучения их поведения в трехэлектродной ЭХ ячейке понимается кинетический ток, соответствующий реакции электровосстановления кислорода.

Масс-активность катализатора – сила тока, отнесенная к массе платины на электроде. Измеряется в А/г(Pt).

Удельная активность катализатора – сила тока, отнесенная к площади электрохимически активной поверхности катализатора. Измеряется в А/м²(Pt).

- 4) **Легирование** – смешение (сплавнение) Pt и другого металла в наночастице(ах). Успешность легирования заключается в формировании единой кристаллической решетки Pt и другого металла.
- 5) **Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП)** – площадь поверхности платины в катализаторе, доступная для протекания электрохимических реакций. Измеряется в $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$.
- 6) **Стабильность катализатора** – способность материала сохранять структуру его составных частей и функциональные характеристики в результате различных факторов воздействия (нагревание, активация, испытания на стабильность или стресс-тест). Стабильность электрохимических параметров катализатора (таких как активность и ЭХАП) определяется в процентах путем отношения конечных значений характеристик (после стресс-теста) к исходным.
- 7) **Стресс-тестирование.** В данной работе под стресс-тестированием понимается ускоренные испытания на стабильность, которые заключаются в многократном циклировании или импульсном наложении потенциала, что имитирует работу топливного элемента в том или ином режиме.
- 8) **Структура наночастиц.** Под структурой наночастиц понимается распределение компонентов внутри наночастицы для мультиметаллических наночастиц. Например, структура наночастиц сплав (твердый раствор: упорядоченная и неупорядоченная структуры), оболочка-ядро (двухслойная структура, в которой оболочка и ядро представлены разными металлами M_1 и M_2), луковица (многослойная структура, в которой слои могут быть представлены разными металлами M_1 и M_2 , а также разными соотношениями M_1 и M_2 внутри этих слоев).
- 9) **Структура катализатора** (также микроструктура, морфология). Под структурой катализатора понимается размерное и пространственное распределение наночастиц по поверхности и в порах носителя.

- 10) **Структура носителя.** Под структурой носителя понимается форма микро- и наночастиц носителя, и его пористость (количество, размерное и пространственное распределение пор).
- 11) **De-alloyed структура наночастиц** подразумевает такую структуру, которая сформировалась в результате селективного растворения легирующего компонента. Термин de-alloying обратен по смыслу процессу, известному в английском языке под термином alloying, т. е. легирование или сплавление. Использование англоязычных терминов de-alloying и de-alloyed в данной работе обусловлено их краткостью и отсутствием удобных, и близких по смыслу вариантов в русском языке.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются движущей силой развития водородной энергетики. Они находят коммерческое применение при производстве легкового и грузового автотранспорта, беспилотных летательных аппаратов, автономных источников электроэнергии, портативных зарядных устройств. Неотъемлемой частью, необходимой для работы водородо-воздушных ПОМТЭ является электрокатализатор, ускоряющий протекание токогенерирующих реакций (электровосстановление кислорода (РВК), электроокисление водорода). На сегодняшний день во всех коммерчески производимых ПОМТЭ в качестве катализаторов используются композиты на основе Pt-содержащих наночастиц (НЧ) и углеродного носителя, характеризующиеся высокой площадью электрохимически активной поверхностью (ЭХАП). Снижение содержания драгоценного металла с одновременным повышением каталитической активности и устойчивости таких материалов к деградации – актуальные задачи, решение которых необходимо для повышения удельных характеристик ПОМТЭ, продления срока их службы, снижения стоимости вырабатываемой электроэнергии, экономии дорогостоящей платины. Все эти цели могут быть достигнуты путем перехода от однокомпонентных платиновых электрокатализаторов к биметаллическим материалам на ее основе и разработке нового поколения композитных электрокатализаторов, что наиболее важно для катода ПОМТЭ. Актуальность работы заключается как в прикладном применении новых полученных материалов, так и в фундаментальном аспекте развития нанотехнологий, расширения знаний о механизмах электрокатализа, развития представлений о закономерностях эволюции многокомпонентных металлических НЧ в условиях функционирования электрокатализаторов, о связи структуры реорганизованных НЧ с их исходным составом и структурой, а также с условиями их обработки.

Степень разработанности темы исследования

Композитные материалы на основе углерода и наночастиц Pt или PtM (где М – другой металл), являются единственным применяемым типом электрокатализаторов в реальных ПОМТЭ. Электрокатализаторы для катода ПОМТЭ должны характеризоваться следующими параметрами: высокая активность в РВК, высокая ЭХАП и стабильность/долговечность/устойчивость к деградации в условиях работы устройства.

По данным департамента энергетики США (US DOE) для коммерческого использования ПОМТЭ к 2025 году необходимо снизить загрузку платины на электродах до 0.1 мг(Pt)/см^2 . При этом катализатор должен проявлять масс-активность в РВК не менее 440 А/г(Pt) , а деградация в ходе длительных испытаний не должна превышать 40%. При использовании существующих коммерческих Pt/C катализаторов эти показатели невозможно достигнуть, в то время как для биметаллических PtM/C материалов в рамках лабораторных исследований это реально.

В литературе достаточно широко описаны методы синтеза НЧ с различной структурой и формой; подробно представлены результаты исследований их электрохимического (ЭХ) поведения. Описанные методы получения PtM/C материалов со сложной структурой НЧ (нанокаркасы, нанопроволки, многогранники, пустотные НЧ) зачастую многостадийны, сложны для воспроизведения, требуют специализированного оборудования, применения дорогих прекурсоров и сложно удаляемых стабилизаторов, и обеспечивают получение продукта в микроколичествах. Такие способы получения на сегодняшний день не поддаются масштабированию и сложно применимы для технологического процесса получения биметаллических катализаторов. Характеристики таких материалов в лабораторной ячейке и в прототипах ПОМТЭ – мембранно-электродных блоках (МЭБ) существенно отличаются.

В работах Р. Strasser и других исследователей установлено, что особенностью всех биметаллических PtM наночастиц является изменение их состава и структуры, связанное с превалирующим растворением менее благородного компонента в процессе функционирования катализатора в кислой среде. В результате все виды биметаллических НЧ превращаются в так называемые de-alloyed структуры, в которых поверхность НЧ обогащена платиной, а оставшиеся атомы легирующего компонента концентрируются внутри НЧ. В связи с этим необходимой стадией, предшествующей изучению ЭХ поведения любых электрокатализаторов для катода ПОМТЭ, является активация, заключающаяся в циклировании потенциала в том или ином диапазоне и приводящая, к стандартизации поверхности материала.

При описании ЭХ поведения PtM/C многие авторы оперируют данными об исходном составе/структуре электрокатализаторов в состоянии «как получено», в то время как функциональные характеристики материала напрямую зависят от объемного и поверхностного состава/структуры de-alloyed НЧ, сформировавшихся в условиях протекания токообразующей реакции.

Поэтому для создания высокоэффективных электрокатализаторов для ПОМТЭ ведутся исследования в нескольких направлениях: 1) разработка новых и оптимизация перспективных методов получения биметаллических электрокатализаторов; 2) изучение характеристик электрокатализаторов в состояниях «как получено» и после их функционирования, что необходимо для поиска путей повышения активности и стабильности этих материалов.

Целью работы являлась разработка нового способа получения высокоэффективных PtCu/C материалов, поиск оптимальных состава, структуры наночастиц и метода активации катализаторов, позволяющих получить катализаторы, превышающие коммерческие Pt/C аналоги по стабильности и активности в реакции электровосстановления кислорода.

Для достижения поставленной цели решался ряд **задач**:

- 1) Синтезировать ряд $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ электрокатализаторов со структурой наночастиц типа луковица на основе Pt-ядер с различной массовой долей Pt в ядре;
- 2) Установить оптимальное содержание платины в ядре «луковичных» НЧ путем изучения структурно-морфологических и электрохимических характеристик полученных $\text{Pt}(\text{Cu})/\text{C}$ материалов;
- 3) Изучить особенности селективного растворения меди в процессе активации PtCu/C электрокатализаторов в зависимости от диапазона потенциалов циклирования, задаваемого на стадии активации;
- 4) Установить влияние исходной структуры биметаллических наночастиц на характеристики de-alloyed PtCu/C электрокатализаторов со структурой наночастиц типа луковица и твердый раствор;
- 5) Получить и исследовать ряд PtCu/C материалов с различным составом наночастиц твердого раствора, установить зависимость активности de-alloyed электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода от исходного состава наночастиц.

Научная новизна диссертационного исследования включает несколько решений.

Во-первых, она заключается в разработке эффективной технологии получения PtCu/C электрокатализаторов. Новый метод синтеза основан на формировании биметаллических НЧ с луковичной структурой, состоящих из Pt-ядер, покрытых твердым раствором Pt-Cu и оболочкой из Pt. Такая структура НЧ обуславливает высокую стабильность и активность электрокатализаторов в РВК за счет равномерности распределения НЧ по размеру и по поверхности, а также за счет промотирующего эффекта лиганда (меди). Кислотная обработка таких материалов приводит к снижению содержания меди без существенной потери эффекта легирования, что выражается в сохранении у de-alloyed электрокатализаторов высокой активности в РВК в сочетании со стабильностью состава.

Во-вторых, разработана новая методика ЭХ испытаний, связанная с изменением предела анодного потенциала при потенциодинамическом циклировании, которая позволяет быстро оценить относительную стабильность биметаллических электрокатализаторов. Показано, что электрохимическую активацию и стресс-тестирование биметаллических PtCu/C электрокатализаторов, в отличие от Pt/C, оптимально проводить при значении верхнего предела потенциала 1.0–1.05 В, достаточного для стабилизации структуры наночастиц.

Наконец, установлено оптимальное соотношение Pt : Cu в электрокатализаторах-предшественниках со структурой наночастиц типа твердый раствор, позволяющее получать после кислотной обработки высокоактивные de-alloyed PtCu/C электрокатализаторы.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии представлений о способах формирования биметаллических наночастиц в ходе жидкофазного синтеза, о кинетике гетерогенного электрокатализа на биметаллических наночастицах, а также об изменениях состава и структурно-морфологических характеристик электрокатализаторов в ходе их функционирования, и влиянии этих изменений на ЭХ поведение.

Практическая значимость результатов работы

Получены биметаллические PtCu/C электрокатализаторы, которые после обработки (активации) обладают более высокими стабильностью и активностью в РВК по сравнению с ранее синтезированными PtCu/C и коммерческими Pt/C электрокатализаторами мирового уровня. Разработана методика синтеза de-alloyed PtCu/C материалов, состав которых устойчив к селективному растворению меди, не имеющая физико-химических проблем для масштабированного производства. Показано, что эксплуатация PtCu/C электрокатализаторов при потенциалах ниже 1.0 В позволяет существенно продлить ресурс их эффективной работы.

Методология и методы исследования

Работа базируется на известных экспериментальных подходах к оценке структурно-морфологических и ЭХ характеристик катодных электрокатализаторов для ПОМТЭ. Состав и структуру электрокатализаторов изучали методами гравиметрии, рентгенофлуоресцентного анализа, рентгеновской дифрактометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией. Каталитическую активность и стабильность электрокатализаторов оценивали методами вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде с тонкой пленкой электрокатализатора.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Использование нанесенных на углерод ультрамалых наночастиц платины в качестве зародышей (ядер) при синтезе Pt(Cu)/C электрокатализаторов позволяет повысить их электрохимические характеристики в реакции электровосстановления кислорода за счет многослойной (луковичной) структуры биметаллических наночастиц.
- 2) Независимо от исходной структуры биметаллических НЧ значение верхнего предела потенциала на стадии активации (Pt(Cu)/C) электрокатализаторов в режиме потенциодинамического циклирования оказывает существенное влияние на величину их масс-активности в реакции электровосстановления кислорода. Для стабилизации структуры и сохранения высокой активности биметаллических PtCu/C катализаторов достаточным является значение верхнего потенциала активации 1.0–1.05 В.
- 3) Увеличение содержания меди в составе исходных PtCu/C материалов (то есть в состоянии «как получено») приводит к повышению активности в РВК образующихся из них de-alloyed электрокатализаторов, несмотря на отсутствие зависимости состава de-alloyed электрокатализаторов от

исходного. В исследованном ряду составов оптимальным исходным соотношением металлов является $Pt : Cu = 1 : 2$.

Личный вклад соискателя в работу заключается в разработке новых подходов к синтезу биметаллических de-alloyed электрокатализаторов, изучении их структурно-морфологических и ЭХ характеристик. Получены ряды PtCu/C электрокатализаторов, проанализированы такие параметры, как: состав, структура и форма НЧ, особенности морфологии поверхности, размерного и пространственного распределения НЧ. Определены ЭХАП, активность в РВК и стабильность электрокатализаторов. Автором совместно с руководителем определена цель и сформулированы задачи работы, выбраны методология и методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность исследования обусловлена использованием комплекса физических и физико-химических методов анализа, а также современного сертифицированного оборудования. Результаты, полученные в работе, не противоречат известным из литературы экспериментальным данным и выводам.

Основное содержание работы изложено в 8 опубликованных в соавторстве статьях, индексируемых б/д Scopus и Web of Science, входящих в категорию журналов K1 согласно классификации ВАК. Основные положения диссертации были представлены на 10 конференциях международного и всероссийского уровня.

Материалы диссертации доложены на Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020); IX Всероссийской конференции с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2021» (Воронеж, 2021); 56-й и 57-й Международных конференциях «Ion transport in

organic and inorganic membranes» (Сочи, 2021, 2023); Девятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2022); Первом и Втором Всероссийских семинарах «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (Эльбрус, 2022, 2023); Третьей школе молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2023); Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сириус, 2023); Школе-конференции Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики» (Шерегеш, 2023).

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (грант №20-08-00637), Российского научного фонда (грант №23-79-00058, №20-79-10211, №21-79-00258), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (договор № 16304ГУ/2021), Минобрнауки (Проектная часть госзадания РФ №13.3005.2017/ПЧ, Базовая часть госзадания РФ №FENW-2023-0016, Базовая часть госзадания РФ № 0852-2020-0019), Южного федерального университета (Грантовая поддержка аспирантов «Аспирант-научный руководитель» при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета "Приоритет 2030", Внутренний грант для развития студенческих научных объединений Южного федерального университета 2022 и 2023).

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 130 страницах, состоит из введения, 5 глав, заключения, содержит 48 рисунков, 9 таблиц и список цитируемой литературы (167 наименований).

1.1 Водородо-воздушные топливные элементы с протонообменной мембраной

Водородо-воздушные ПОМТЭ – это химические источники тока, которые преобразуют энергию топлива (водорода и кислорода воздуха) в электричество. ПОМТЭ являются неотъемлемой частью бурно развивающейся водородной энергетики [1,2]. Такие устройства экологически безопасны, поскольку побочным продуктом их работы является дистиллированная вода [3].

На рисунке 1.1 представлена схема мембранно-электродного блока (МЭБ) водородо-воздушного ПОМТЭ. Мембранно-электродный блок состоит из катодного и анодного пространства, которые разделены протонпроводящей мембраной. Электроды в свою очередь состоят из газодиффузионных слоев (чаще всего углеродная бумага) и каталитического слоя, который представляет из себя электрокатализатор смешанный с иономером (рисунок 1.1). В качестве катализаторов для электродов ПОМТЭ чаще всего используется платина, нанесенная на углеродный носитель в виде наночастиц [1,4–6].

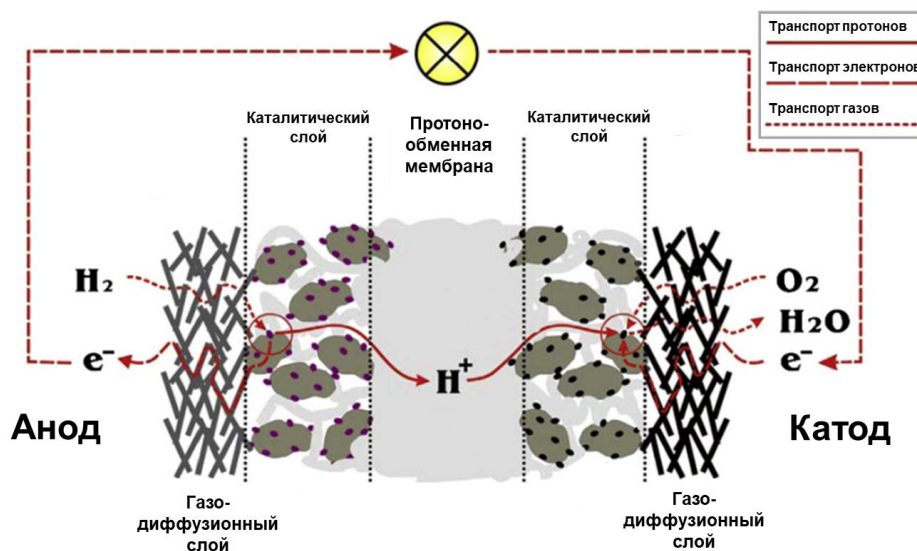
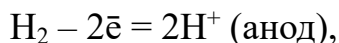
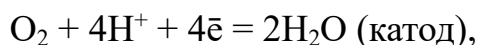


Рисунок 1.1 – Схематическое строение МЭБ ПОМТЭ [7]

Каталитические реакции электроокисления водорода:



и электровосстановления кислорода:



являются токообразующими реакциями в ПОМТЭ [8]. Кинетика РВК является затрудненной, механизм реакции многостадийный, может протекать через образование перекиси водорода (рисунок 1.2) [8].

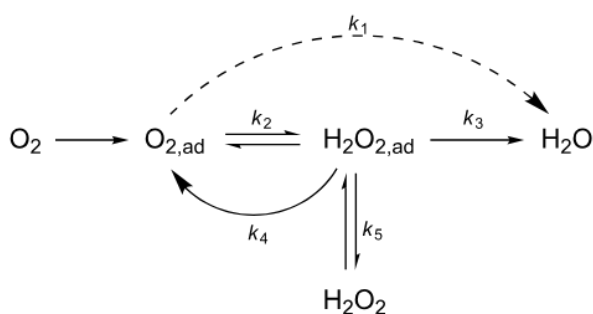


Рисунок 1.2 – Механизм РВК [9]

Для повышения эффективности этой реакции в ПОМТЭ применяются нанодисперсные платиносодержащие электрокатализаторы [1,4,5]. В связи с этим существенная часть научных работ в области ПОМТЭ направлена на повышение функциональных характеристик катодных материалов и снижение их стоимости.

1.2 Катализаторы для катода ПОМТЭ

К электрокатализаторам для катода ПОМТЭ предъявляется ряд требований:

- высокая ЭХАП;
- высокая активность в РВК;
- высокая устойчивость к деградации или стабильность;
- умеренная стоимость [10–13].

Композитные Pt-содержащие материалы на основе электропроводящего носителя с высокой площадью поверхности являются превосходными катализаторами для ПОМТЭ [10–12]. Функциональные характеристики таких

материалов зависят от размера, формы и состава наночастиц, а также от типа носителя и характера распределения НЧ по его поверхности [6,14].

Для того, чтобы использование платиносодержащих катализаторов было выгодным для практического применения в ПОМТЭ, согласно данным департамента энергетики США к 2025 году необходимо снизить загрузку платины на катоде до 0.1 мг(Pt)/см^2 и повысить масс-активность до 440 А/г(Pt) [15]. В связи с этим совершается переход к би- и триметаллическим электрокатализаторам. По данным теоретических расчетов, приведенных в работе [16], материалы на основе PtM (где М – переходной металл) характеризуются повышенной каталитической активностью по сравнению с чистой платиной (рисунок 1.3). Это обусловлено рядом эффектов:

- Деформационный эффект: добавление второго металла приводит к изменению постоянной кристаллической решетки, что влечет за собой изменение межатомного расстояния и меняет геометрическую конфигурацию металлических частиц катализатора [17,18]:
- Электронный эффект (эффект лиганда): добавление второго металла изменяет электронную конфигурацию платины путем изменения электронного окружения её атомов на поверхности металла или путем стимулирования переноса электронов между двумя металлами [19,20].

Добавление менее благородного компонента позволяет повысить стабильность катализатора за счет снижения контакта носитель - платина, катализирующая окисление углерода [21,22].

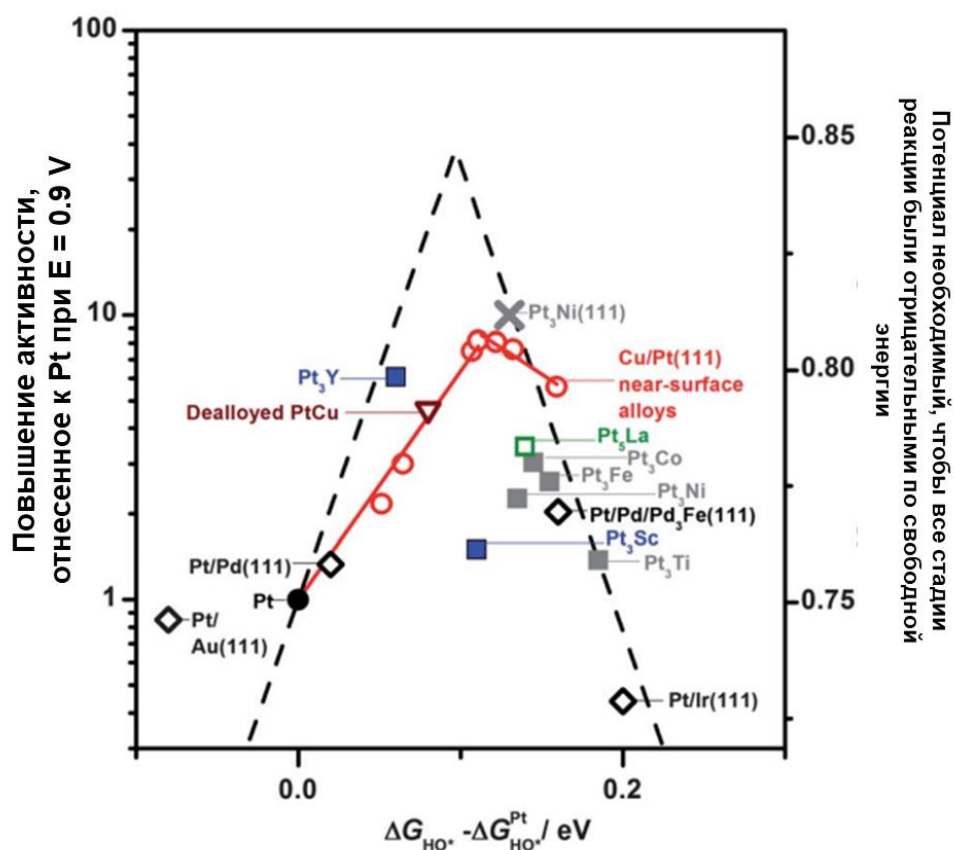


Рисунок 1.3 – Вулканообразная зависимость активности платинометаллических катализаторов в РВК от энергии связи гидроксила со сплавом [16]

По данным работы Vanham и соавт. [23] на сегодняшний день реально используемыми в устройствах с ПОМТЭ являются чисто-платиновые катализаторы и в небольшом количестве - биметаллические материалы со структурой сплава (рисунок 1.4). В то время как катализаторы, не содержащие драгоценного металла или имеющие НЧ с особой формой находятся на стадии лабораторных разработок и являются менее перспективными материалами с коммерческой точки зрения (рисунок 1.4).

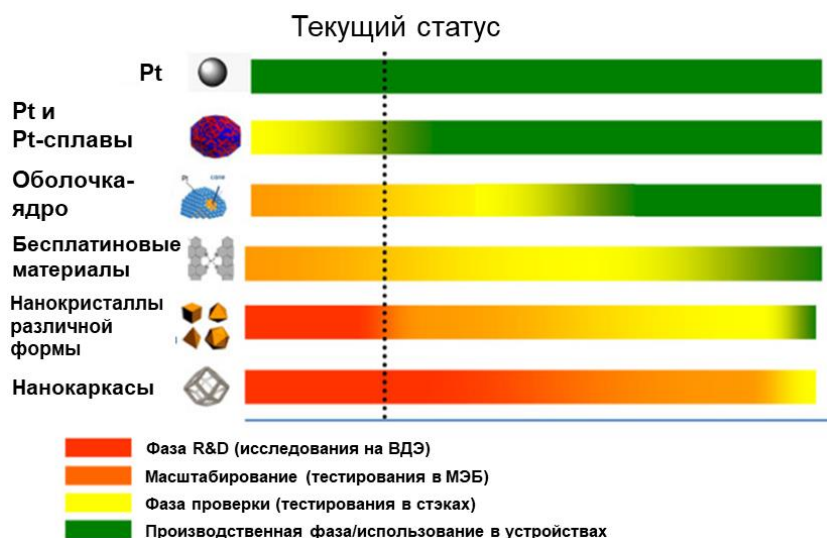


Рисунок 1.4 – Диаграмма степени разработанности различного вида катализаторов для ПОМТЭ [23]

В работе Hodorik и соавт. [24] представлено систематическое исследование биметаллических коммерческих катализаторов PtM/C (где M = Cu, Co, Ni, Fe) со структурой наночастиц типа сплав. Масс-активность катализаторов в РВК уменьшается в ряду: PtNi/C > PtCu/C > PtFe/C > PtCo/C. Однако после длительных испытаний на стабильность наиболее активным катализатором является PtCu/C материал. Так же PtCu/C катализатор характеризуется наименьшим изменением содержания легирующего компонента, что вероятно позволяет сохранить ему высокую активность после стресс-тестирования.

1.4. Проблемы применения биметаллических катализаторов в ПОМТЭ

Несмотря на очевидные преимущества биметаллических материалов на основе платины, существует ряд проблем, связанных с их использованием. Селективное растворение легирующего компонента в условиях работы топливного элемента, приводит к:

- необратимому отравлению протон-проводящего иономера и мембраны катионами d-металла [25–28];

- изменению структуры НЧ, приводящее к уменьшению числа активных граней [29];
- снижению содержания легирующего компонента в НЧ и, как следствие, к снижению эффекта лиганда [30].

Также к проблемам можно отнести сложность получения биметаллических наносистем. Известно, что сочетание малого размера НЧ, равномерности их распределения по размеру и по поверхности носителя обеспечивают высокую каталитическую активность в РВК при сохранении удовлетворительной стабильности материала [9]. На рисунке 1.5 а представлено ПЭМ-изображение Pt/C электрокатализатора, который характеризуется оптимальной морфологией поверхности [14]. На рисунке 1.5 б напротив, представлен катализатор с «плохой» морфологией. Большое количество агломератов, крупные наночастицы приводят к низкой ЭХАП, к повышенной склонности к агломерации НЧ и, как следствие, к быстрой деградации катализатора.

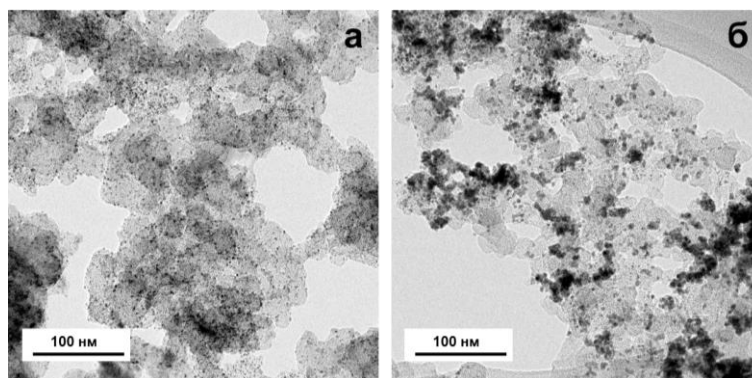


Рисунок 1.5 – Изображения ПЭМ Pt/C электрокатализатора на основе равномерно (а) и неравномерно (б) распределенных НЧ [14]

Без использования дополнительных стабилизаторов и поверхностно-активных агентов трудно синтезировать «равномерные» биметаллические катализаторы, подобные изображенным на Рисунке 1.5 а. Усложнение способов получения биметаллических катализаторов неизбежно отразится на их стоимости.

В связи с вышеизложенным исследования в области биметаллических систем направлены на:

- разработка новых и усовершенствование существующих методов синтеза; их масштабирование;
- изучение взаимосвязи между составом, структурой и функциональными характеристиками катализаторов;
- изучение структурно-морфологических параметров материалов в процессе их функционирования, в т. ч. *operando* и *in-situ*.

Для исследования биметаллических катализаторов в качестве модельных систем хорошо подходят PtCu/C материалы. Во-первых, медь легче восстанавливается по сравнению с никелем и кобальтом, что расширяет возможности синтеза [31]. Во-вторых, платиномедные катализаторы практически не уступают по удельной активности в РВК платинокобальтовым и платиноникелевым.

1.5 PtCu/C электрокатализаторы с различной структурой наночастиц

PtCu/C наносистемы зарекомендовали себя как высокоактивные электрокатализаторы для РВК [18,32–36]. В литературных источниках описаны различные структурные типы Pt-Cu наночастиц: сплав (твердый раствор, интерметаллид) [33], оболочка-ядро с медным ядром [18,32,37] или ядром из PtCu сплава [38] (рисунок 1.6).

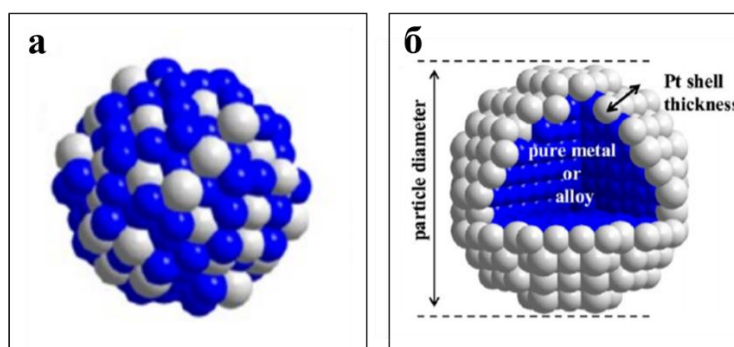


Рисунок 1.6 – Схематичное изображение наночастиц со структурой типа сплав (а) и оболочка-ядро (б) [39]

Структура и форма наночастиц, а также состав, размер и распределение по поверхности носителя определяют поведение электрокатализатора в токообразующей реакции. В работе [40], авторы описывают ЭХ поведение катализатора с октаэдрическими НЧ Pt-Cu сплава размером около 10 нм, которые превышают по масс-активности коммерческий катализатор почти в 9 раз (рисунок 1.7а). Однако получить такие частицы можно лишь с использованием дорогостоящих прекурсоров ацетилацетонатов $\text{Pt}(\text{acac})_2$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$. G. Chen и соавт. сообщают об успешном получении октаэдрических и полых октаэдрических структур, обогащенных медью с различными составами, которые так же более эффективны в РВК по сравнению с Pt/C электрокатализаторами (рисунок 1.7б) [35]. В [36] авторы показывают, что в РВК октаэдрические НЧ PtCu более предпочтительны, чем сферические НЧ.

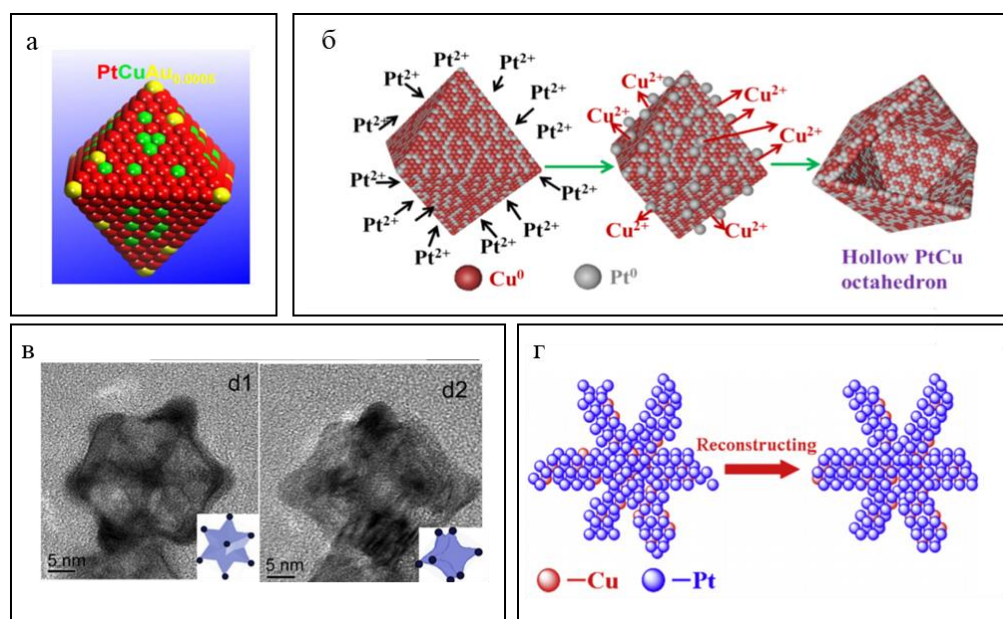


Рисунок 1.7 – Схематичное изображение НЧ с различной структурой: (а) октаэдр [40]; (б) полый октаэдр [35]; (в) ПЭМ-изображения PtCu/C с виртуальным изображением НЧ с особой дендритной структурой [41]; (г) «одуванчик» [42]

Для структур типа «сплав» возможно получение систем с дендритной формой наночастиц [43–45], дендритов с особой вогнутой структурой

(рисунок 1.7в) [41] и даже более сложной формой дендритов – «одуванчик» (рисунок 1.7г) [42]. К сожалению, стабильность подобных форм НЧ в процессе работы ТЭ вызывает большие сомнения.

Способы получения PtCu НЧ со структурой твердого раствора чаще всего основаны на со-восстановлении d-металла и платины из растворов их прекурсоров [14,36,40,42,45,46]. Несмотря на простоту получения таких систем, их применение в реальных ПОМТЭ ограничено. Существенным недостатком является селективное растворение легирующего компонента из НЧ, приводящее к отравлению протон-проводящего иономера [25,26,46] и ухудшению функциональных характеристик катализатора за счет разрушения НЧ [22].

Большая часть публикаций в этой области посвящена изучению НЧ со структурой оболочка-ядро [18,32,47]. За счет промотирующего влияния ядра из менее благородного металла Pt-оболочка проявляет повышенные электрохимические характеристики в токообразующих реакциях по сравнению с чисто платиновыми катализаторами. Преимущественное расположение атомов платины на поверхности наночастиц позволяет не только повысить эффективность электрокатализатора, но и уменьшить содержание в нем дорогостоящего металла. Преимуществом такого типа НЧ так же является способность предотвращать растворение неблагородного металла благодаря защитным свойствам термодинамически более стабильной Pt-оболочки.

В отличие от сплавов, структура оболочка-ядро включает большое разнообразие структурных и композиционных параметров (толщина Pt-оболочки, состав ядра, размер и форма частиц). В литературе описан ряд подходов к формированию PtCu НЧ со структурой оболочка-ядро: 1) последовательное химическое восстановление Pt на предварительно сформированном ядре [48]; 2) метод гальванического замещения d-металла благородным металлом [38,49]; 3) термическая обработка Pt-Cu сплава [37,50].

При использовании первого метода синтеза зачастую возникает ряд проблем: формируются крупные медные ядра (размеры могут достигать 40-80 нм), которые подвержены оксидированию [37] и, как правило, образуется толстая Pt-оболочка [48,50]. А. Alekseenko и соавт. [51] предложили многостадийный метод синтеза для более постепенного перехода от кристаллической решетки меди к платине. Полученные таким методом материалы проявляют большую активность в РВК и стабильность по результатам ускоренных испытаний на деградацию по сравнению с коммерческим электрокатализатором. Второй метод позволяет формировать практически монослойную оболочку с очень высокими внутренними напряжениями, позитивно влияющими на активность. Так, например, Z.D. Wei и соавт. показали, что формирование Pt-оболочки на октаэдрических Cu-наночастицах методом гальванического замещения позволяет получать электрокатализаторы с повышенной по сравнению с коммерческим Pt/C (Johnson Matthey) активностью в РВК при уменьшении загрузки платины на электрод почти в 3 раза [49]. Известно, что термическая обработка позволяет получать стабильные катализаторы, однако зачастую это приводит к укрупнению частиц и снижению ЭХАП [44,52,53].

Атомное соотношение компонентов в наночастице также влияет на свойства катализатора. Известно, что НЧ с составом PtCu_3 могут образовывать упорядоченную структуру сплава – интерметаллид [33]. Авторы [54] в своем исследовании показывают, как увеличивается размер кристаллитов в ряду $\text{PtCu} > \text{Pt}_3\text{Cu} > \text{PtCu}_3$, однако ЭХАП и масс-активность увеличивается в ряду $\text{PtCu}_3 > \text{PtCu} > \text{Pt}_3\text{Cu}$. М. Oezaslan и Р. Strasser также продемонстрировали более высокую площадь поверхности и активность в РВК для системы PtCu_3 по сравнению с аналогичной системой PtCo_3 [55]. В работе [34] приводятся результаты исследования устойчивости к деградации материала PtCu_3/C , который оказался более стабилен по сравнению с PtCu_1/C . Однако, катализаторы состава близкого к $\text{Pt}:\text{Cu} = 1:1$, проявляют большую

устойчивость к отравлению монооксидом углерода [35]. В то же время очевидно, что повышение относительного содержания меди в PtCu наночастицах должно облегчать процессы ее селективного растворения.

Несмотря на стабильность материалов типа оболочка-ядро, они также склонны к селективному растворению в ходе стандартизации поверхности и функционирования катализатора [41,51,56], и, фактически, к моменту изучения кинетики реакции восстановления кислорода состав и структура наночастиц отличаются от начальных. В литературе такое явление обозначается термином «de-alloying», а полученная в результате структура НЧ – «de-alloyed». Поэтому для биметаллических катализаторов применяется дополнительная постобработка, которая может стабилизировать состав, предотвращая дальнейшее растворение легирующего компонента, а в некоторых случаях даже улучшить электрохимические характеристики материалов.

1.6 Катализаторы PtM/C с de-alloyed структурой наночастиц

Избирательное растворение атомов легирующего компонента, в первую очередь из поверхностных слоев биметаллических НЧ, приводит к существенному изменению состава PtM/C катализаторов [24,27,30,57]. При проведении ЭХ измерений трехэлектродной ячейке в присутствии значительного количества жидкого электролита концентрация катионов d-металла в растворе невелика и не должна существенно влиять на поведение электрода. Тем не менее, в работах Hodnik и соавт. отмечается пагубное влияние катионов растворенного металла на электрохимические характеристики PtM/C катализаторов, в связи с чем авторы рекомендуют замену электролита перед измерением ЭХАП и активности в РВК [58,59].

При работе катализатора в мембранно-электродном блоке переход легирующих катионов в электролит может привести к замещению протонов в сульфогруппах протонпроводящего полимера на катионы металла [27,28,57,60]. Отравление полимера, происходящее в каталитическом слое,

затрудняет транспорт протонов и уменьшает проводимость полимера [28,57]. Поэтому, как это обсуждалось ранее, к биметаллическим катализаторам могут применяться те или иные виды предобработки. Например, термическая обработка или обработка, связанная с селективным растворением «излишка» легирующего компонента, которая подразделяется на химическую и электрохимическую. На рисунке 1.8 представлены условия, которые могут варьироваться в ходе обработки. Каждый из этих подходов позволяет варьировать условия обработки, тем самым влияя на структурные и морфологические характеристики получаемых материалов [57].



Рисунок 1.8 – Схематическое изображение типов обработки биметаллических катализаторов. Указаны параметры, которые можно изменять в процессе обработки

В данной работе на примере биметаллических катализаторов с различной структурой НЧ и составом (рисунок 1.9) будут рассмотрены явления, связанные с селективным растворением легирующего компонента. В ряде исследований, в том числе и нашего коллектива, отмечалось, что создание катализаторов, содержащих биметаллические НЧ с определенной идеализированной структурой, является очень сложной задачей (рисунок 1.9 б, г) [24,27,61].

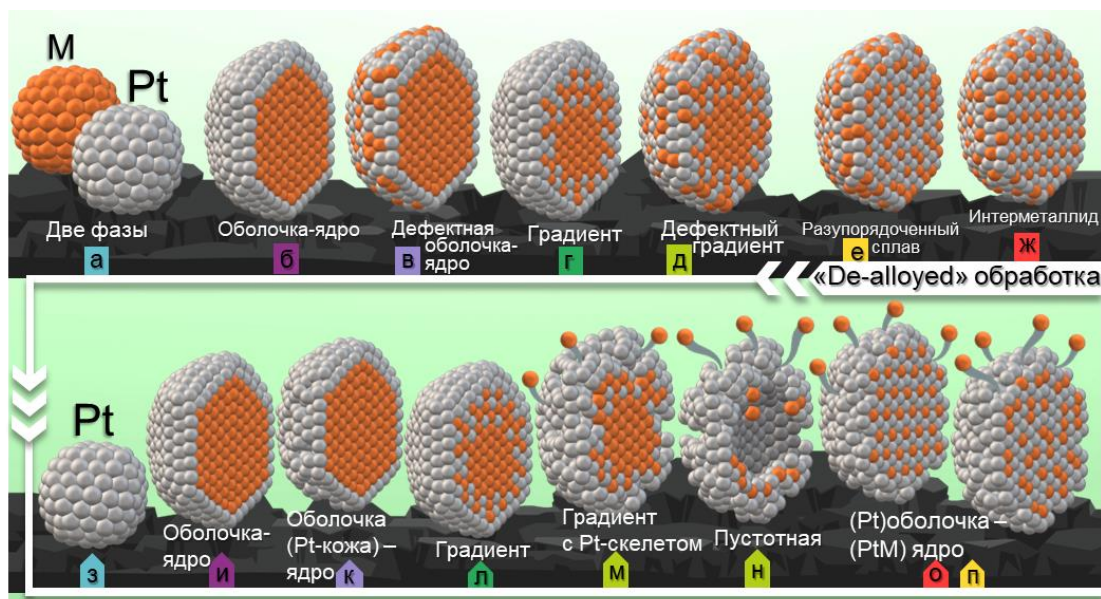


Рисунок 1.9 –Влияние de-alloyed обработки на биметаллические НЧ с различной структурой. Атомы платины отмечены серым цветом; атомы легирующего компонента (М, где М=Cu, Co, Ni, Fe и т.д) отмечены оранжевым цветом. В верхнем ряду представлены примеры структур биметаллических НЧ в состоянии «как получено». В нижнем ряду представлены структуры биметаллических НЧ после селективного растворения легирующего компонента. Показан процесс растворения атомов легирующего компонента. Цвет фона букв соответствует одной и той же структуре до и после обработки [57]

При синтезе биметаллических катализаторов получаемые НЧ чаще всего характеризуются не только разным размером, но и разным составом. Биметаллические частицы различной структуры (твердый раствор, оболочка-ядро, градиент), полученные методами жидкофазного синтеза, характеризуются наличием атомов легирующего компонента на поверхности. При кислотной или ЭХ обработке таких биметаллических материалов НЧ преобразуются во вторичные структуры с преобладающей сегрегацией атомов платины в поверхностном слое и образованием так называемой Pt-кожи – монослоем (или несколькими монослоями) платины [62] (рисунок 1.9 к). К сожалению, Pt-оболочка зачастую не обеспечивает полной защиты

компонента, составляющего ядро, от растворения в электролите. В результате может происходить почти полное вымывание легирующего компонента и образование пустотных НЧ (рисунок 1.9 н).

При синтезе биметаллических катализаторов получаемые НЧ чаще всего характеризуются не только разным размером, но и разным составом. Биметаллические частицы различной структуры (твердый раствор, оболочка-ядро, градиент), полученные методами жидкофазного синтеза, характеризуются наличием атомов легирующего компонента на поверхности. При кислотной или ЭХ обработке таких биметаллических материалов НЧ преобразуются во вторичные структуры с преобладающей сегрегацией атомов платины в поверхностном слое и образованием так называемой Pt-кожи – монослоем (или несколькими монослоями) платины [62] (рисунок 1.9 к). К сожалению, Pt-оболочка зачастую не обеспечивает полной защиты компонента, составляющего ядро, от растворения в электролите. В результате может происходить почти полное вымывание легирующего компонента и образование пустотных НЧ (рисунок 1.9 н).

1.6.1 Химическая обработка биметаллических катализаторов

Обработка биметаллических катализаторов путем выдержки в кислотах является перспективным и легко масштабируемым способом получения de-alloyed материалов [57]. Кислотной обработке подвергают как материалы, полученные путем химического восстановления в жидкой фазе, так и катализаторы, полученные после предварительного отжига с довосстановлением, позволяющим обеспечить полное сплавление компонентов [21,57,63,64]. При таком виде обработки [57] можно варьировать состав [65] и концентрацию кислоты [65–67], а также время обработки [68] и атмосферу [69,70]. В качестве кислот для обработки используют разбавленные растворы H_2SO_4 [63,64,71] HNO_3 [21,37,65,72], HClO_4 [65,73], HCl [66], CH_3COOH [69,74]. Концентрированные кислоты используются крайне редко

[75]. Продолжительность кислотной обработки, согласно литературным данным, варьируется в широких пределах – от 1 минуты [75] до 2 дней [21]. Зачастую применяется обработка в течение 1–3 часов при комнатной температуре [37,63,66,69]. Для равномерного протекания процесса селективного растворения легирующего компонента иногда дополнительно применяется ультразвуковая обработка [37,75].

В процессе химической обработки средний размер биметаллических частиц может уменьшаться как незначительно (3%), так и существенно (70%) [21,63,67,70,75]. В работе [70] авторы исследовали составы НЧ разного размера в одном материале. В ходе исследования Gan и соавт. подтвердили, что состав исходных и обработанных кислотой НЧ существенно различался только для крупных НЧ размером более 13 нм [57,70]. Было доказано влияние атмосферы на формирование пористых НЧ. При обработке в атмосфере воздуха кислород связывается с атомами платины, тем самым замедляя ее диффузию [57,70]. Таким образом, поры остаются открытыми, что благоприятно влияет на растворение легирующего компонента [57,70]. Для крупных частиц было показано, что обработка в воздушной атмосфере приводит к утолщению платиновой оболочки, тогда как в бескислородной атмосфере этот эффект отсутствует [57,70]. В статье делается вывод о необходимости получения материалов на основе НЧ малых размеров (менее 10 нм). В этом случае НЧ будут более однородными (равномерными) по составу, сохраняют больше легирующего компонента (в ядре) и будут более стабильными [70].

В работе [37] авторы получили сплав Pt_3Cu методом полиольного микроволнового синтеза посредством совместного восстановления прекурсоров на углеродном носителе. Для формирования структуры НЧ оболочка-ядро полученный катализатор обрабатывали азотной кислотой [37,57]. Авторы демонстрируют определение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии состава поверхности НЧ, который

отличается от объемного состава, определенного методом масс-спектро스코пии с индуктивно-связанной плазмой и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, что подтверждает формирование структуры оболочка-ядро [37,57]. В этом исследовании de-alloyed катализатор демонстрирует масс-активность в РВК в 1.8 и 3.3 раза выше, чем сравнению с материалом-предшественником и коммерческим образцом Pt/C (HiSPEC 4000, Johnson Matthey), соответственно [37,57].

В работах [71,76] авторы синтезировали катализаторы PtNi/C и PtCo/C с НЧ с поллой структурой. Отмечено, что содержание легирующего компонента после кислотной обработки варьируется от 2 до 8 ат.%, несмотря на высокое содержание d-металла в катализаторе в исходном состоянии.

Полые НЧ PtNi со структурой оболочка-ядро были получены обработкой в 0.01 М HCl [66]. Отмечено, что при увеличении концентрации кислоты в 10 раз никель полностью вымывается, оставляя полые НЧ, состоящие из платины [57,66]. De-alloyed структура Pt-Ni характеризуется более высокой массовой активностью в РВК по сравнению со свежеприготовленным материалом, а также наночастицами поллой Pt и коммерческим образцом сравнения [66].

Авторы работы [65] провели кислотную обработку катализатора PtCu/C различными кислотами: HNO₃, H₂SO₄, HClO₄. В результате исследования рекомендовано проводить обработку в 1 М HNO₃, что позволяет наилучшим образом сохранять активность de-alloyed PtCu/C катализаторов в РВК по сравнению с другими видами обработки [57,65]. Эффект относительно высокой каталитической активности авторы связывают с более высоким содержанием меди в de-alloyed материалах при обработке в 1М азотной кислоте [57,65]. Увеличение концентрации кислоты до 5М приводит к уменьшению содержания меди и, как следствие, к снижению активности в РВК [57,65]. Работы [6,65,77] демонстрируют возможность успешного использования катализаторов в МЭБ после обработки в 1 М HNO₃.

В то же время, селективное растворение части легирующего компонента, как правило, снижает активность биметаллических катализаторов [78,79]. Например, в работе [78] при обработке в серной кислоте PtNi/C с октаэдрическими НЧ со структурой типа твердый раствор, удельная активность уменьшается почти в 2 раза по сравнению с исходным материалом. Такое падение активности авторы связывают с уменьшением напряженности в кристаллической решетке НЧ.

Gatalo и соавт. [69] являются одними из немногих исследователей, изучавших поведение химически полученных de-alloyed катализаторов без предварительного циклирования потенциала в условиях ЭХ активации. Исходные НЧ Pt-Cu были получены путем отжига прекурсора меди с желатином на углеродном носителе и последующего гальванического замещения Pt на Cu [57,69]. Для получения de-alloyed структуры авторы используют четырехкратную кислотную промывку для моделирования обмена в электролите при ЭХ активации [57,69]. Использование СО позволяет блокировать поверхность платины и предотвращать обратное осаждение на ней меди [57,69]. Представленный в работе уникальный метод активации ex-situ катализатора PtCu/C позволил достичь наибольшей массовой активности в РВК, о которой сообщается в литературе [57,69].

Приготовление биметаллических катализаторов возможно не только восстановлением обоих прекурсоров, но и пропиткой Pt/C-катализаторов солью d-металла с последующим восстановлением и сплавлением в атмосфере водорода [57,64]. Путем компьютерного моделирования авторы работы [64] установили эффект градиентной деформации в de-alloyed НЧ Pt-Fe на реальных объектах (размер частиц 4–5 нм). Представленный в работе PtFe/C катализатор характеризуется в 2 раза более высокой масс-активностью по сравнению с коммерческим аналогом Pt/C (HiSPEC3000) [57,64].

Отметим, что существует несколько исследований, описывающих применение органических соединений при кислотной обработке, таких как

уксусная кислота [69,74] и диметилглиоксим [67]. В работе [67] предложен уникальный метод обработки: октаэдрические НЧ растворяются в водном растворе диметилглиоксима, который избирательно координирует никель из оксида, поэтому присутствие кислорода в растворе имеет очень важное значение. Авторы провели идентичный эксперимент в бескислородной атмосфере и не получили аналогичного процесса [57,67]. Показано, что сплав имеет предельный состав, уже не поддающийся растворению никеля — Pt_3Ni . В статьях также поэтапно продемонстрирован процесс формирования вогнутой структуры из октаэдрических НЧ [57,67]. Авторы показывают, что в процессе травления участвуют грани частиц $\{100\}$, $\{110\}$ и $\{111\}$ в различной последовательности, что приводит к вогнутой структуре [57,67]. По мере увеличения исходного содержания никеля вогнутость НЧ после травления также увеличивалась [57,67]. Исследование также показало, что из кубических НЧ можно получить вогнутую структуру. Отмечено, что кислотная обработка концентрированной азотной кислотой приводит к агрегации НЧ и разрушению вогнутой структуры [57,67].

В исследованиях [30,80–82] сообщается о PtNi/C , PtCu/C и PtCo/C катализаторах с пористой структурой НЧ, проявляющих в 2 и более раза высокую активность в РВК по сравнению с Pt/C . Однако в работе Nan и соавт. [83] отмечается, что пористые de-alloyed НЧ PtNi менее стабильны и в большей степени подвержены агломерации по сравнению с de-alloyed НЧ типа оболочка-ядро. Установлено, что критический размер для образования пористых НЧ составляет 6 нм, в то время как в других исследованиях этот предел определен как 30 нм (рисунок 1.10) [30]. Также авторы рекомендуют использовать для обработки кислоту - неокислитель, а именно серную кислоту, вместо азотной с целью получения высокоэффективного PtNi/C катализатора [83].

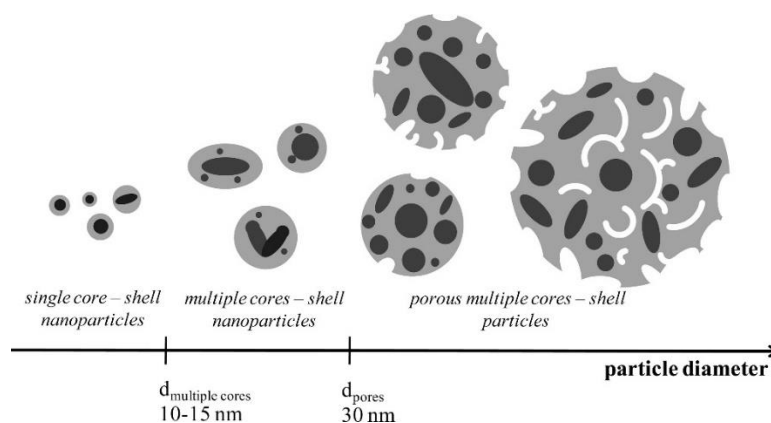


Рисунок 1.10 – Иллюстрация эволюции размерно-зависимой морфологии и состава de-alloyed Pt-Cu и Pt-Co частиц [30]

1.6.2 Электрохимическая обработка биметаллических катализаторов

Исследование ЭХ характеристик Pt-содержащих катализаторов для ПОМТЭ всегда начинается со стадии ЭХ активации в кислом электролите. На данной стадии происходит очистка катализатора от возможных загрязнений, стандартизации поверхности наночастиц, на которой можно получить воспроизводимые данные [84]. Чаще всего процесс активации представляет собой циклирование потенциала до получения стационарного вида циклической вольтамперограммы. Реже электрохимическую активацию проводят путем выдержки электрода при постоянном потенциале [85–87]. В рамках работы над проектами департамента энергетики США Косча и соавт. разработали протоколы активации Pt/C катализаторов [84,88]. Рекомендуется циклировать катализатор в диапазоне потенциалов 0.025–1.2 В. Нижний потенциал не должен заходить в зону выделения водорода. Верхний потенциал ограничен 1.2 В, чтобы избежать окисления углеродного носителя. Считается, что при потенциале ниже 1.2 В поверхность платины разрабатывается недостаточно [84,89].

Для биметаллических Pt-содержащих катализаторов не существует единых, согласованных протоколов ЭХ активации. На примере PtNi/C

катализаторов установлено, что при проведении стресс-тестирований в МЭБ рекомендуется не заходить в область потенциалов выше 0.95 В [12,90]. На этапе активации, как и в ходе последующей эксплуатации биметаллических катализаторов, происходит эволюция состава и структуры биметаллических НЧ, что определяет особенности их ЭХ поведения [18,53,91–93]. Ранее исследователи, получая электрокатализатор определенного состава/структуры, приписывали ему установленные особенности ЭХ поведения, тогда как функциональные характеристики фактически изучали у катализатора с измененным составом и структурой НЧ [24,94]. В последнее время в том числе и благодаря работам, выполненным в нашей лаборатории, ситуация меняется.

Анализ публикаций показывает, что потенциодинамическую активацию биметаллических катализаторов исследователи проводят в диапазоне потенциалов от 0 до 1.35 В [80,81,95,96]. Зачастую используют верхний предел потенциала циклирования выше 1.0 В [80,81,91,95,96]. Скорость развертки потенциала варьируется от 50 до 1000 мВ/с [61,91,96], количество циклов – от 50 до 500 [61,81,85,91,96]. Некоторые авторы указывают, что циклирование проводится до тех пор, пока тип циклической вольтамперограммы не перестанет меняться [42,97,98]. Следует отметить, что большинство авторов рекомендуют сравнивать и детально изучать поведение de-alloyed PtM/C катализаторов после активационного циклирования [57]. Учитывая вышеизложенное, важно понимать, что состав и микроструктура таких материалов отличаются от исходного состояния «как получено», хотя в чем конкретно состоят такие отличия не всегда понятно [57].

В работе [57] нами изучена структура материалов после химической и ЭХ обработки (рисунок 1.11). Рентгенограммы образца PtCu₃/C со структурой твердого раствора демонстрируют смещение максимума (111) в область меньших углов 2 тета после предварительной обработки, что свидетельствует об уменьшении содержания меди в кристаллитах (рисунок 1.11 а) [57]. При

этом средний размер кристаллитов увеличивается с 1.9 до 2.6 и 3.7 нм при химической и ЭХ обработке, соответственно [57].

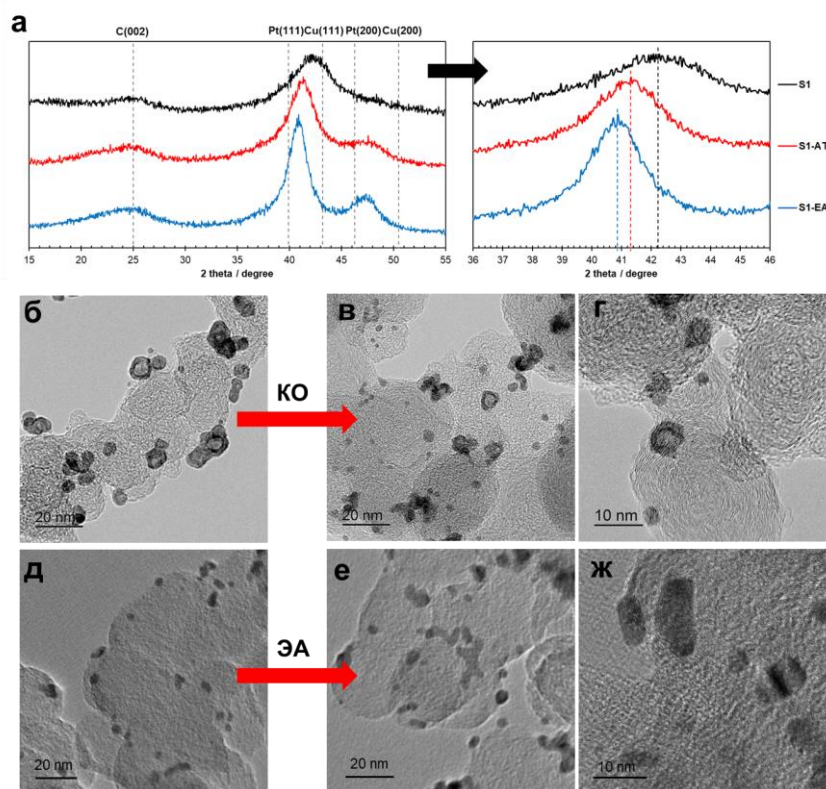


Рисунок 1.11 – Рентгенограммы материалов PtCu/C со структурой НЧ твердый раствор (а): исходная, после кислотной обработки и после ЭХ активации. ПЭМ-изображения PtCu/C катализаторов со структурой оболочка-ядро (б – г) и твердый раствор (д – ж): в состоянии «как получено» (б, д), после кислотной (КО) (в, г) и ЭХ (ЭА) (е, ж) обработки [57]

Результаты анализа фотографий просвечивающей электронной микроскопии показали, что для НЧ PtCu со структурой оболочка-ядро после обработки в азотной кислоте средний размер НЧ уменьшается с 6.2 до 3.2 нм (рисунок 1.11 б–г) [57]. При ЭХ активации в диапазоне потенциалов 0.04–1.2 В образца со структурой НЧ твердый раствор средний размер сферических НЧ не изменяется; однако появляется значительная часть НЧ палочковидной формы, как это отмечено в наших работах [99,100] (рисунок 1.11 д–ж). Таким

образом, после обработки наблюдаются существенные изменения в структуре биметаллических катализаторов.

В работах по изучению роли «окна» потенциалов, задаваемых на стадии активации, мы показали, что использование верхнего предела потенциала равного 1.0 В позволяет получать PtCu/C катализаторы в 2 раза активнее, чем при активации до потенциала 1.2 В независимо от исходной структуры наночастиц [99–102]. Так же наше исследование [102] показало, что циклирование PtCu/C катализаторов на стадии активации до 1.0 В позволяет повысить стабильность материалов в ходе стресс-тестов на 25% по сравнению с активацией до 1.2 В.

В работе [91] стадия ЭХ активации представлена как стадия синтеза катализаторов. На первом этапе получают материал с высоким содержанием меди, который затем обрабатывают в кислой среде в заданном диапазоне потенциалов для удаления меди [57,91]. Авторы полагают, что селективное ЭХ растворение легирующего металла является ключевым процессом в формировании активного катализатора [57,91].

Gatalo и соавт. [94] показали, что ЭХ обработка приводит к существенному изменению структуры поверхности и морфологии НЧ катализатора. В то же время в [96] было показано, что использование ЭХ обработки позволяет получить катализаторы со стабильным составом, сохраняющимся при дальнейших ЭХ измерениях. Как правило, подобные исследования проводятся для катализаторов, содержащих НЧ крупных размеров (не менее 10 нм) [57]. В то же время для получения катализаторов исследователи применяют сложные лабораторные методы синтеза с использованием стабилизаторов и низкими выходами продуктов, которые не пригодны для технологического использования [57,103,104].

В [24] авторы исследовали растворение легирующих d-металлов и платины при ЭХ активации катализаторов PtM/C ($M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Fe) до различных значений предела потенциала. Показано, что в ходе измерений

растворяются все металлы, входящие в состав НЧ. Были изучены зависимости скорости растворения Pt от потенциала, при которых наблюдаются незначительные анодные и более высокие катодные пики растворения Pt [58,105,106]. Авторы указывают, что механизм анодного растворения Pt связан с появлением дефектной структуры поверхности за счет «оксидного механизма» обмена местами [57,106]. Катодное растворение платины происходит при восстановлении оксида Pt, что также изменяет поверхность металла и вызывает его растворение в дефектных участках нанокристаллов [57,107]. Авторы [24,58] отмечают, что после растворения платины из поверхностного слоя НЧ в случае материалов PtM/C снова происходит растворение М-атомов. То есть при растворении Pt обнажаются атомы легирующего металла и происходит их последующее окисление [58].

В работе [85] активацию катализаторов проводили двумя способами: 1) путем изменения потенциала электрода от 0.05 до 1.2 В в течение 500 циклов со скоростью сканирования 200 мВ/с и 2) путем поддержания потенциала на уровне 1.2 В в течение 15 мин или 2 ч в деаэрированном электролите [85]. Быстрое селективное растворение легирующего компонента из катализаторов при потенциале 1.2 В и сопутствующее образование высокопористых структур для более крупных НЧ приводит к определенной доступности внутренней части НЧ катализатора для электролита [85]. Это можно объяснить образованием стабильного оксида Pt при таких высоких потенциалах и, следовательно, пониженной подвижностью поверхностных атомов Pt, которые не способны пассивировать поверхность и блокировать растворение Cu [85]. Напротив, изменение потенциала во время циклирования вызывает не только растворение Cu, но и восстановление оксида Pt, сопровождающееся растворением/переосаждением и/или увеличением поверхностной подвижности Pt [85]. Как следствие, это позволяет переупорядочить поверхность Pt, вызывает огранку и предотвращает дальнейшее растворение [85]. Таким образом, пористость наблюдается только на наиболее крупных

частицах в случае длительного циклирования после 7000 циклов стресс-теста [85].

В ходе ЭХ измерений, а также при работе в ПОМТЭ могут происходить процессы не только селективного растворения, но и повторного сплавления, связанные с переосаждением всех компонентов наночастиц [108–110]. Такие процессы могут происходить даже после предварительной кислотной обработки биметаллических катализаторов [109,111].

Авторы большинства публикаций, посвященных детальному изучению структурных характеристик de-alloyed катализаторов, полученных как в процессе ЭХ активации, так и кислотной обработки, отмечают, что исследование индивидуальных НЧ возможно при размерах не менее 8–10 нм [57]. Oezaslan и соавт. отмечают, что в процессе ЭХ активации НЧ размером менее 5 нм характеризуются наличием остаточной структуры оболочка-ядро с дефектной платиновой оболочкой [30]. Для НЧ размером 10–20 нм в процессе селективного растворения характерно образование структуры с несколькими ядрами легирующего компонента и его неравномерным распределением в НЧ (рисунок 1.10) [30,57]. Благодаря исследованию *in situ* отдельных крупных НЧ (более 30 нм), подвергнутых ЭХ активации, можно утверждать, что пористая структура формируется за счет удаления легирующего компонента [57]. Тем не менее, в [21] авторы описывают образование пористой структуры для частиц размером более 8 нм. Отметим, что результаты исследований, выполненных для катализаторов на основе биметаллических НЧ большого размера, менее интересны с точки зрения ограниченных возможностей их коммерческого применения.

Полученные в результате de-alloying обработки биметаллические катализаторы характеризуются площадью электрохимически активной поверхности от 23 [63,85] до 103 [65] м²/г(Pt). В среднем значение ЭХАП для биметаллических катализаторов составляет 30–50 м²/г(Pt) [21,30,63,64,66,67], что зачастую связано с большим размером НЧ. Масс-активность в РВК de-

alloyed PtM/C катализаторов варьируется от 54 [96] до 1870 [69] А/г(Pt). Такой разброс связан с различной массовой долей платины в образце (чем она меньше, тем выше активность, отнесенная к массе платины) и с различными методиками подготовки каталитического слоя на ВДЭ и ЭХ эксперимента. Не всегда очевидна достоверность представленных результатов. Именно поэтому, при изучении активности катализаторов в РВК важным является сравнивать их характеристики с характеристиками часто использующихся коммерческих аналогов с близкой массовой долей платины.

Резюмируя данные изученных публикаций и ранее полученных нами данных [57], отметим, что различные виды de-alloying обработки катализаторов PtM/C позволяют оптимизировать состав и структуру биметаллических наночастиц, что приводит к повышению стабильности их состава в сочетании с достаточно высокой каталитической активностью в РВК и/или стабильностью. Также можно утверждать, что рассмотренные выше условия обработки не являются универсальными для всех биметаллических катализаторов. Доля исследований, в которых изучается поведение de-alloyed катализаторов, содержащих наночастицы небольшого размера (менее 8 нм) невелика, особенности поведения таких материалов мало изучены. Публикации, посвященные биметаллическим и, в частности PtCu катализаторам, зачастую трактуют их поведение исходя из первоначальных, а не de-alloying состава и структуры наночастиц. Неудивительно, что несмотря на достигнутый к настоящему времени консенсус о необходимости стадии предобработки для последующего использования биметаллических катализаторов в МЭБе, сведения об оптимальных условиях такой обработки и особенностях сопровождающих ее превращений содержат много противоречивой информации. Необходимы дальнейшие исследования влияния условий химической, ЭХ обработки, а также их сочетания на функциональные и структурно-морфологические характеристики PtM/C катализаторов. Весьма актуальным остается и поиск методов, и условий синтеза биметаллических

катализаторов, сочетающих относительно высокие значения стабильности, масс-активности и ЭХАП.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Реактивы

- Платинохлористоводородная кислота 6-водная, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (массовая доля Pt 37.85%, Аурат, ТУ 2612-034-00205067-2003)
- Сульфат меди 5-водный, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ч.Д.А., Химикон, ГОСТ 4165-78)
- Углеродный носитель Vulcan XC-72 (Cabot Corporation, CAS 1333-86-4)
- Кислота азотная, HNO_3 (ХЧ, 65%, Химикон, ГОСТ 4461-77 Изм. 2)
- Кислота серная, H_2SO_4 (ХЧ, 94%, Сигма Тек, ГОСТ 4204-77)
- Гидроксид натрия, NaOH (Ч.Д.А., Химикон, ГОСТ 4328-77)
- Натрия боргидрид, NaBH_4 (95%, Вектон, ТУ 1-92-162-90)
- Этиленгликоль (ЭГ), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, (Высший сорт, 99.8%, Вектон, ГОСТ 19710-83)
- Изопропанол, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (ОСЧ, 99.8%, Экос-1, ТУ 2632-181-44493179-2014)
- Вода бидистиллированная (электропроводность <5 мкСм/см, ГОСТ 58144-2018)
- Универсальная индикаторная бумага (ЭКРОСХИМ, ТУ 2642-054-23050963-2008)
- Аргон, Ar , газ (99.99%, Глобус)
- Кислота муравьиная, HCOOH (85%, Вектон, ИМП)
- Кислота хлорная, HClO_4 (ХЧ, 60%, Вектон, ТУ 6-09-2878-84)
- Водный раствор полимера Nafion DE1021, 10% (ИМП, DuPont)
- Коммерческий Pt/C катализатор с массовой долей платины 20% (HiSPEC3000, Johnson Matthey)

2.2 Оборудование

- Лабораторные электронные весы ЛВ-210А (САРТОГОСМ)
- Бидистиллятор стеклянный БС (ТУ 25–11.1592–81, 5.5 кВА)
- Магнитная мешалка ИКА С-MAG HS 7 (IKA-WERKE)
- Гомогенизатор ультразвуковой (SX-SONIC 1200N1935, 750 Вт)
- Ультразвуковая ванна «Сапфир»
- Лабораторный вакуумный насос 2VP-2, 120 л/мин (Stegler)
- Муфельная печь до 1000 °С, 7 литров, UED-7-10D (UED Group)
- Спектрометр с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ)
- Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр ESCALAB 250 (Thermo Fisher Scientific)
- Рентгеновский дифрактометр ARL X`TRA (Thermo Fisher Scientific)
- Микроскоп JEM-F200 (JEOL, 200 кВ, Japan) с приставкой энергодисперсионного спектрометра Bruker Xflash 6T/60 Quantax 400-STEM
- Концентратор кислорода Армед 7F-5BW (Армед)
- Потенциостат-гальваностат VersaSTAT3 (Ametek Scientific Instruments)

2.3 Методики синтеза PtCu/C катализаторов

Синтез катализаторов проводили в жидкой фазе в водно-органической среде. Растворы готовили на бидистиллированной воде. Реакционные смеси тщательно диспергировали ультразвуковым гомогенизатором и перемешивали на магнитной мешалке.

2.3.1 Получение PtCu/C на платиновых ядрах

В основу синтеза PtCu/C катализаторов была положена модифицированная методика получения «градиентных» наночастиц, апробированная ранее А. Alekseenko и соавт. [51]. Модификация метода состояла в формировании на поверхности углеродной подложки (Vulcan XC-

72) наночастиц платины малого размера (менее 1 нм) [112]. В первоначальном варианте первый этап синтеза представлял собой осаждение медных ядер.

Последовательный синтез проводили следующим образом:

- Получение Pt/C материалов проводили, используя в качестве восстановителя формальдегид при 85 °С, как это описано в [113]. На данном этапе были получены материалы с массовой долей Pt – 6.0, 8.2 и 9.8 %, маркированные далее, как P1, P2 и P3, соответственно (рисунок 2.1).

- На полученные платиновые ядра в три этапа осаждали медь и платину из растворов, содержащих смесь соответствующих прекурсоров (CuSO_4 и H_2PtCl_6), увеличивая на каждом шаге концентрацию прекурсора платины и уменьшая концентрацию прекурсора меди в смеси, как это представлено в наших работах [51,111,112,114]. Синтез проводили при стандартных условиях. В качестве восстановителя использовали свежеприготовленный водный раствор NaBH_4 с концентрацией 0.5 моль/л.

Навеску полученного на первой стадии синтеза платиноуглеродного материала массой 0.35 г добавляли в смесь ЭГ–вода в соотношении 2:1. Суспензию диспергировали и добавляли рассчитанное количество раствора NaOH для создания щелочной среды $\text{pH}=9$ (проверяли индикаторной бумагой), перемешивали 5 минут. Затем добавляли прекурсоры металлов в количествах, соответствующих схеме (рисунок 2.1), перемешивали еще 30 минут и добавляли восстановитель. Перед добавлением следующей порции прекурсоров систему 30 минут выдерживали при перемешивании. После завершения последней стадии полученный материал фильтровали, многократно промывали изопропиловым спиртом и бидистиллированной водой и высушивали над оксидом фосфора(IV) в течение суток. Был получен ряд материалов Pt(Cu)/C, маркированных далее PC1, PC2 и PC3 (рисунок 2.1).

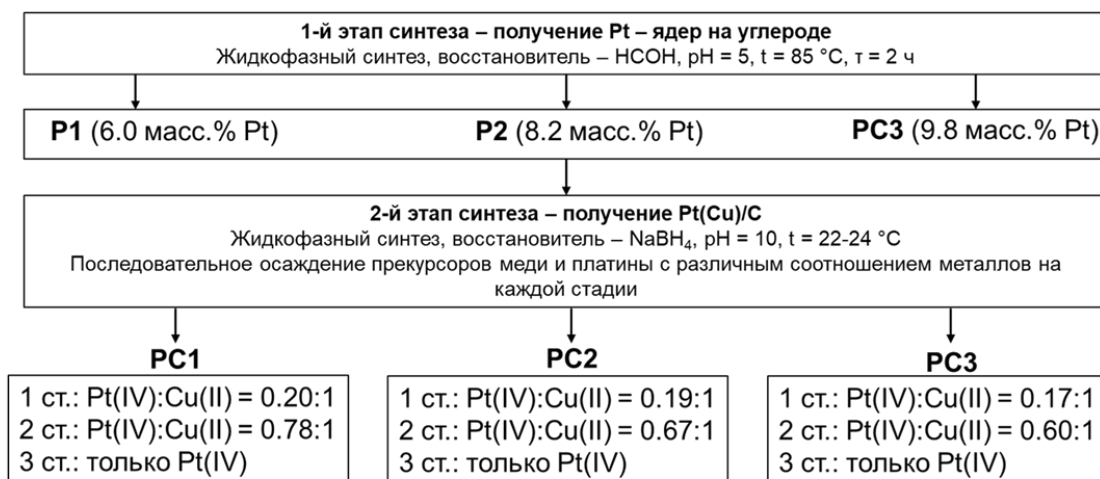


Рисунок 2.1 – Схема последовательного получения материалов со структурой луковица

2.3.2 Синтез PtCu/C со структурой наночастиц сплав

PtCu/C катализаторы получали жидкофазным методом синтеза в среде H_2O -ЭГ путем со-восстановления прекурсоров платины и меди боргидридом натрия [115–118]. Навеску углерода массой 0.3 г диспергировали в ЭГ, добавляли рассчитанное количество растворов $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (концентрация 0.0179 г/мл), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (концентрация 0.005–0.08 г/мл) и NaOH (концентрация 0.5M) при перемешивании [12]. Концентрацию прекурсора меди регулировали так, чтобы в маточном растворе получить соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{ЭГ} = 1 : 2$. Восстановление проводили избытком 0.5 M раствора боргидрида натрия при pH=10 и комнатной температуре. Выдерживали систему в течение 1 часа при постоянном перемешивании, затем отфильтровывали материал и сушили как это описано выше [12].

2.3.3 Кислотная обработка электрокатализаторов

Полученные PtCu/C материалы подвергли кислотной обработке в 1M HNO_3 при непрерывном перемешивании в течение 3 часов и комнатной температуре с целью удаления атомов меди с поверхности катализатора и из поверхностных слоев НЧ [101].

2.4 Методы определения химического состава катализаторов

2.4.1 Гравиметрический анализ

Массовую долю металлов в катализаторах определяли гравиметрическим методом анализа, как это описано в [6,119]. Навеску катализатора сжигали муфельной печи до образования металлического остатка. Массовую долю металлов определяли по формуле (2.1):

$$\omega(M) = (m_{(тиг+ост)} - m_{(тиг)}) / m_{(н)} * 100\% \quad (2.1),$$

где $\omega(M)$ – массовая доля металлов, %; $m_{(тиг)}$ – масса пустого тигля, г; $m_{(тиг+ост)}$ – масса тигля с несгораемым остатком, г; $m_{(н)}$ – масса навески катализатора, г.

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 4% [6,119].

2.4.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА)

Как описано в работе [6]: «Атомное соотношение металлов в катализаторах определяли на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения, как это описано в Погрешность определения состава металлической компоненты $Pt_{x\pm 0.1}Cu_{y\pm 0.1}$.»

2.4.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Как описано в работе [120]: «Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии регистрировали на спектрометре с использованием монохроматического рентгеновского излучения Al K α – линии с энергией 1486.6 эВ. Минимально разрешаемый интервал энергий, определенный по дублету Ag 3d_{5/2,3/2}, не превышал 0.6 эВ».

2.5 Методы изучения структурных характеристик материалов

2.5.1 Рентгеновская дифрактометрия (РФА)

Как описано в работах [6,13,14,111,120]: «Регистрацию дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре с геометрией по Бреггу-Брентано (θ - θ), CuK α – излучение ($\lambda = 0.15405618$ нм) в интервале углов $2\theta = 15^\circ$ – 55° с

шагом перемещения детектора 0.02° и временем экспозиции в каждой точке 2 секунды. Средний размер кристаллитов металлической фазы рассчитывали по уравнению Шеррера (формула 2.2) для наиболее интенсивного пика (111) (рисунок 2.2):

$$D = K\lambda / (FWHM \cos\theta), \quad (2.2),$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (Å), $FWHM$ – ширина пика отражения на полувысоте (радианы), $K = 0.89$ – постоянная Шеррера (коэффициент формы), D – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния (Å), θ – угол падения пучка рентгеновского излучения (радианы)».

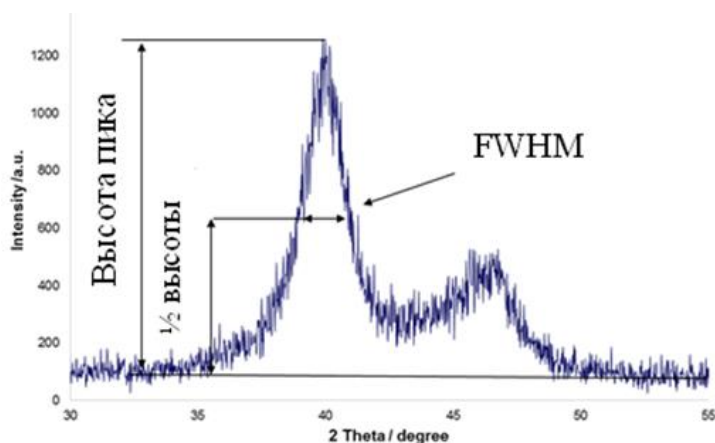


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма типичного Pt/C катализатора. Определение ширины пика (111) на полувысоте

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

Рефлексы металлических фаз для биметаллических материалов могут представлять собой наложение рефлексов нескольких фаз на основе Pt, М и PtМ [121]. В связи с этим применение данного метода ограничено и применимо в сравнении для материалов одного типа.

Дополнительно оценивали состав биметаллических кристаллитов по закону Вегарда, связывающему параметр решетки a_{PtCu} сплава PtCu с атомной долей Cu (формула 2.3):

$$\alpha_{PtCu} = (1-x)\alpha_{Pt} + x\alpha_{Cu} \quad (2.3),$$

где α_{Pt} и α_{Cu} — параметры решетки Pt (0.3916 нм) и Cu (0.3608 нм) [93].

2.5.2 Исследование структуры и состава катализаторов методами электронной микроскопии

Для изучения структуры и морфологии катализаторов на наноуровне применяли методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей трансмиссионной микроскопии (СТЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), как это описано в [6]. Анализы проводились на микроскопе JEM-F200 (JEOL, разрешение 0.2 нм), который работает при ускоряющем напряжении 200 кВ и оснащен холодным автоэмиссионным пистолетом CFEG и CMOS АМТ-камерой высокого разрешения.

Для определения среднего размера наночастиц и установления характера размерной дисперсии обрабатывали минимум 300 НЧ по изображениям ПЭМ для каждого материала в программе Digimizer (MedCalc Software Ltd). Расчет межплоскостного расстояния в НЧ производили по изображениям высокоразрешающей ПЭМ с использованием программного обеспечения Gatan Microscopy Suite (Gatan Inc.)

2.6 Электрохимические методы исследования

2.6.1 Материалы и оборудование

Электрохимические измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке (Pine Research Instrumentation), как это описано в [6,13,14,120,122]: «В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) использовали платиновую проволоку (Pine Research Instrumentation), в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (ЭСр-10101, потенциал 0.208 В). Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Рабочий электрод (вращающийся дисковый электрод (ВДЭ), Pine Research Instrumentations) с

диаметром стеклоуглеродного диска – 5 мм». Измерения проводили в хлорной кислоте с концентрацией 0.1 моль/л.

Обработку данных, полученных на потенциостате-гальваностате VersaSTAT3 проводили с использованием программного обеспечения VersaStudio и программы оценки активности катализаторов в РВК (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019610530 от 11 января 2019 г., Новомлинский И.Н., Гутерман В.Е.)

2.6.2 Подготовка рабочего электрода

При изучении ЭХ характеристик катализаторов готовили тонкие пленки катализаторов (каталитические слои) на ВДЭ. Для этого готовили каталитические «чернила», которые представляют собой суспензию катализатора в водно-спиртовой среде, как это представлено в работах [12,111].

При применении *Методики приготовления каталитического слоя №1* загрузка платины на электрод составляла около 40 мкг(Pt)/см². Полученную каплю чернил на ВДЭ сушили стационарно, а каталитический слой закрепляли раствором полимера Nafion.

При применении *Методики приготовления каталитического слоя №2* рагрузка платины на электрод составляла около 20 мкг(Pt)/см². Каплю чернил на ВДЭ сушили при вращении, как это рекомендовано в [123]. Каталитический слой дополнительно не закрепляли.

2.6.3 Электрохимическая активация катализаторов

Перед изучением ЭХ характеристик Pt-содержащих электрокатализаторов обязательным этапом являлось проведение ЭХ активации. Согласно методике, описанной в работе [6]: «Электролит насыщали инертным газом (аргоном) в течение 40 минут. Электрохимическую активацию проводили в потенциодинамическом режиме в течение 100 циклов при скорости сканирования потенциала 200 мВ/с». Потенциал варьировали в диапазоне от 0.04 до X (где X = 0.9–1.2 В в зависимости от типа эксперимента),

как это описано в нашей работе [101]. После проведения данной стадии электролит заменяли на свежий, вновь продували аргоном в течение 30 минут и продолжали исследование ЭХ характеристик.

2.6.4 Определение площади электрохимически активной поверхности методами циклической вольтамперометрии

ЭХАП определяли как это описано в работах [6,13,14,120]: «Применяли метод адсорбции/десорбции монослоя атомарного водорода. Формула для расчета ЭХАП (2.4):

$$\text{ЭХАП} = \frac{(Q' + Q'')/2}{R * m(\text{Pt}) * 1000}, \quad (2.4)$$

где, ЭХАП – площадь активной поверхности платины ($\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$), Q' и Q'' – количество электричества, затраченного на электрохимическую десорбцию и адсорбцию соответственно (мкКл), R – заряд, необходимый для образования монослоя водорода на 1 см^2 поверхности платины равный $210 \text{ мкКл}/\text{см}^2$, $m(\text{Pt})$ – загрузка платины на электроде (г).

Величину количества электричества определяли при регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА), как площадь под пиком за вычетом вклада двойнослойной области (рисунок 2.3). Скорость сканирования потенциала составляла $20 \text{ мВ}/\text{с}$, диапазон потенциалов – $0.04\text{--}1.0 \text{ В}$ или $0.04\text{--}1.2 \text{ В}$ в зависимости от поставленной задачи.

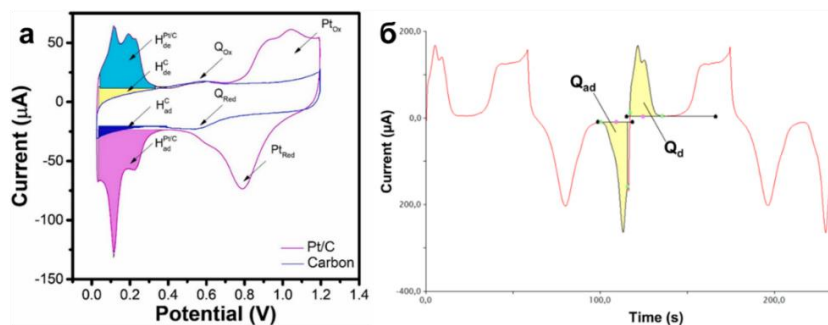


Рисунок 2.3 –Типичные ЦВА Pt/C катализатора в координатах ток-потенциал (а) [124] и ток-время (б) [9]. Интегральная площадь заштрихованных участков тождественна количеству электричества, затрачиваемому на электрохимическую адсорбцию Q_{ad} и десорбцию Q_d атомарного водорода

Погрешность в определении ЭХАП методом ЦВА по адсорбции/десорбции водорода составляла 10%.

Для определения ЭХАП методом электроокисления СО Электролит продували монооксидом углерода при выдержке потенциала 0.1 В в течение 10 минут [6,111]. Затем продували электролит аргоном при выдержке потенциала 0.1 В в течение 40 минут. Циклическую вольтамперограмму регистрировали при скорости сканирования потенциала 40 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.1–1.1 В с (1 цикл), далее в диапазоне 0.04-1.1 В (2 цикла), чтобы убедиться в полноте протекания реакции электроокисления СО. Расчет ЭХАП производили по формуле (2.4), используя значение R для СО, равное 420 мкКл/см².

Погрешность в определении ЭХАП методом ЦВА по электроокислению СО составляла 10%».

Для дальнейшего изучения характеристик после применения данного метода заменяли электролит на свежий.

2.6.5 Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на ВДЭ

Для оценки активности катализаторов в РВК производится регистрация фоновой кривой в атмосфере аргона при скорости вращения ВДЭ 1600 об/мин в диапазоне потенциалов 0.1-1.2 В со скоростью сканирования потенциала 20 мВ/с. Далее электролит насыщали кислородом в течение 1 часа, используя кислородный концентратор. После насыщения, регистрировали потенциодинамические кривые РВК в диапазоне потенциалов 0.1–1.2 В при скоростях вращения электрода 400, 900, 1600 и 2500 об/мин со скоростью сканирования потенциала 20 мВ/с (рисунок 2.4а) [112]. Кривые РВК снимали минимум 2 раза, чтобы убедиться в воспроизводимости получаемых данных. При построении кривых РВК учитывали омическое падение напряжения и токи фоновой кривой.

Значения кинетических параметров РВК для изучаемых катализаторов определяли, используя зависимость в координатах Коутецкого – Левича (рисунок 2.4б) [84]:

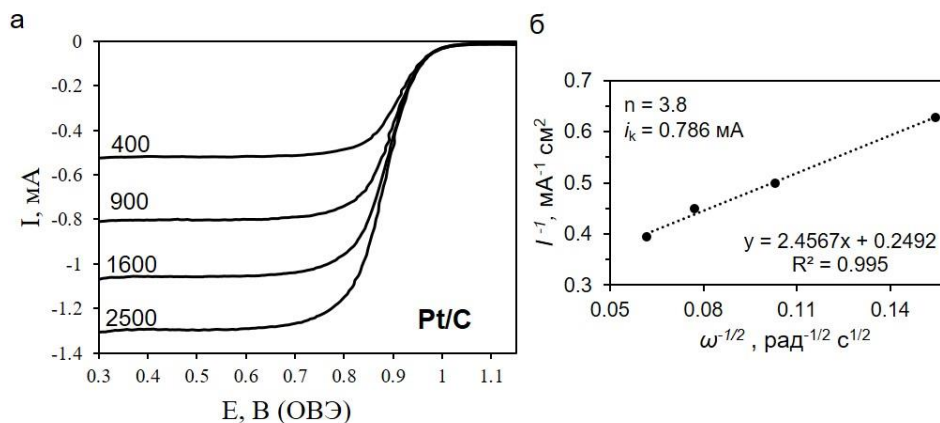


Рисунок 2.4 – Типичные кривые РВК для Pt/C образца. 0.1 М HClO_4 атмосфера O_2 , 20 мВ/с, скорость вращения ВДЭ – от 400 до 2500 об/мин (а); зависимость в координатах Коутецкого – Левича при $E = 0.90$ В (б)

Погрешность определения активности катализаторов в РВК составляла 10%.

2.6.6 Оценка стабильности Pt-содержащих электрокатализаторов

Для оценки стабильности электрокатализаторов использовали методы ускоренного стресс-тестирования:

- 1) Метод потенциодинамического циклирования в диапазоне 0.6–1.0 В со скоростью сканирования потенциала 100 мВ/с. Циклирование проводили в растворе HClO_4 (0.1 моль/л) насыщенном Ag при комнатной температуре. Регистрировали 5000 (глава 3) или 20 000 (глава 5) циклов. Далее заменяли электролит на свежий и измеряли ЭХАП и активность в РВК как это описано выше. Протокол предложен Департаментом энергетики США [125].
- 2) Метод многократного наложения прямоугольных импульсов с выдержкой по 3 с при каждом потенциале (0.4 и 1.0 В) в течение 10 000 циклов (глава 5). Циклирование проводили в растворе HClO_4 (0.1

моль/л) насыщенном O_2 при комнатной температуре. Протокол предложен Nagai и соавт. [126].

Стабильность оценивали по абсолютному и относительному изменению ЭХАП и активности в РВК по сравнению с начальными значениями характеристик. Погрешность при расчете стабильности в ходе стресс-теста составляла 10%.

3 РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОДХОДА К СИНТЕЗУ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ PtCu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

3.1 Получение PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах

В отличие от НЧ меди, небольшие наночастицы платины могут быть равномерно осаждены на поверхность углеродного носителя [113]. Такие НЧ не подвержены оксидированию и могут играть роль зародышей (центров роста) при условии последующего ступенчатого осаждения меди и платины из растворов их предшественников. При этом НЧ PtCu, образующиеся ступенчатым осаждением металлов из растворов их соединений и характеризующиеся неравномерным распределением компонентов, могут более упорядоченно распределяться по поверхности носителя и иметь более высокую ЭХАП, чем в случае синтеза с использованием медных ядер (рисунок 3.1). Данная гипотеза представлена нами в работе [112]

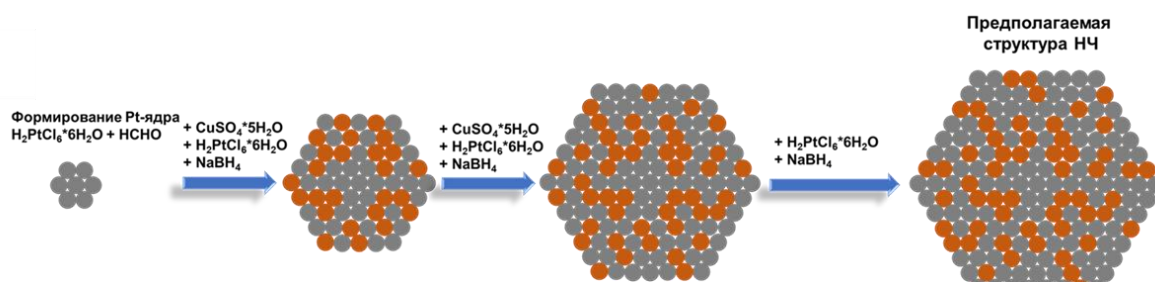


Рисунок 3.1 – Схематичное изображение НЧ, сформированной в результате последовательного синтеза PtCu/C на Pt-ядрах [112]

На каждом этапе синтеза весьма вероятно, что новые наночастицы будут образовываться не на существующих металлических частицах, а на свободных участках углеродной поверхности. Однако вероятность того, что существующие зародыши металлов будут расти, может быть очень высокой, поскольку энергия активации такого процесса должна быть заметно ниже, чем при зарождении новых наночастиц на чужеродной (углеродной) подложке [113]. Кроме того, уже после первого этапа значительная часть активных центров углеродного носителя может быть занята наночастицами платины.

Таким образом готовый катализатор может представлять собой совокупность частиц с разной структурой, изображенных на рисунке 3.2.

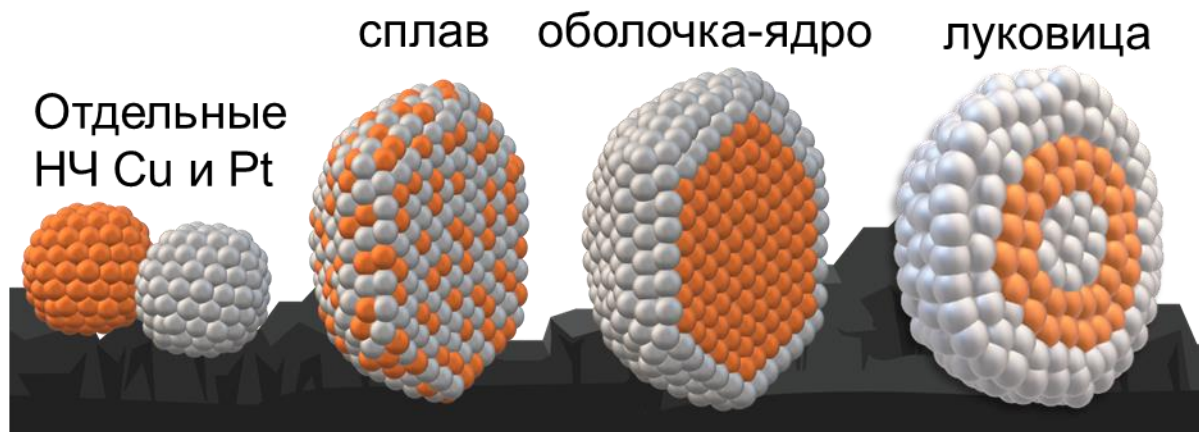


Рисунок 3.2 – Структуры НЧ, которые могут сформироваться в результате последовательного жидкофазного синтеза

3.2 Изучение структурно-морфологических характеристик PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах

Платиноуглеродные материалы P1–P3 с содержанием Pt от 6.0 до 9.8 масс. %, полученные на первой стадии синтеза, были исследованы методом РФА. На рентгенограммах образцов P1, P2, P3 присутствуют отражения, соответствующие фазам углерода и чистой платины (рисунок 3.3 а). Уширение наиболее интенсивного пика (111) на рентгенограммах обусловлено малым средним размером кристаллитов платины [119], который составил 1.1, 1.1 и 1.4 нм для материалов P1, P2 и P3, соответственно. Электрохимически активная площадь поверхности P1, P2 и P3 материалов составила 130, 109 и 92 м²/г(Pt), соответственно.

Фактический состав полученных PtCu/C материалов PC1–PC3, содержащих 27–29.6 масс.% металлической компоненты, определенной методом гравиметрии [122], в том числе 22–24.3 масс.% платины, оказался близок к рассчитанному по загрузке прекурсоров (рисунок 2.1, таблица 3.1). Состав НЧ, определенный методом РФЛА, также оказался близок для всех трех образцов (таблица 3.1): от PtCu_{0.67} до PtCu_{0.79}.

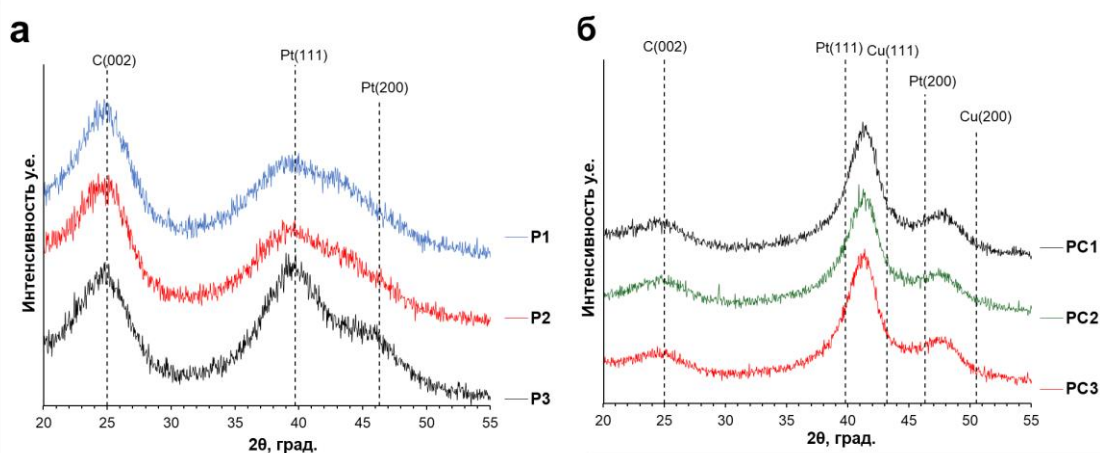


Рисунок 3.3 – Рентгенограммы образцов платиновых ядер на углеродном носителе (а) и полученных на них соответствующих PtCu/C катализаторов (б)

Таблица 3.1 Состав и структурные параметры синтезированных PtCu/C и коммерческого Pt/C (HiSPEC3000) материалов

Образец	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu})$, %	$\omega(\text{Pt})$, %	Состав (РФЛА)	$D_{\text{кр}}$, нм (РФА)	Состав (з-н Вегарда, РФА)
PC1	27.9	22.2	PtCu _{0.79}	2.7	PtCu _{0.76}
PC2	27.0	22.0	PtCu _{0.70}	2.5	PtCu _{0.68}
PC3	29.6	24.3	PtCu _{0.67}	2.6	PtCu _{0.68}
JM20	20.0	20.0	-	2.5	-

Отражения платины на дифрактограммах материалов PC1-PC3 смещены в сторону *больших* значений углов 2θ (рисунок 3.3, таблица 3.1), что характерно для PtCu систем [127,128]. Учитывая высокую вероятность неравномерного распределения атомов платины и меди в наночастицах, можно предположить, что неоднородность структуры наночастиц также вносит вклад в уширение максимумов на рентгеновских дифрактограммах, что приводит к некоторому занижению расчетного размера кристаллитов [51,98]. В то же время на рентгеновских дифрактограммах не наблюдается пиков, соответствующих фазам чистой меди и её оксидов. Такая ситуация, однако, не тождественна отсутствию этих компонентов, поскольку не учитывает

возможность существования аморфизированных структур [121]. Размер кристаллитов PtCu/C, определенный по уравнению Шеррера [122], составляет 2.5–2.7 нм (таблица 3.1).

Результаты исследования ПЭМ, проведенного для одного из исходных Pt/C и соответствующего ему конечного PtCu/C образцов, представлены на рисунке 3.4. Платиноуглеродный материал P3 характеризуется равномерным распределением НЧ Pt по поверхности углеродного носителя. Наночастицы имеют сферическую форму (рисунок 3.4 а-в), их средний размер составляет около 2.2 нм (рисунок 3.4 ж). В рамках гипотетической концепции, положенной в основу синтеза, мы полагали, что на сформированные платиновые ядра в дальнейшем удастся осадить Pt и Cu с сохранением начального остова (зародыша). Однако, результаты ПЭМ (рисунок 3.4 г-е) показали, что PtCu/C материал характеризуется менее равномерным распределением НЧ как по поверхности носителя, так и по размеру, по сравнению с исходным Pt/C. Гистограмма размерного распределения наночастиц PC3 (рисунок 3.4 з) выглядит сложнее, чем образца P3 (рисунок 3.4 ж) и не описывается гауссовской кривой. По-видимому, на каждом шаге второй стадии синтеза (рисунок 2.1, стадия 2–4) происходит как формирование новых наночастиц, так и дорастивание «старых» (рисунок 3.2). Тем не менее, большая часть PtCu наночастиц имеет размер от 3 до 4 нм, а процентное содержание маленьких наночастиц размером 2–2.5 нм уменьшается от ~ 57 % до ~ 14 % при переходе от P3 к PC3 (рисунок 3.4 ж, з). При этом среднее число наночастиц на единице условной поверхности носителя скорее уменьшается, что отчасти связано с образованием агрегатов и «поглощением» соседних маленьких НЧ платины одной более крупной наночастицей PtCu, «выросшей» в ходе 2-й стадии синтеза.

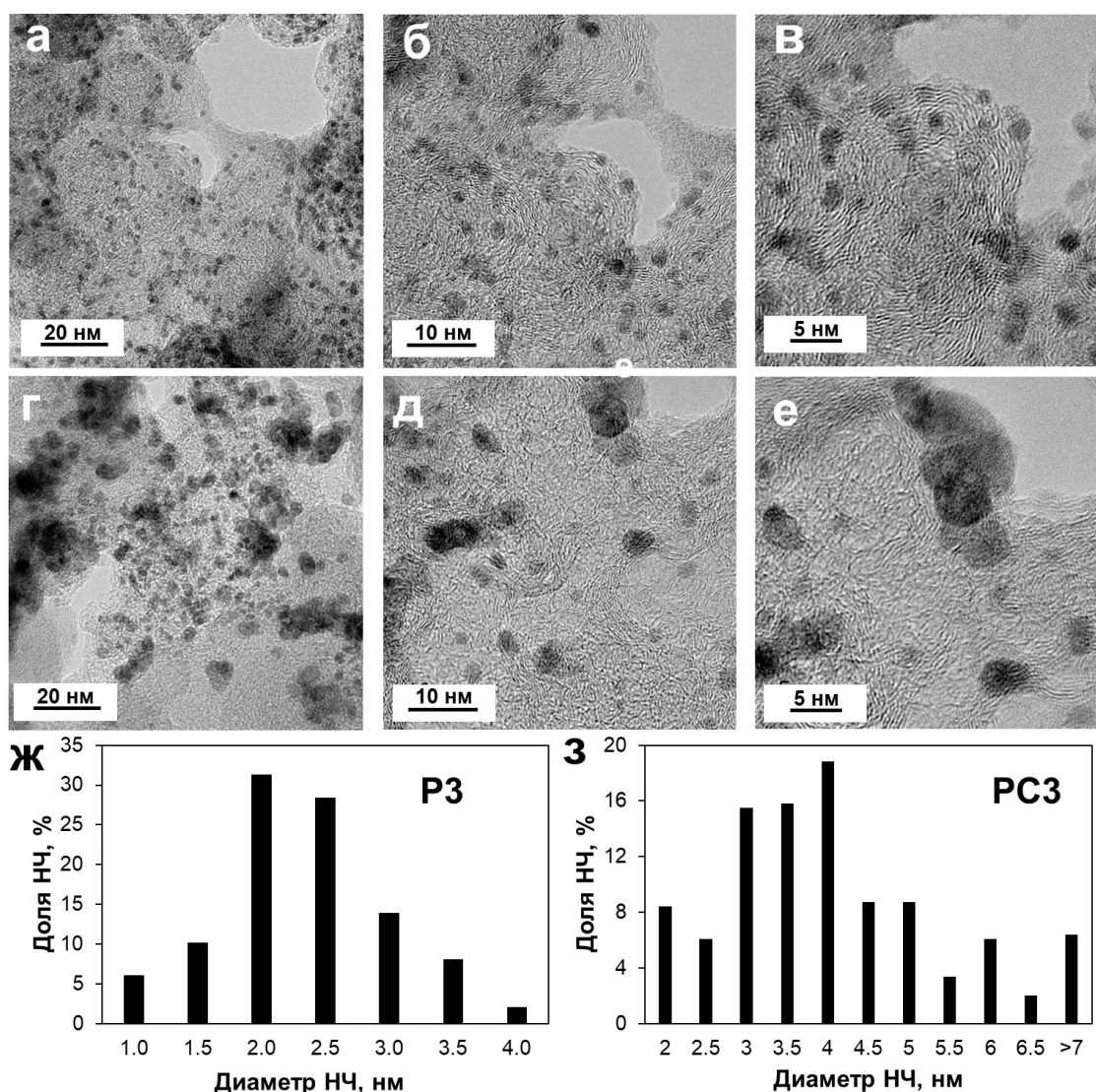


Рисунок 3.4 – Изображения ПЭМ Pt/C образца – Р3 (а-в) и, полученного на его основе, PtCu/C образца – РСЗ (г-д). Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах (ж, з)

Таким образом, изменение морфологии, наблюдаемое при переходе от РЗ к РСЗ, обуславливающее, в числе прочего, усложнение вида гистограммы размерного распределения НЧ, можно объяснить наложением процессов формирования новых наночастиц и доращивания «старых» на 2–4м шагах 2-й стадии синтеза. При этом некоторая, относительно небольшая доля исходных НЧ платины сохраняется в материале РСЗ неизменной, в то время как большая их часть принимает участие в процессах последующего фазообразования. Не

исключено, что во время синтеза Pt-Cu катализатора происходят процессы реорганизации исходных ядер Pt, а также переосаждение платины из маленьких НЧ на более крупные.

Отметим, что на фотографиях ПЭМ образца РСЗ обнаружены НЧ с темным ядром, предположительно состоящим из платины (рисунок 3.4 д, е), что можно рассматривать как подтверждение механизма роста PtCu наночастиц на 2–4 шагах синтеза на ядрах платины.

Для подтверждения или опровержения описанного выше механизма последовательного осаждения металлов на одни и те же центры роста было проведено элементное картирование поверхности катализатора РСЗ (рисунок 3.5).

Трафаретная сетка, состоящая из желтых эллипсов и кружков, нанесенных на СТЭМ-изображения в местах локализации атомов меди (рисунок 3.5 д), была перенесена на микрофотографию, показывающую места локализации атомов платины (рисунок 3.5 е). Совпадение мест локализации атомов меди и платины (внутри трафарета) свидетельствует о том, что оба компонента входят в состав одних и тех же наночастиц (рисунок 3.5 д, е) [14,129]. В то же время на карте распределения платины (рисунок 3.5 е) синими пунктирными кружками обозначены два небольших «пятна» платины, для которых на соответствующей карте не выявлено аналогичных «пятен» меди (рисунок 3.5 е). Это может быть связано как с меньшей чувствительностью картирования элементов по отношению к меди, так и с малой концентрацией атомов этого металла в соответствующих областях [6]. В последнем случае имеются в виду мелкие наночастицы, в основном состоящие из атомов платины. Поскольку атомы кислорода равномерно распределены по на карте (рисунок 3.5 г), предполагается, что значительная часть атомов этого элемента входит в состав кислородсодержащих групп углеродного носителя. Таким образом, большинство наночастиц действительно являются двухкомпонентными, что подтверждает высказанные

ранее предположения о преимущественно ступенчатом образовании биметаллических наночастиц на ядрах платины.

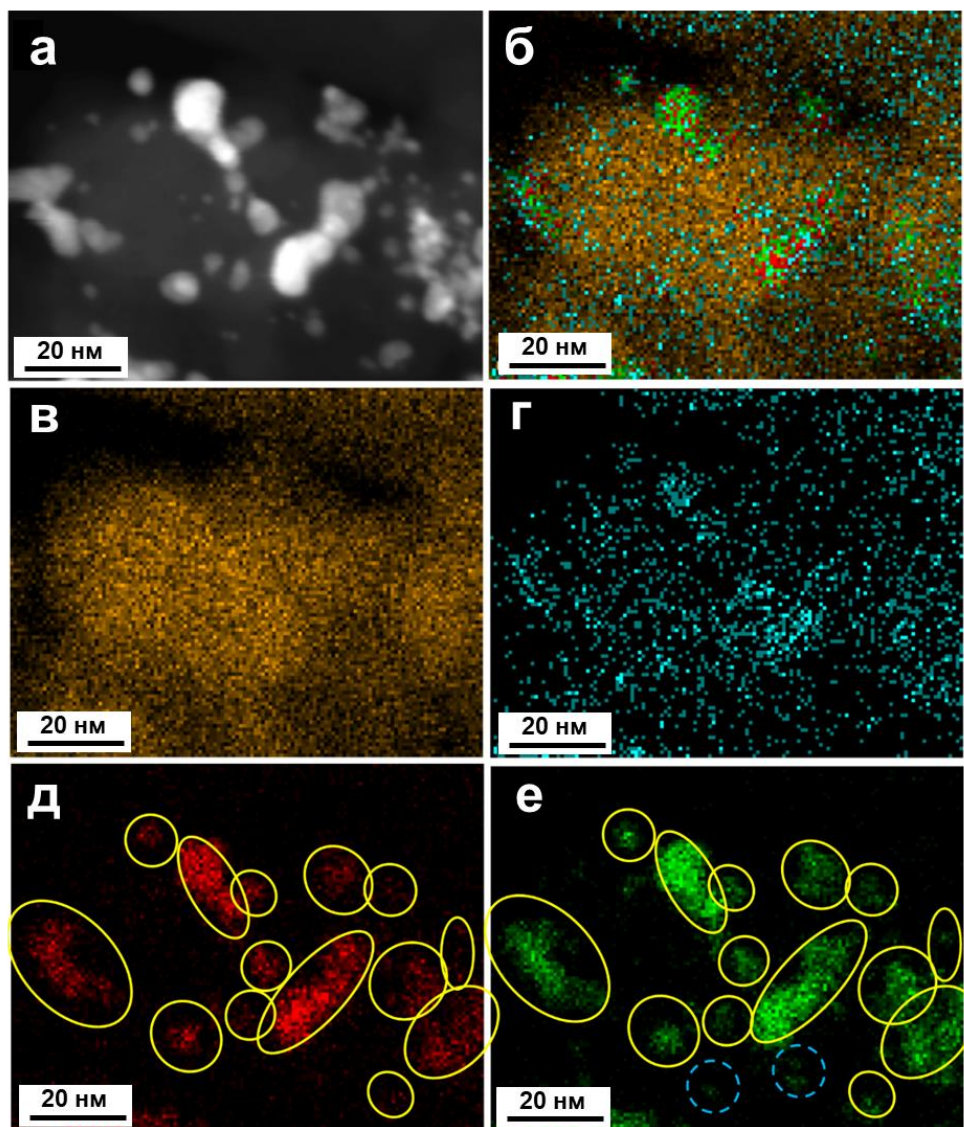


Рисунок 3.5 – ЭДС-картирование образца РС3. Фотография СТЭМ фрагмента катализатора (а) и карты распределения всех анализируемых элементов (б): углерода (в), кислорода (г), меди (д) и платины (е)

Также, посредством сканирования в линию, был проанализирован состав одной наночастицы в материале РС3, сканируемом в линию. Эта процедура проводилась для относительно крупной частицы размером около 8 нанометров (рисунок 3.6). Полученные результаты показывают, что концентрация платины по краям частицы превышает концентрацию меди, а центральная

часть частицы обогащена медью (рисунок 3.6). При этом U-образного снижения концентрации платины, характерного для наночастиц с классической структурой оболочка(Pt)-ядро(Cu), в центральной части НЧ не наблюдается [130]. Такой тип изменения концентрации хорошо согласуется с градиентным распределением компонентов, когда не только оболочка, но и ядро наночастицы обогащены платиной по сравнению с классической структурой оболочка-ядро [130]. Отметим также, что концентрация кислорода несколько повышена в месте локализации наночастиц (рисунок 3.6), что может быть связано с адсорбцией кислорода на платине и/или наличием небольшого количества аморфизированных оксидов меди на поверхности частиц [14].

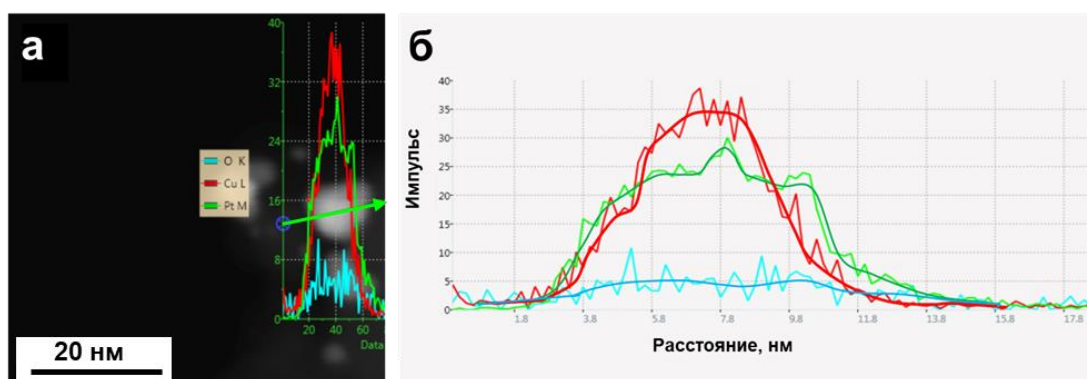


Рисунок 3.6 – Фотография СТЭМ (а) и результат линейного ЭДС сканирования (б) PtCu НЧ с неравномерным распределением компонентов по объему в образце РСЗ

Результаты ПЭМ, элементного картирования поверхности катализатора и анализа состава индивидуальной наночастицы подтверждают наше предположение о том, что сверхмалые наночастицы платины могут служить центрами последующего роста биметаллических наночастиц PtCu с градиентным распределением компонентов.

3.3 Изучение электрохимического поведения PtCu/C катализаторов на платиновых ядрах

Электрохимические характеристики катализаторов на данном этапе исследования изучались при использовании методики приготовления каталитических чернил №1.

ЭХ активация образцов выполнялась путем вольтамперного циклирования в диапазоне потенциалов 0.04–1.2 В в атмосфере аргона. На ЦВА стадии ЭХ активации наблюдается стандартизация поверхности катализаторов (изменение токов), причем для PtCu/C образцов она проходит быстрее, чем для коммерческого Pt/C, который стандартизируется в течении всех 100 вольтамперных циклов (рисунок 3.7). Также следует отметить, что на ЦВА платинородных катализаторов не наблюдается пиков растворения меди из собственной фазы [6,85].

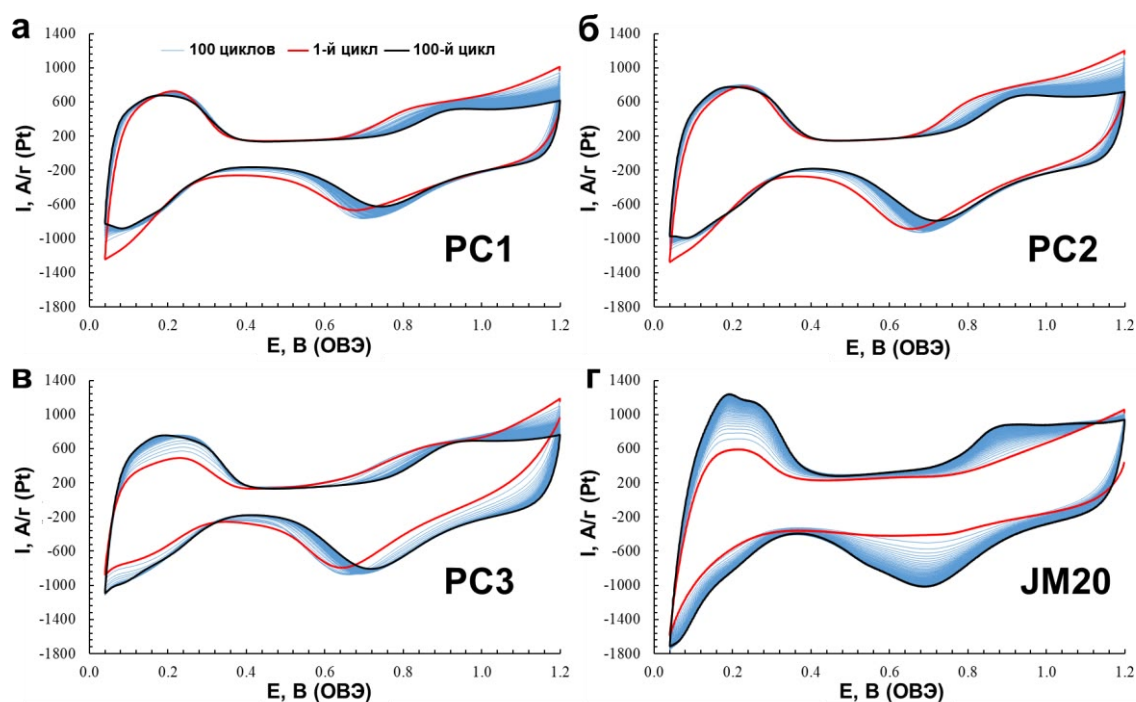


Рисунок 3.7 – 100 ЦВА, зарегистрированных на стадии ЭХ активации образцов PtCu/C (а-б) и коммерческого Pt/C аналога (г). 200 мВ/с, 0.1 М $HClO_4$, атмосфера Ar

Циклические вольтамперограммы PtCu/C образцов, зарегистрированные после активации катализаторов (рисунок 3.8 а-в) имеют вид, характерный для наночастиц платины или ее сплавов, нанесенных на пористый углеродный носитель [14,28,58,94]. ЦВА включают водородную (~ 0.04 - 0.35 В), двойнослойную (~ 0.35 - 0.65 В) и кислородную (~ 0.65 - 1.2 В) области [6,14].

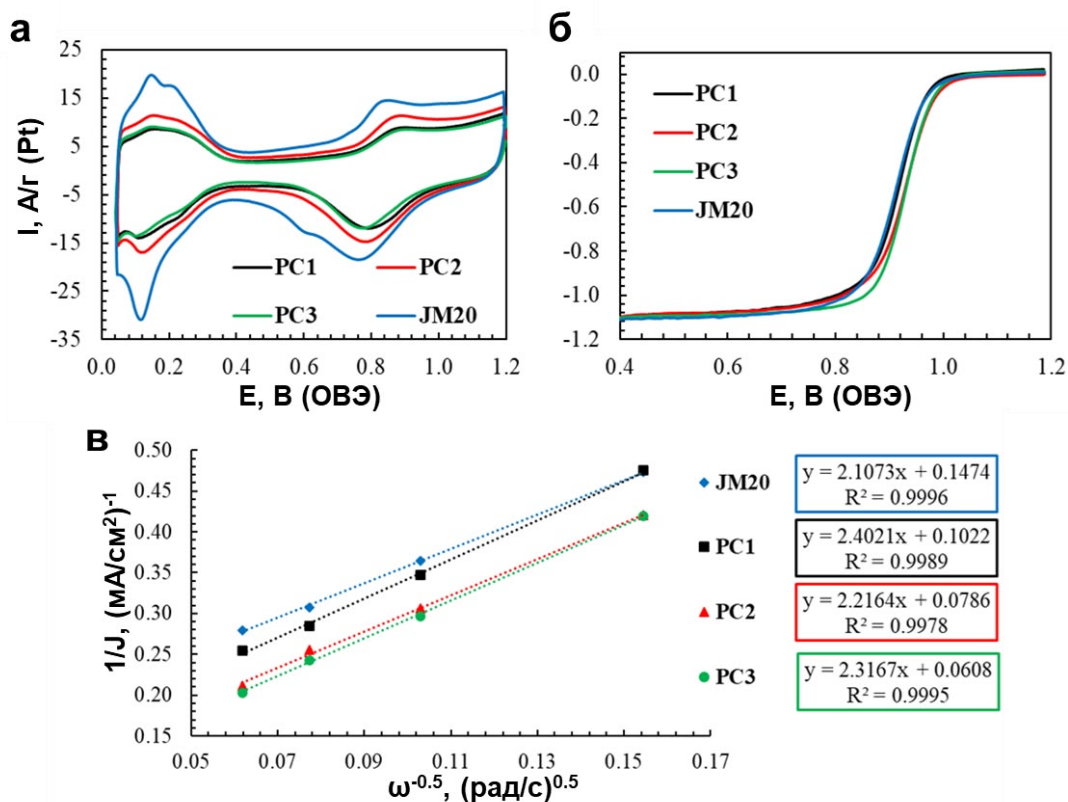


Рисунок 3.8 – 2 ЦВА PtCu/C и коммерческого Pt/C катализатора после ЭХ активации, атмосфера Ar (а); кривые РВК (б). 1600 об/мин, атмосфера O₂; зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E = 0.90$ В (в). 20 мВ/с, 0.1 М HClO₄

Содержание меди в катализаторах уменьшается после ЭХ активации в 2.5, 3.0 и 2.6 раз для материалов PC1, PC2 и PC3, соответственно (рисунок 3.9). В результате после активации составы материалов находятся в диапазоне PtCu_{0.23}–PtCu_{0.32}. Существенное несоответствие состава биметаллических катализаторов в состояниях «как получено» и после ЭХ активации характерная ситуация для PtM/C систем [24,27,30,120], хотя и не всегда

анализируемая в научных публикациях. Наименьшее остаточное содержание меди характерно для материала PC2 (рисунок 3.9).

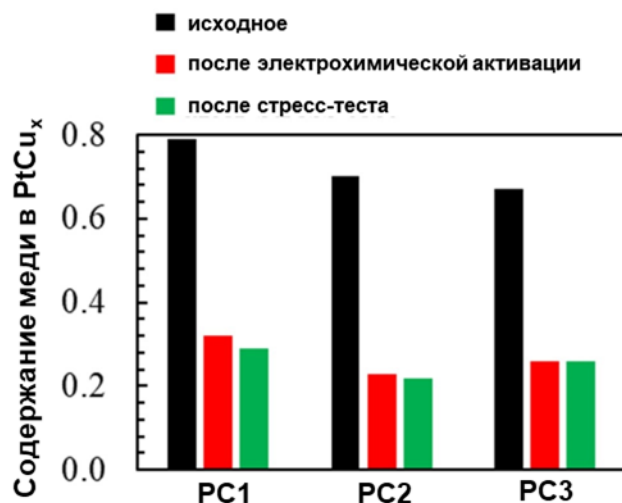


Рисунок 3.9 – Содержание меди в PtCu/C катализаторах на различных этапах исследования

По-видимому, наряду с обогащением поверхности наночастиц платиной, растворение меди приводит к её развитию [6]. Поэтому ЭХАП PC2 (50 м²/г(Pt)), оказалась несколько выше, чем у PC1 (43 м²/г(Pt)) и PC3 (45 м²/г(Pt)) (таблица 3.2). Тем не менее, значения ЭХАП биметаллических PtCu/C катализаторов заметно уступают ЭХАП коммерческого Pt/C, что соответствует литературным данным [77,131]. Ранее Jovanović и соавт. показали, что значение ЭХАП PtCu коррелирует с количеством растворенной меди из НЧ [29]. Авторы [29] делают вывод, что увеличение пористости наночастиц в результате селективного растворения меди приводит к увеличению ЭХАП катализатора, что согласуется с полученными в рассматриваемой главе данными.

Вместе с тем, предложенный нами метод синтеза «луковичных» PtCu наночастиц привел к достижению более высоких значений ЭХАП, чем у PtCu/C катализаторов, описанных в литературе [34,36,63,98].

Потенциодинамические кривые РВК представлены на рисунке 3.8 б. Для всех исследуемых образцов РВК протекает по характерному для платины четырехэлектронному механизму (число электронов близко к 4) (таблица 3.2) [14]. Потенциал полуволны для всех платиномедных катализаторов выше, чем для Pt/C, что свидетельствует о более высокой активности биметаллических материалов.

Таблица 3.2 Электрохимические параметры PtCu/C и Pt/C материалов

Образец	ЭХАП $N_{адс}$, $м^2/г(Рt)$	$I_{масс}$, $А/г(Рt)$	$I_{уд}$, $А/м^2(Рt)$	Число электронов	$E_{1/2}$, В
РС1	43	255	5.9	3.8	0.92
РС2	50	317	6.4	4.1	0.93
РС3	45	381	8.5	3.9	0.93
JM20	80	180	2.2	3.8	0.92

Анализ прямых, построенных в координатах Коутецкого-Левича (рисунок 3.8 б), позволил рассчитать активности исследованных образцов в РВК. Наименьшее значение свободного члена в уравнениях прямых в $j^{-1} - \omega^{-0.5}$ (рисунок 3.8 б) свидетельствует о наиболее высокой активности образца РС3 в сравнении с другими изученными PtCu/C материалами и Pt/C катализатором. Удельная активность и масс-активность катализаторов в РВК растут в ряду JM20 << РС1 < РС2 < РС3 (таблица 3.2).

Причины установленного соотношения активностей PtCu/C катализаторов РС1-РС3 в РВК не вполне ясны, поскольку в этом ряду не наблюдается закономерного изменения остаточного содержания меди в катализаторах (рисунок 3.9) или величины ЭХАП (таблица 3.2). Вместе с тем, в ряду Р1 – Р3 растет массовая доля платины, а значит растет число и/или размер наночастиц платины, которые были использованы в качестве ядер для последующего образования PtCu НЧ. В результате роста числа и/или размера зародышей доля биметаллических частиц, выросших на платиновых ядрах,

должна расти в ряду PC1<PC2<PC3. Структура биметаллических наночастиц в этом ряду тоже должна закономерно изменяться. Если предположить, что все НЧ платины в материалах P1 – P3 стали центрами роста НЧ PtCu на второй стадии синтеза, то доля платины в ядре НЧ в PC1, PC2 и PC3 катализаторах составила бы, соответственно, 23.4, 32.7 и 39.5 масс. % от ее общего содержания в металлической компоненте этих катализаторов. В целом не вызывает сомнения тот факт, что все биметаллические электрокатализаторы демонстрируют активность в РВК, значительно превышающую таковую для Pt/C (JM20) (таблица 3.2). Также очевидно, что причиной повышенной активности платины является промотирующее влияние атомов меди, сохраняющихся в составе селективно растворенных НЧ (рисунок 3.10) [6,14].

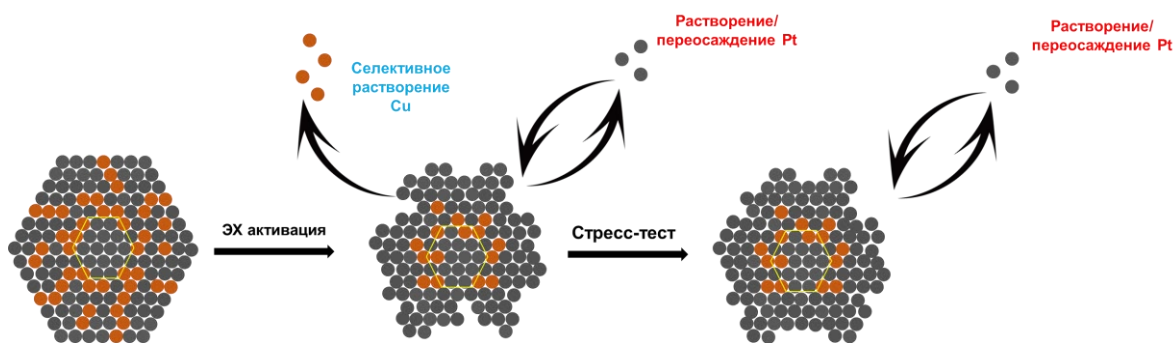


Рисунок 3.10 – Схематичное изображение НЧ на разных этапах исследования: исходная, после ЭХ активации и после стресс-теста

Таким образом, использование малоразмерных наночастиц платины в качестве центров последующей кристаллизации меди и платины при пошаговом синтезе PtCu НЧ положительно влияет на формирование структуры частиц, которые после реорганизации, схематически изображенной на рисунке 3.10, демонстрируют высокую активность в РВК.

Полученные биметаллические и коммерческий образцы подверглись стресс-тестированию в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В в атмосфере аргона [14]. Исследование стабильности катализаторов в ходе ускоренных испытаний показало, что PtCu/C материалы деградируют в меньшей степени, чем коммерческий Pt/C (рисунок 3.11). После 5000 циклов

стресс-теста ЭХАП коммерческого катализатора снизилась на 23%, в то время как ЭХАП платиномедных катализаторов – на 7–14% (рисунок 3.11 а).

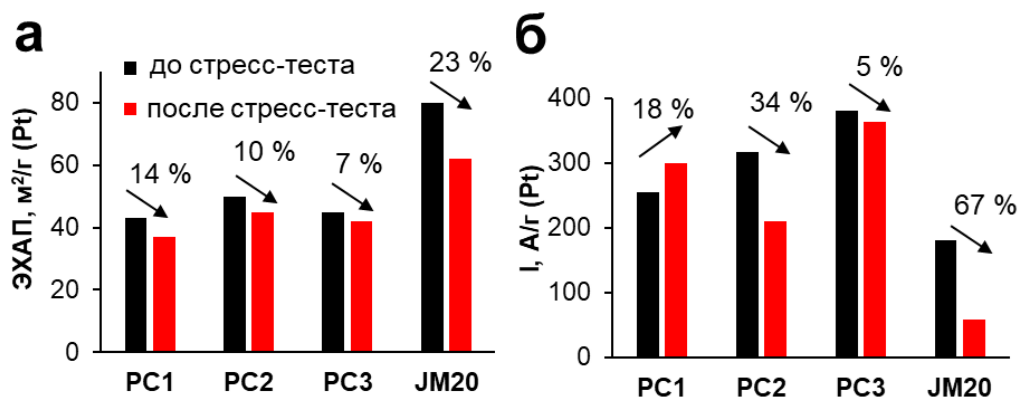


Рисунок 3.11 – Гистограммы изменения ЭХАП (а) и масс-активности в РВК (б) в результате стресс-тестирования (5000 циклов, 0.6–1.0 В, 100 мВ/с).

Стрелки направленные вниз демонстрируют уменьшение параметров на относительное значение (%), направленные вверх – увеличения параметров

Как видно из сравнения ЦВА до и после стресс-тестирования, незначительное снижение токов в водородной области ЦВА характерно PtCu/C на примере образца PC2 (рисунок 3.12) [132]. Подобные особенности в поведении платиномедных катализаторов были отмечены ранее в [51,77,132,133].

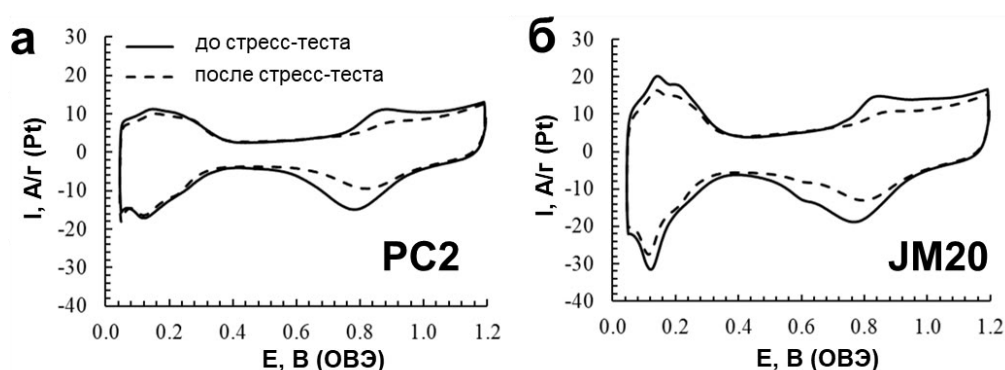


Рисунок 3.12 – 2 ЦВА PtCu/C образца PC2 (а) и коммерческого Pt/C (б) до и после стресс-теста. 20 мВ/с, 0.1 М HClO₄, атмосфера Ar

Еще более важным представляется тот факт, что после завершения стресс-тестирования катализаторов масс-активность в РВК для наиболее эффективного платинородного катализатора PC3 уменьшилась всего на 5%, в то время как для Pt/C – на 67% (рисунок 3.11 б). Наибольшие негативные изменения в диффузионно-кинетической области вольтамперограмм в результате стресс-тестирования наблюдаются для коммерческого материала (рисунок 3.13 а-в), в то время как вид вольтамперограмм для PtCu/C образцов меняется незначительно (рисунок 3.13 г).

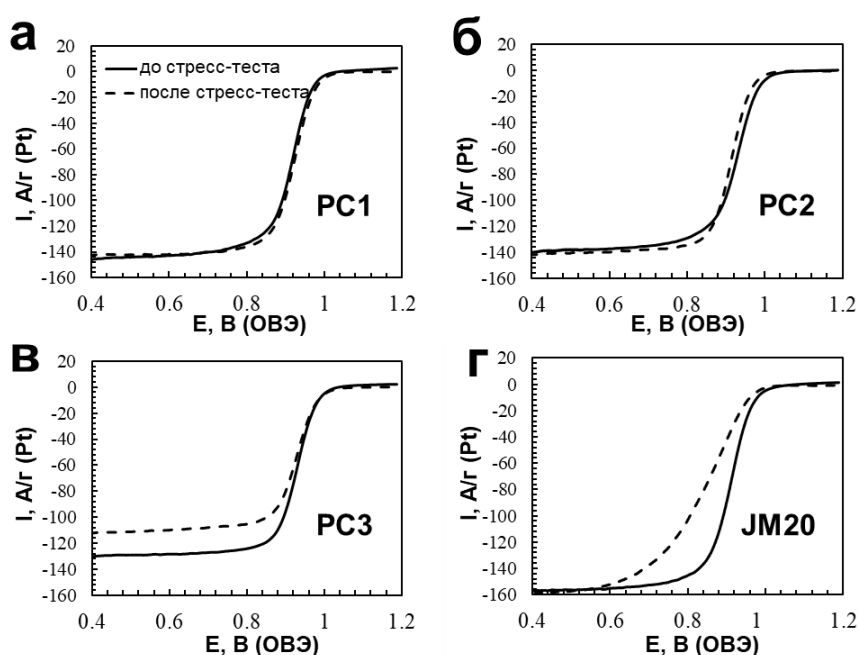


Рисунок 3.13 – Кривые РВК для PtCu/C (а-в) и коммерческого Pt/C (г) катализаторов до и после стресс-теста. 20 мВ/с, 1600 об/мин, 0.1 М HClO₄, атмосфера O₂

Для образца JM20 также наблюдается значительное уменьшение потенциала кислородной полуволны, в то время как для биметаллических катализаторов этот параметр практически не меняется. В результате удельная активность Pt/C катализатора в РВК падает после стресс-тестирования более чем в 2 раза (от 2.2 до 1.0 А/м²(Pt)), в то время как для PC2 изменяется

незначительно, а для РС1 и РС3 даже возрастает и составляет от 4.6 (РС2) до 8.2 (РС3) А/м²(Pt).

Важно, что составы металлической компоненты платиномедных катализаторов РС1 (PtCu_{0.29}) и РС2 (PtCu_{0.22}) после стресс-теста меняются незначительно, а в случае РС3 (PtCu_{0.26}) – практически остается без изменений (рисунок 3.9). По-видимому, в процессе многократного циклирования потенциала происходит залечивание дефектов Pt-оболочки, приводящее к формированию стабильной структуры наночастиц типа оболочка-ядро, препятствующей дальнейшему растворению меди (рисунок 3.10). Такая реорганизация поверхности наночастиц сопровождается незначительным уменьшением ЭХАП (рисунок 3.11, рисунок 3.12), однако позитивное влияние легирующего компонента на активность платины в РВК при этом сохраняется [14].

Полученные результаты хорошо коррелируют с известными литературными данными. Так, например, по данным [131] коммерческий катализатор JM20 при циклировании в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В потерял в течение 5000 циклов 73% масс-активности и 39% ЭХАП. При таком же протоколе стресс-тестирования по данным Zhu Н. и соавт. [134] коммерческий Pt/C потерял 47.1% масс-активности, а потенциал кислородной полуволены уменьшился на 33 мВ, что указывает на существенное снижение активности в РВК в результате стресс-теста.

В работах [22,51] ЭХАП Pt/C катализаторов уменьшилась за 5000 циклов примерно на 30%, в то время как для градиентного PtCu/C катализатора – примерно на 17%. Более высокая стабильность de-alloyed PtCu/C катализаторов по сравнению с Pt/C продемонстрирована и при испытаниях в мембранно-электродных блоках ПОМТЭ [77]. В результате даже после завершения стресс-тестирования значения масс-активности PtCu/C катализаторов, синтезированных с использованием платиновых зародышей, оказались очень высоки (таблица 3.2).

4 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ DE-ALLOYED PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ

Поскольку в процессе ЭХ активации биметаллические катализаторы подвергаются селективному растворению легирующего компонента, в случае использования в МЭБ они нуждаются в предварительной обработке с целью снижения возможного отравления протон-проводящей мембраны. Как отмечалось в литературном обзоре, кислотная обработка катализаторов является перспективной с точки зрения простоты проведения процесса, масштабируемости технологии и стоимости.

При этом важным является выяснение особенностей реорганизации НЧ в результате селективного растворения. Возникают вопросы о сохранении влияния исходной структуры биметаллических НЧ после обработки катализаторов на функциональные параметры материалов для ПОМТЭ. Эти вопросы были рассмотрены нами в работах [99–101].

С целью изучения влияния кислотной обработки на PtCu/C катализаторы были синтезированы два материала с различной структурой НЧ: сплав, полученный совместным восстановлением прекурсоров меди и платины (маркирован как образец S), и луковичная структура, полученная методом описанным в главе 3 (образец РС). Синтезированные образцы были подвергнуты кислотной обработке в 1М HNO_3 в течение 3-х часов при комнатной температуре. Таким образом получены соответствующие материалы S_{HNO_3} и PC_{HNO_3} (рисунок 4.1).

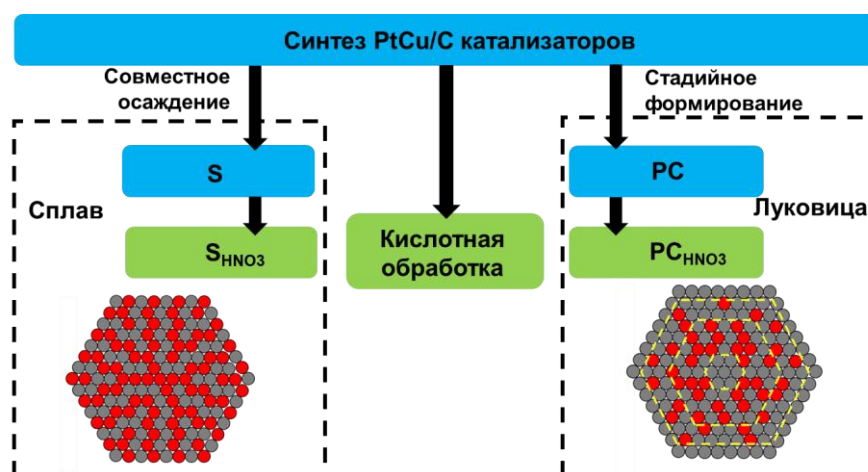


Рисунок 4.1 – Схема получения и маркировки PtCu/C катализаторов с различной структурой НЧ и схематичное представление соответствующих структур

4.1 Структурные характеристики полученных PtCu/C материалов

Массовая доля Pt в полученных PtCu/C образцах – около 20 % (таблица 4.1). Содержание меди в образце PC снижено, по сравнению с S, что обусловлено особенностями многостадийного метода синтеза [101]. Нельзя исключать и гальваническое замещения части меди на платину в процессе синтеза [101,135]. Несмотря на то, что соотношение количеств платины и меди в образцах S и PC отличается, полученные из них кислотнo-обработанные материалы S_{HNO_3} и PC_{HNO_3} имеют практически одинаковый состав (таблица 4.1).

Таблица 4.1 Состав и структурные параметры исходных и кислотнo-обработанных PtCu/C материалов

Образец	$\omega(Pt+Cu)$, %	$\omega(Pt)$, %	Состав (РФЛА)	$D_{кр}$, нм (РФА)	Состав (з-н Вегарда, РФА)
S	27.1	19.0	$PtCu_{1.3}$	2.7	$PtCu_{0.53}$
S_{HNO_3}	21.6	19.7	$PtCu_{0.3}$	3.0	$PtCu_{0.46}$
PC	25.1	20.4	$PtCu_{0.7}$	2.5	$PtCu_{0.68}$
PC_{HNO_3}	19.4	17.5	$PtCu_{0.3}$	2.7	$PtCu_{0.53}$

На дифрактограммах полученных образцов наблюдается широкий рефлекс около 25 градусов тета, характерный для углеродного носителя (002). Отражения платины (111) и (200) для катализаторов S и PC смещены в область больших углов 2 тета по сравнению с чистой платиной, что свидетельствует о сплавообразовании Pt и Cu [128]. На дифрактограммах образцов S_{HNO_3} и PC_{HNO_3} наблюдается смещение максимумов (111) в сторону меньших углов, по сравнению с таковым для дифрактограмм исходных образцов S и PC, что обусловлено уменьшением содержания в них меди после кислотной обработки (таблица 4.1, рисунок 4.2). После кислотной обработки материалов происходит незначительное увеличение среднего размера кристаллитов на 0.2–0.3 нм, что отмечается в литературе для биметаллических материалов [136] (таблица 4.1).

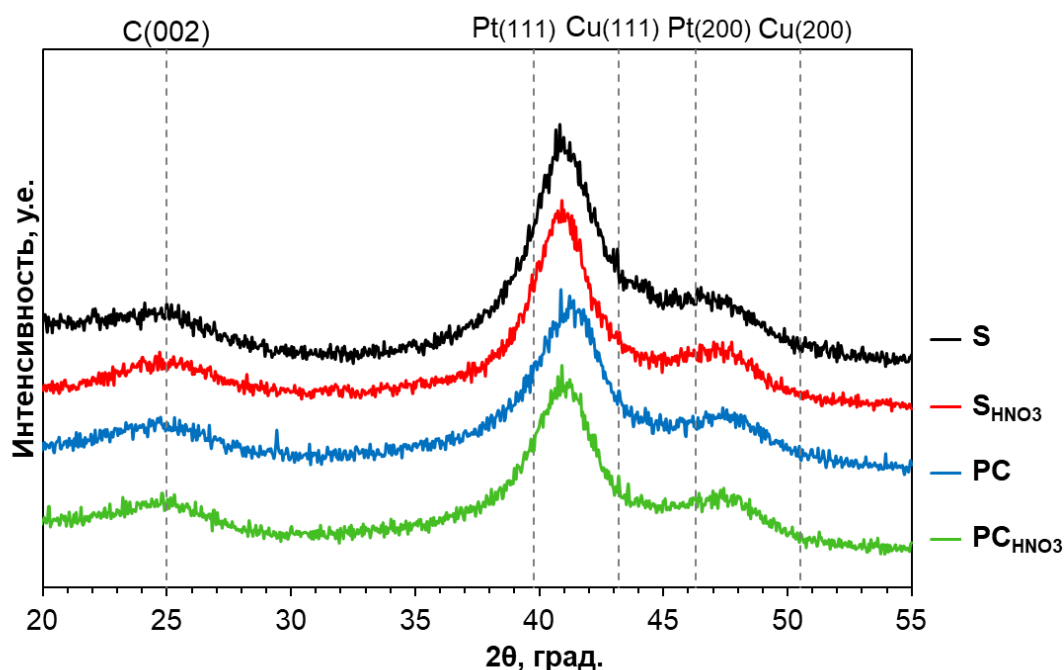


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы полученных PtCu/C материалов

Изображения просвечивающей электронной микроскопии изученных PtCu/C материалов демонстрируют наличие наноразмерных металлических

частиц на поверхности углеродного носителя (рисунок 4.3). По результатам ПЭМ локальных участков, видно, что образец S, полученный в одну стадию, характеризуется более равномерным распределением наночастиц по поверхности носителя и узким размерным распределением, по сравнению с образцом РС, полученным в несколько стадий (рисунок 4.3 а-в, ж-з). С другой стороны, средний размер наночастиц для образца S, полученного в одну стадию, значительно больше, по сравнению с образцом РС, полученным в несколько стадий, что связано с использованием ультрамалых наночастиц платины, нанесенных на углеродный носитель на первой стадии синтеза РС, в качестве зародышей последующего фазообразования [112]. Образование частиц разного размера и формирование агломератов характерно для многостадийных методов синтеза [14,22,128]. После химической обработки образца S средний размер НЧ уменьшается от 5.1 до 2.9 нм за счет увеличивающейся доли частиц размером 2.5–3.0 нм (рисунок 4.3 г-е). Аналогичную особенность для образца РС установить не удалось, что косвенно свидетельствует о большей устойчивости наночастиц луковичной микроструктуры к обработке в кислоте. Следует отметить, что при расчете среднего размера НЧ во всех материалах учитывались только отдельные частицы; долю агломератов и размер частиц в них не оценивали [120].

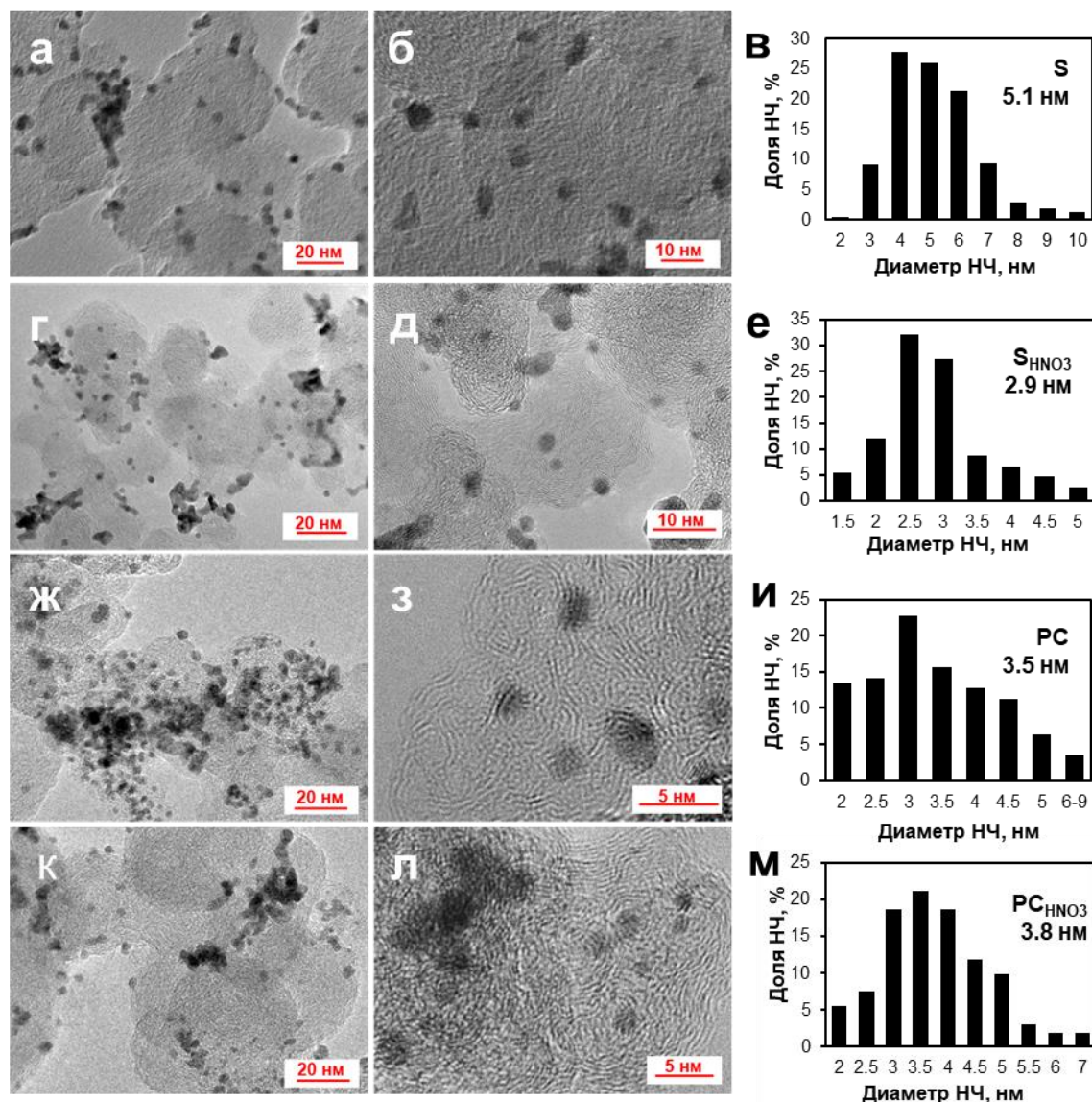


Рисунок 4.3 – Изображения ПЭМ PtCu/C образцов: S (а, б), S_{HNO_3} (г, д), PC (ж, з) и PC_{HNO_3} (к, л). Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах (в, е, и, м)

На рисунке 4.4 представлены результаты сканирования состава наночастиц в линию для PtCu/C образцов в состоянии «как получено» и кислотнo-обработанных, которое подтверждает биметаллический характер НЧ. При этом кислотная обработка катализатора S, НЧ которого обладают микроструктурой сплава, приводит к формированию у них вторичной Cu-ядро – Pt-оболочка микроструктуры (рисунок 4.4 б) [85]. В образце PC наночастицы

имеют Pt-оболочки как в исходном состоянии, так и после кислотной обработки (рисунок 4.4 в, г).

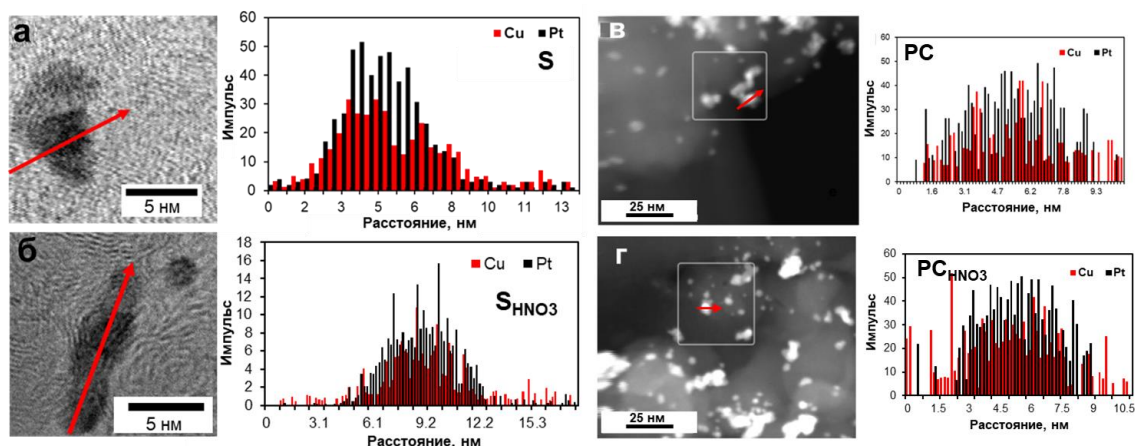


Рисунок 4.4 – Сканирование НЧ в линию для образцов S (а), S_{HNO_3} (б), PC (в) и PC_{HNO_3} (г). Красными стрелками показано направление сканирования НЧ

Таким образом, вышеописанными методами оценки структуры катализаторов для образца группы S подтверждается структура НЧ типа сплав, а для образца группы PC – луковица.

4.2 Электрохимическое поведение PtCu/C электрокатализаторов

Здесь и далее для изучения ЭХ характеристик катализаторов применялась методика приготовления каталитического слоя №2.

Исходные образцы (S, PC) и образцы, полученные после кислотной обработки (S_{HNO_3} , PC_{HNO_3}), подвергли ЭХ активации, проведя 100 вольтамперных циклов в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В. По результатам РФЛА состав исходных образцов после ЭХ активации оказался равным $PtCu_{0.3}$. Состав кислотно-обработанных образцов после ЭХ активации практически не изменился – $PtCu_{0.2}$ и $PtCu_{0.3}$ для S_{HNO_3} и PC_{HNO_3} соответственно. Достижение постоянного состава (примерно Pt_3Cu) соответствует пределу разделения компонентов (термин в иностранной литературе – *parting limit*), по

достижению которого дальнейшее селективное растворение d-металла не происходит или существенно затрудняется [137].

ЦВА катализаторов после активации имеют вид, характерный для Pt-содержащего электрода (рисунок 4.5 а) [122]. ЭХАП, определенная методом адсорбции/десорбции водорода, увеличивается в ряду $S_{HNO_3} < S \leq PC < PC_{HNO_3} < JM20$ (рисунок 4.6 а). Gatalo и соавт. в своей работе, посвященной изучению PtCu/C катализаторов, подчеркивают, что оценка ЭХАП по ЭХ адсорбции/десорбции атомарного водорода дает завышенные значения [69]. Тем не менее, ЭХАП исследуемых образцов, оцененная методом электроокисления СО (рисунок 4.5 б, рисунок 4.6 а), практически близка к таковой, рассчитанной по адсорбции/десорбции водорода. В данном случае совпадение значений ЭХАП $H_{адс}$ и ЭХАП СО связано с тем, что поверхность НЧ после активации обогащена платиной и уже почти не содержит атомов меди, что подтверждает успешную активацию полученных образцов.

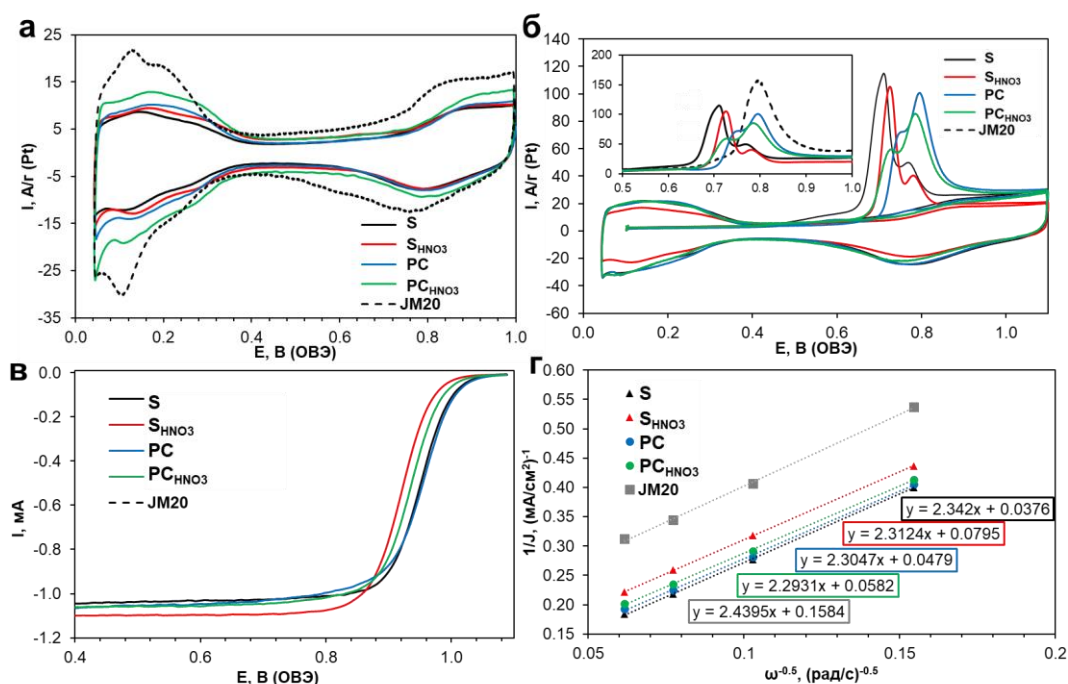


Рисунок 4.5 – 2 ЦВА PtCu/C и Pt/C катализатора после ЭХ активации, атмосфера Ar, 20 мВ/с (а); ЦВА электроокисления СО, 40 мВ/с (б); кривые РВК, 1600 об/мин, атмосфера O_2 , 20 мВ/с (в); зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E=0.90$ В (г). 0.1 М $HClO_4$

Циклические вольтамперограммы, соответствующие процессу десорбции СО на исследуемых материалах представлены на рисунке 4.5 б. Пик окисления между 0.6 и 1.0 В во всех случаях соответствует удалению предварительно адсорбированного монослоя СО с поверхности наночастиц (рисунок 4.5 б). Значительный сдвиг потенциала начала окисления СО в сторону меньших потенциалов характерен для образца S (0.65 В). При этом для всех биметаллических катализаторов окисление СО начинается при более низких потенциалах, чем на Pt/C (рисунок 4.5 б), что обусловлено ослаблением связи Pt-CO из-за эффекта легирования платины медью [6,98,138,139]. В работе [78], посвященной исследованию PtNi/C материалов показано, что разница в потенциале начала окисления СО для биметаллических катализаторов с различной структурой наночастиц зависит от степени дефектности поверхности НЧ.

Мульти-пики электроокисления СО наблюдаются для всех биметаллических образцов (рисунок 4.5 б). В литературе ведутся споры о происхождении множественных пиков в анализе электроокисления СО [139–142]. Так, в работах [139–142] показано, что причиной существования множественных пиков окисления СО может быть наличие в НЧ различных граней Pt, агломерации частиц, широкая дисперсии наночастиц по размеру и различие состава их поверхности. Поскольку в синтезированных биметаллических катализаторах присутствуют НЧ разного размера и состава, разделить влияние этих факторов на десорбцию СО не представляется возможным. Форма пиков окисления СО для каждой группы синтезированных материалов сплав (S и S_{HNO_3}) и луковица (PC и PC_{HNO_3}) совпадает, что свидетельствует об отличиях между исходными и полученными структурами. В то же время, особенности пиков десорбции СО, характерные для исходных образцов, сохраняются и после кислотной обработки.

Активность полученных катализаторов в РВК оценивали при различных скоростях вращения ВДЭ. На рисунке 4.5 в представлены кривые

электровосстановления кислорода. Количество электронов, участвующих в электровосстановлении молекулы кислорода для всех изученных образцов близко к 4. Согласно результатам расчета, проведенным по уравнению Коутецкого-Левича (рисунок 4.5 г) при потенциале 0.90 В образцы можно расставить в следующий ряд по увеличению кинетических токов: JM20 << S_{HNO3} < PC_{HNO3} < PC < S. Многие исследователи связывают величину активности в РВК биметаллических катализаторов с толщиной Pt-оболочки НЧ [143,144].

В работе, основанной на теоретических расчетах [145], показано, что толщина Pt-оболочки биметаллических НЧ связана со степенью поверхностной деформации, которая, в свою очередь, коррелирует с положением центра d-полосы металла оболочки и прочностью связи адсорбата. Регулирование толщины оболочки позволяет настраивать силу взаимодействия поверхность-адсорбат [145]. Примеры такого влияния приведены в работах [145–147]. Согласно этим работам, когда НЧ Pt катализируют РВК, сжатие связей Pt–Pt коррелирует со сдвигом вниз d-полосы, что ослабляет связь между Pt и оксигенированными частицами и увеличивает каталитическую активность. В отношении образцов группы РС, полученных многостадийным методом, снижение активности в РВК по сравнению с образцами группы S связано с высокой долей НЧ с толстой платиновой оболочкой, а также со снижением эффекта лиганда (рисунок 4.6б). По-видимому, в катализаторах группы S большее количество меди находится в приповерхностных слоях, и оказывает более сильное промотирующее влияние на каталитическую активность платины по сравнению с таковой в РС.

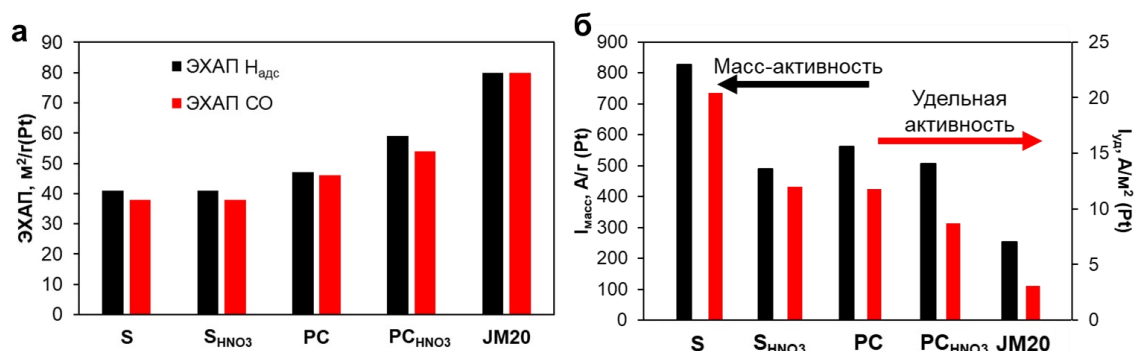


Рисунок 4.6 – Гистограммы значений ЭХАП (а), и масс- и удельной активности в РВК (б) PtCu/C и коммерческого Pt/C катализаторов

Кислотная обработка биметаллических образцов приводит к удалению меди с поверхности наночастиц. Для катализатора S снижение масс-активности является существенным: от 827 А/г (образец S) до 490 А/г (образец S_{HNO_3}) (рисунок 4.6б). Таким образом спад активности после кислотной обработки для образцов группы S составляет 40%, в то время как для катализаторов группы PC он составляет всего 10%.

Тем не менее, все исследованные PtCu/C материалы обладают более высокой активностью в РВК, чем коммерческий Pt/C катализатор. При этом наиболее активный образец S в 3.5 раза выше по масс-активности и в 6 раз выше по удельной активности по сравнению с JM20. Отметим, что в ходе исследования PtCu/C катализаторов были достигнуты значения активности в РВК, установленные департаментом энергетики США для ПОМТЭ катализаторов [15].

4.3 Применение электрохимического подхода к оценке влияния селективного растворения меди на характеристики PtCu/C катализаторов

Результаты физико-химических методов изучения состава/микроструктуры НЧ полученных PtCu/C материалов были дополнены детальным электрохимическим исследованием по методике, впервые

описанной нами в [100] (рисунок 4.7). Активность полученных катализаторов в РВК была измерена в процессе 7-этапного эксперимента. На каждом шаге проводилась активация электрода в диапазоне потенциалов 0.04–ВПП, при изменении значения ВПП (верхний предел потенциала) от 0.9 до 1.2 В с шагом в 0.05 В. Затем определялись значения масс-активности и наносились соответствующие маркеры на график зависимости $I_{\text{масс}}$ от ВПП. Таким образом для каждого образца было получено 7 маркеров, соответствующих 7 этапам эксперимента. Для каждой $I_{\text{масс}}$ –ВПП зависимости на графике представлены коэффициенты наклона прямолинейных участков (таблица на рисунке 4.7).

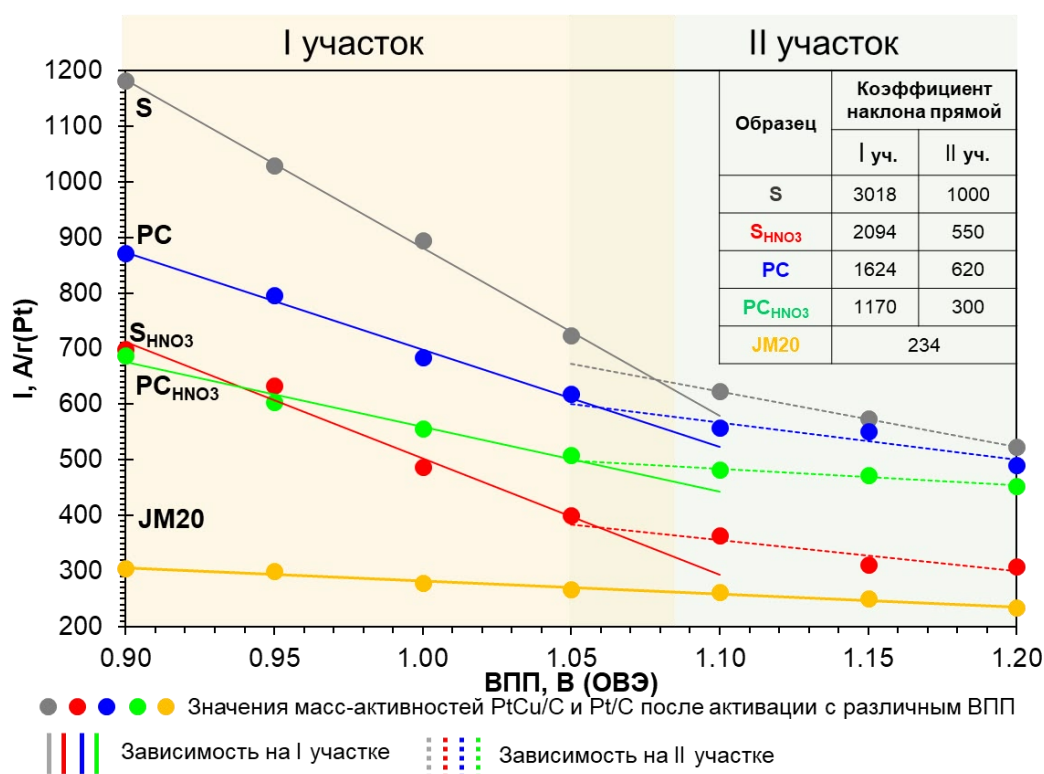


Рисунок 4.7 – Зависимости масс-активности от ВПП циклирования на стадии активации для PtCu/C и Pt/C катализаторов

Для всех биметаллических материалов на графике $I_{\text{масс}}$ –ВПП зависимости наблюдаются два характерных участка (рисунок 4.7). Первый прямолинейный участок (сплошные линии) соответствует четырем первым (менее положительным) значениям потенциалов. Этот участок характеризуется

быстрым спадом активности, что подтверждается коэффициентам наклона (значением тангенса угла наклона) прямой. По-видимому, этот участок соответствует более интенсивной реорганизации микроструктуры НЧ. Второй линейный участок (пунктирные линии) характеризуется более медленным снижением масс-активности катализаторов с ростом потенциала. Несмотря на предварительное селективное растворение части легирующего компонента, для de-alloyed образцов PC_{HNO_3} и S_{HNO_3} , также как и для их предшественников – PC и S, наблюдается более существенный спад активности именно на I участке, хотя и значительно менее резкий, чем для PC и S (наклон прямой на I участке 2094 против 3018 и 1170 против 1624, соответственно). Это свидетельствует о происходящей реорганизации de-alloyed НЧ, обусловленной процессами растворения и переосаждения металлов. Более высокая стабильность PC_{HNO_3} и S_{HNO_3} в этом эксперименте объясняется стабилизацией состава в результате селективного растворения меди на этапе предварительной кислотной обработки. Отметим, что образец PC_{HNO_3} характеризуется менее резким спадом активности на I участке по сравнению с S_{HNO_3} , что обусловлено наличием более стабильной платиновой оболочки в луковичной структуре НЧ, сформированной изначально, т. е. уже на этапе синтеза.

Значения масс-активности, измеренные на образцах, активированных до значений ВПП 1.0 и 1.2 В (рисунок 4.7), коррелируют с полученными ранее данными [100]. Это свидетельствует о преобладающем влиянии именно диапазона потенциала нежели количества циклов в условиях проведенного эксперимента на одном каталитическом слое [100].

Различная чувствительность активности к значениям верхнего потенциала активации на двух участках зависимости характерна для исходных и кислотно предобработанных материалов S и PC (рисунок 4.7). Это может означать, что после химической обработки наночастицы и сам катализатор не претерпевают критических структурных изменений.

Судя по чувствительности масс-активности к значению ВПП, наиболее существенные изменения в структуре НЧ происходят при активации катализаторов до значения ВПП = 1.06–1.08 В, соответствующего точкам излома $I_{\text{масс}}$ –ВПП зависимостей PtCu/C материалов (рисунок 4.7). Дальнейшее увеличение ВПП при активации биметаллических платиномедных катализаторов не имеет смысла с точки зрения стабилизации структуры наночастиц. В то же время известно, что повышение ВПП при активации и стресс-тестировании катализаторов может усиливать деградацию носителя, изменять вклад некоторых механизмов в общую деградацию катализаторов. С учетом вышеизложенного, оптимальным верхним пределом потенциала ЭХ активации для биметаллических катализаторов можно считать значение 1.0 В.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что 1) катализаторы, подвергнутые кислотной обработке, демонстрируют ЭХ поведение сходное с поведением исходных катализаторов (состояние «как получено»); 2) несмотря на близость состава и формирование вторичной структуры оболочка-ядро после кислотной обработки, PtCu наночастицы «помнят» первичную микроструктуру и сохраняют обусловленные ей особенности ЭХ поведения. Реакция электровосстановления кислорода, являющаяся структурно чувствительной реакцией, позволяет оценить различия в поведении материалов, обусловленные реорганизацией НЧ в результате процессов селективного растворения меди и растворения/переосаждения платины в ходе ЭХ активации.

5 ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТАВА PtCu/C КАТАЛИЗАТОРОВ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ DE-ALLOYED МАТЕРИАЛОВ

В предыдущей главе было рассмотрено влияние структуры НЧ на функциональные параметры платино-медных катализаторов и установлено, что после селективного растворения легирующего компонента исходная структура НЧ все еще влияет на характеристики материалов. Примечательным оказался тот факт, что независимо от исходной структуры после ЭХ активации PtCu/C катализаторы приходят к одинаковому составу – около PtCu_{0,3}. В связи с этим необходимо рассмотреть, как исходный состав НЧ повлияет на свойства материалов после ЭХ активации.

Поскольку по результатам исследований, описанных в главе 4, материал со структурой сплав проявил более высокую активность, чем катализатор со структурой луковица, а сам синтез таких материалов более прост, изучение роли исходного состава проводили для материалов-сплавов.

В данной главе задачами исследования являлось получение ряд материалов, подвергнуть их ЭХ активации в установленном оптимальном режиме активации 0.04–1.0 В и исследовать структурные и электрохимические характеристики после активации. Ряд PtCu/C катализаторов с исходным теоретическим составом от PtCu_{0,25} до PtCu₂ был получен по методике, описанной в разделе 2.2.2 (Глава 2).

5.1 Структурные характеристики PtCu/C катализаторов с различным содержанием меди

Полученные одноэтапным восстановлением в жидкой фазе PtCu/C образцы характеризуются близкой массовой долей платины от 17.3 до 22.1% (таблица 5.1). Общее содержание меди в катализаторах, определенное методом РФЛА, увеличивается от образца S1 (PtCu_{0,2}) к образцу S6 (PtCu_{1,9}). Следует отметить, что фактические составы близки к составам, рассчитанным по загрузке прекурсоров в маточный раствор.

Таблица 5.1 Состав и структурные характеристики полученных PtCu/C и коммерческого Pt/C материалов

Образец	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu})$, %	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{кр}}$, нм (РФА)	Состав (з-н Вегарда, РФА)	Состав (РФЛА)
S1	20.8	19.3	2.9	PtCu _{0.20}	PtCu _{0.2}
S2	23.6	21.6	3.1	PtCu _{0.35}	PtCu _{0.3}
S3	21.4	18.8	3.1	PtCu _{0.46}	PtCu _{0.4}
S4	25.7	17.9	2.7	PtCu _{0.60}	PtCu _{1.3}
S5	33.6	22.1	2.2	PtCu _{0.76}	PtCu _{1.6}
S6	30.7	17.3	1.8	PtCu _{2.18}	PtCu _{1.9}
JM20	-	20	2.5	-	-

Рентгеновские дифрактограммы PtCu/C материалов (рисунок 5.1) имеют вид, характерный для биметаллических катализаторов на основе платины [6,14,129]. Для дифрактограмм представленных образцов характерен сдвиг максимума пиков (111) и (200) в область больших углов 2 тета по сравнению с Pt/C. Положение пиков на рентгенограммах PtCu/C материалов находится между позициями Pt (39.9 и 46.3) и Cu (43.2 и 50.5), что свидетельствует о сплавлении платины и меди (рисунок 5.1) [6,14,129]. Кроме того, углы дифракции смещаются к более высоким значениям по мере увеличения содержания Cu в образцах. Это связано с тем, что межплоскостное расстояние в кристаллической решетке чистой Cu меньше, чем в решетке чистой Pt и по мере увеличения содержания Cu межплоскостное расстояние в кристаллической решетке твердого раствора постепенно уменьшается [127]. Так для образца S1 с наименьшим атомным содержанием меди положение максимума наблюдается при значении 2θ 40.4 град., а для образца S6 – при 42.2 град. Наличие широких пиков на рентгенограммах образцов подтверждают образование наноразмерных платиносодержащих частиц (рисунок 5.1).

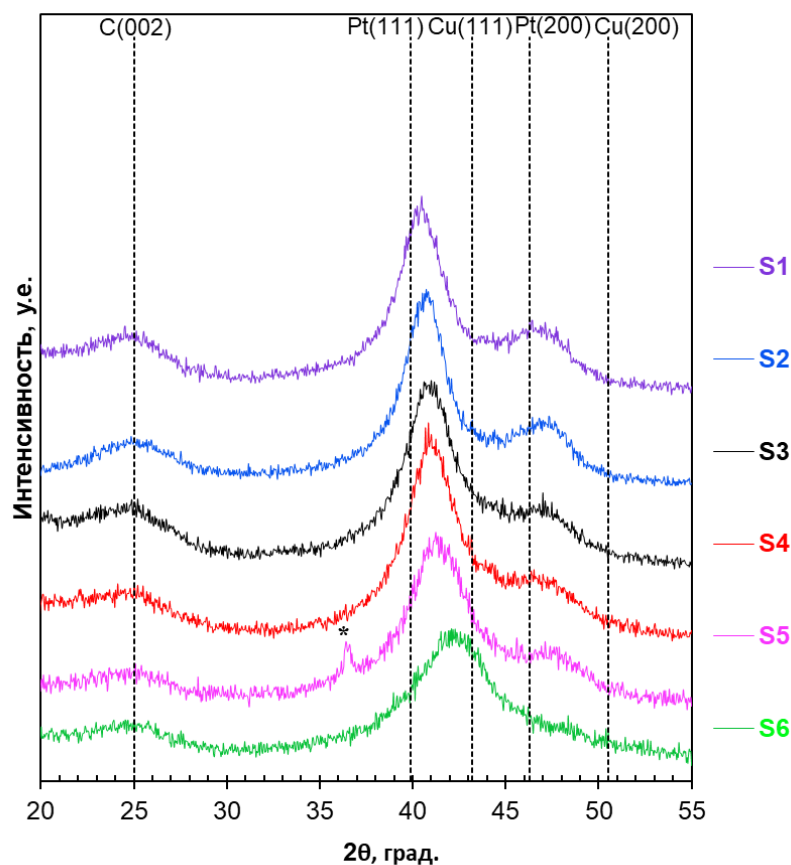


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы полученных PtCu/C образцов

На рентгенограмме образца S5 наблюдается слабый пик CuO (111) в районе 36.5 град. [96]. Тот факт, что на рентгенограммах большинства биметаллических материалов отсутствуют характерные пики оксидов меди не исключает их присутствие на поверхности образцов в аморфизированном состоянии [121]. Отметим, что с увеличением содержания меди в катализаторах от образца S1 к образцу S6 наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение ширины пиков (111) и (200) на рентгенограммах (рисунок 5.1). Для материалов S1-S3 значения средних размеров кристаллитов, определенные по уравнению Шеррера, близки, тогда как при переходе от S3 к S6 происходит их существенное уменьшение от 3.1 до 1.8 нм. (таблица 5.1).

Для образцов S1-S3 и S6 атомное соотношение металлов в наночастицах, рассчитанное по закону Вегарда, практически совпадает со значениями,

определенными с помощью РФЛА, что косвенно свидетельствует о полном сплавлении платины и меди (таблица 5.1). Расхождения, наблюдаемые для образцов S4 и S5, могут быть обусловлены неполным вхождением меди в решетку платины вследствие одновременного образования оксидов меди.

5.2 Зависимость активности в РВК от исходного содержания меди в PtCu/C катализаторах

На рисунке 5.2 представлены циклические вольтамперограммы стадии активации катализаторов S1-S6 и коммерческого Pt/C аналога JM20. По изменению токов в водородной и кислородной областях ЦВА можно сделать вывод о происходящей разработке и последующей стабилизации электрохимически активной поверхности электродов (рисунок 5.2). На первых циклах в процессе ЭХ активации PtCu/C образцов на ЦВА отсутствуют четко выраженные пики адсорбции/десорбции водорода в диапазоне потенциалов 0.04–0.35 В. Примечательно, что характер развития поверхности различается для образцов S1-S3 и S4-S6. Так, для образцов S4-S6 характерно уменьшение токов в водородной области и сдвиг катодного пика восстановления Pt-OH примерно от 0.65 до 0.75 В в процессе циклирования. Вольтамперограммы образцов S1-S3 стабилизируются быстрее (за меньшее число циклов) как в водородной, так и в кислородной области по сравнению с S4-S6 (рисунок 5.2).

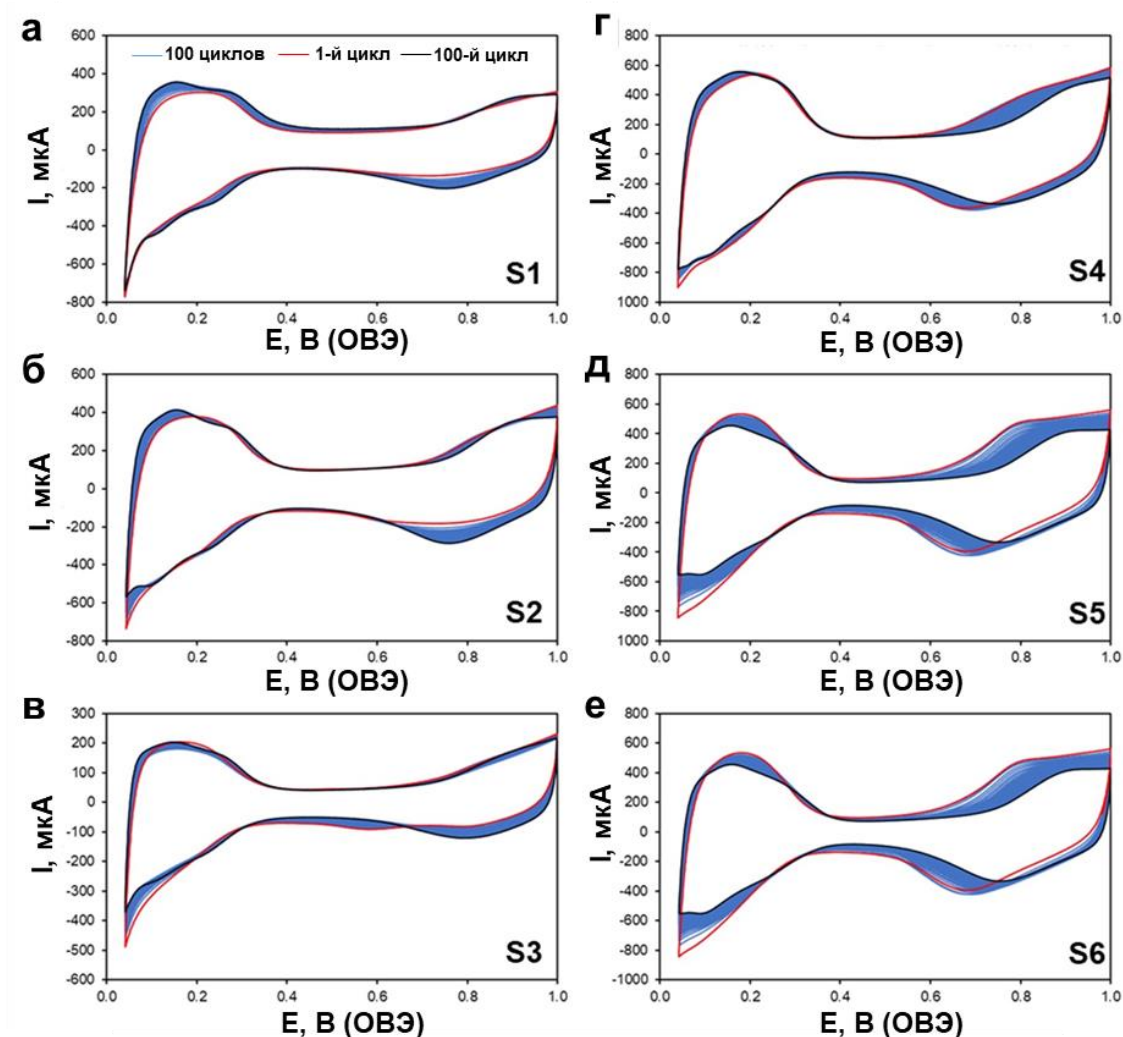


Рисунок 5.2 – 100 ЦВА, зарегистрированных на стадии ЭХ активации полученных образцов PtCu/C. 200 мВ/с, 0.1 М HClO₄, атмосфера Ar

На последних циклах стадии активации на ЦВА образцов с меньшим содержанием меди (S1-S3) становятся различимы пики десорбции сильно и слабо связанного водорода (0.04–0.35 В), что в большей степени характерно для однокомпонентных платиновых катализаторов) [97,111]. Это связано с обогащением поверхности наночастиц платиной (рисунок 5.2) [97,111].

После ЭХ активации содержание меди уменьшается во всех исследованных биметаллических материалах. В результате состав катализаторов после активации соответствует формулам PtCu_{0.2} - PtCu_{0.3} (таблица 5.2). Существенное несоответствие состава биметаллических

катализаторов в состояниях «как получено» и в условиях их фактического использования, то есть после предшествующей активации, – характерная ситуация для двухкомпонентных систем, которая требует дополнительного исследования [120,148,149] (таблица 5.2).

Штрассер и соавт. показали, что, независимо от исходного состава, даже термически обработанные PtCu/C катализаторы характеризуются близким составом – около PtCu_{0.25} после электрохимической обработки [148]. Как уже обсуждалось выше, это связано существованием предела разделения, по достижению которого затрудняется растворение легирующего компонента. В процессе стандартизации поверхности электрода также происходит растворение аморфизированных оксидов меди вследствие их химического взаимодействия с кислотой, содержащейся в электролите [149]. Таким образом, в процессе стадии ЭХ активации во всех полученных PtCu/C электрокатализаторах происходят процессы селективного растворения меди, приводящие к образованию биметаллических наночастиц с de-alloyed структурой и поверхностью, обогащенной атомами платины [149].

Таблица 5.2 Состав и функциональные характеристики PtCu/C и Pt/C материалов после активации

Образец	Состав после ЭХ активации (РФЛА)	ЭХАП $N_{адс}$, $м^2/г(Pt)$	I_k , мА	$I_{уд}$, $А/м^2(Pt)$	$E_{1/2}$, В
S1	PtCu _{0.2}	43	1.6	8.1	0.91
S2	PtCu _{0.2}	35	1.7	10.9	0.91
S3	PtCu _{0.3}	31	2.2	13.6	0.92
S4	PtCu _{0.3}	43	3.5	18.8	0.93
S5	PtCu _{0.3}	42	3.7	21.4	0.93
S6	PtCu _{0.3}	47	4.6	23.1	0.94
JM20	Pt	80	1.2	3.1	0.90

Согласно литературным данным [24] в процессе активации также происходит растворение и переосаждение платины. Поскольку в образцах S1-

S3 изначально содержит гораздо меньше меди, чем в образцах S4-S6, мы полагаем, что электрохимические процессы, приводящие к формированию de-alloyed структуры, происходят быстрее в S1-S3. Далее по мере циклирования на стадии активации в S1-S3 преимущественно происходят процессы, направленные на растворение/пересаживание платины. В результате образуется менее дефектная, «залеченная» платиновая оболочка. Известно, чем толще платиновая оболочка наночастиц, тем меньше эффект лиганда и тем меньшей активностью в РВК характеризуется катализатор. Исходя из этого для образцов S4-S6 предполагается более тонкая платиновая оболочка.

Циклические вольтамперограммы PtCu/C катализаторов, прошедших стадию ЭХ активации, имеют вид характерный для Pt-содержащих электрокатализаторов (рисунок 5.3) [6]. В водородной области четко наблюдается пик адсорбции атомарного водорода на грани Pt (110) при 0.15 В, пик десорбции водорода на грани Pt (100) наиболее выражен для образца S3 при 0.27 В, и наименее выражен для образцов с наибольшим исходным содержанием меди – S5 и S6, как это характерно для биметаллических катализаторов [97]. Для образцов S4-S6 характерный анодный пик в области потенциалов 0.8–0.9 В, связанный с образованием оксигенированных адсорбатов, смещается в сторону больших потенциалов по сравнению с другими изученными PtCu/C и Pt/C материалами. Это указывает на замедленное образование оксидов Pt после ЭХ активации. Подобное явление отмечал Strasser и соавт. [91]. Следует отметить, что корреляции между исходным составом PtCu/C и площадью активной поверхности катализаторов не наблюдается (таблица 5.2) Близкими значениями ЭХАП характеризуются образцы S1 и S4-S6, а также S2-S3 (таблица 5.2).

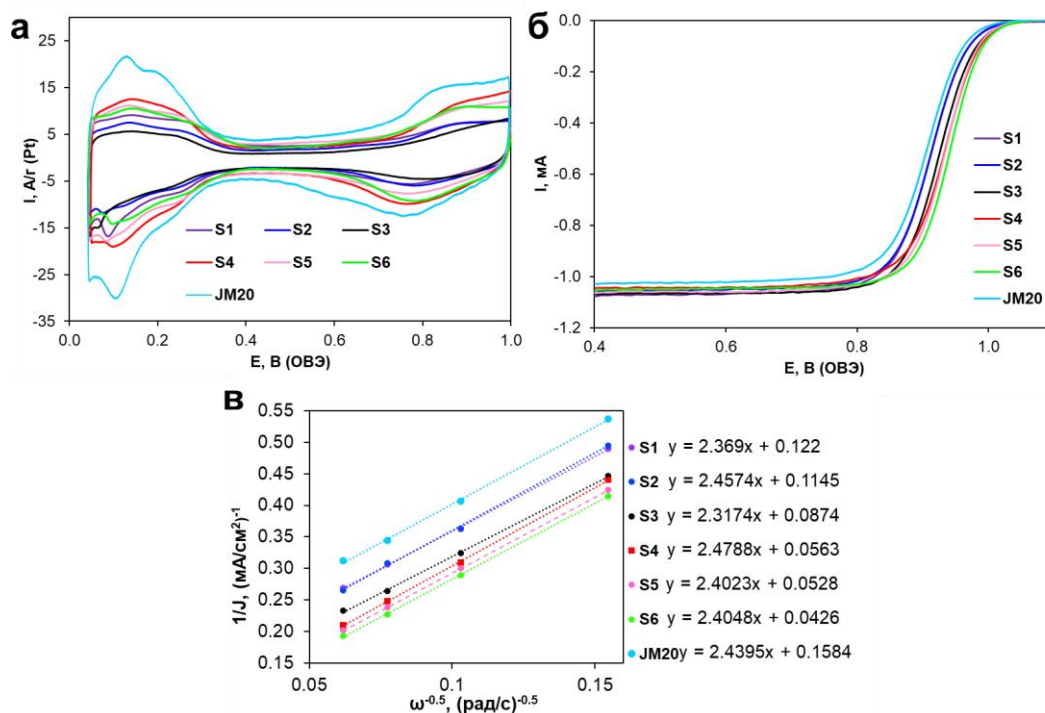


Рисунок 5.3 – 2 ЦВА PtCu/C и Pt/C катализаторов после ЭХ активации, атмосфера Ar, 20 мВ/с (а); кривые РВК, 1600 об/мин, атмосфера O_2 , 20 мВ/с (б); зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E=0.90$ В (в). 0.1 М $HClO_4$

Линейные вольтамперограммы исследуемых катализаторов в РВК, зарегистрированные на ВДЭ при 1600 об/мин, представлены на рисунке 5.3 б. Образцы S4-S6 характеризуются одинаковыми значениями потенциала кислородной полуволны (таблица 5.2, рисунок 5.3 б). По мере уменьшения исходного содержания меди в образцах от S3 к S1, кривые РВК и значения потенциала полуволны сдвигаются в область меньших потенциалов (таблица 5.2, рисунок 5.3 б).

Величина кинетического тока, рассчитанного из зависимостей, представленных в координатах Коутецкого-Левича (рисунок 5.3 в), немонотонно увеличивается от 1.6 до 4.6 мА в ряду $S1 \approx S2 < S3 < S4 \approx S5 < S6$ (таблица 5.2). Таким образом, масс- и удельная активности катализаторов в РВК скачкообразно увеличивается по мере увеличения содержания меди в

исходных образцах (таблица 5.2, рисунок 5.4). Данное явление установлено нами в работе [115] Важно, что активность в РВК всех полученных PtCu/C катализаторов значительно превышает таковую для коммерческого Pt/C катализатора JM20 (250 А/г(Pt)) с близкой массовой долей платины (таблица 5.2).

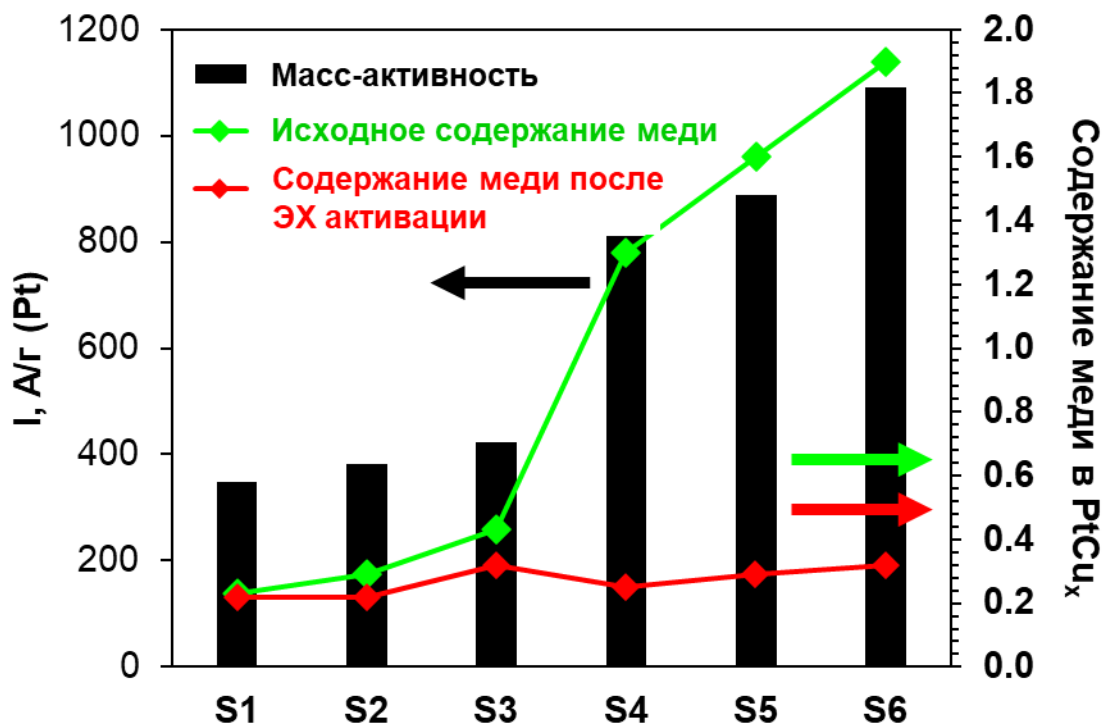


Рисунок 5.4 – Значения масс-активностей и содержание меди в PtCu_x/C катализаторах до и после ЭХ активации

Расчеты, проведенные в [150,151], и анализ поведения модельных систем [150] показали, что в биметаллических PtCu наночастицах со структурой «твердый раствор» межатомное расстояние уменьшено по сравнению с Pt, длина связи Pt-Pt сокращается. Это облегчает адсорбцию кислорода на поверхности катализатора, способствует разрыву связи О-О, тем самым ускоряя процесс восстановления кислорода. Составы исследуемых нами PtCu/C катализаторов после их активации близки так же, как и значения ЭХАП (таблица 5.2). Казалось бы, это должно обуславливать близость активности в РВК для всех изученных материалов. Однако, активность в РВК

активированных PtCu/C катализаторов сильно зависит от их предыстории, а именно – от содержания меди в исходных образцах PtCu/C в состоянии «как получено» (рисунок 5.4). По мере увеличения концентрации меди в образцах S1-S3 от PtCu_{0.2} до PtCu_{0.4} наблюдается плавное повышение масс-активности от 347 до 422 А/г(Pt). При переходе к образцу S4 (PtCu_{1.3}) происходит скачкообразное повышение масс-активности до 810 А/г(Pt), а далее, для образцов S5 (PtCu_{1.6}) и S6 (PtCu_{1.9}), – вновь её плавное повышение до 888 и 1091 А/г(Pt), соответственно. Сходное явление увеличения активности по мере увеличения исходного содержания никеля в диапазоне составов от PtNi_{0.2} до PtNi_{2.3} наблюдали авторы работы [152]. Учитывая, что наблюдаемое немонотонное повышение активности не связано с фактическим составом PtCu наночастиц, на поверхности которых происходит реакция, можно сделать предположение, что наблюдаемая разница в активности обусловлена существенным различием структуры de-alloyed PtCu наночастиц.

5.3 Морфология de-alloyed PtCu/C катализаторов со структурой наночастиц твердый раствор с различным исходным составом

С целью обнаружения разницы в структурных характеристиках ряда PtCu/C материалов предпринята попытка изучить микроструктуру PtCu/C образцов после завершения стадии ЭХ активации. Для этого слой каталитических чернил был счищен с торца ВДЭ и далее исследован методом ПЭМ и ЭДС. На рисунке 5.5 представлены Изображения ПЭМ полученных PtCu/C электрокатализаторов, а также результаты сканирования в линию состава нескольких наночастиц для каждого материала.

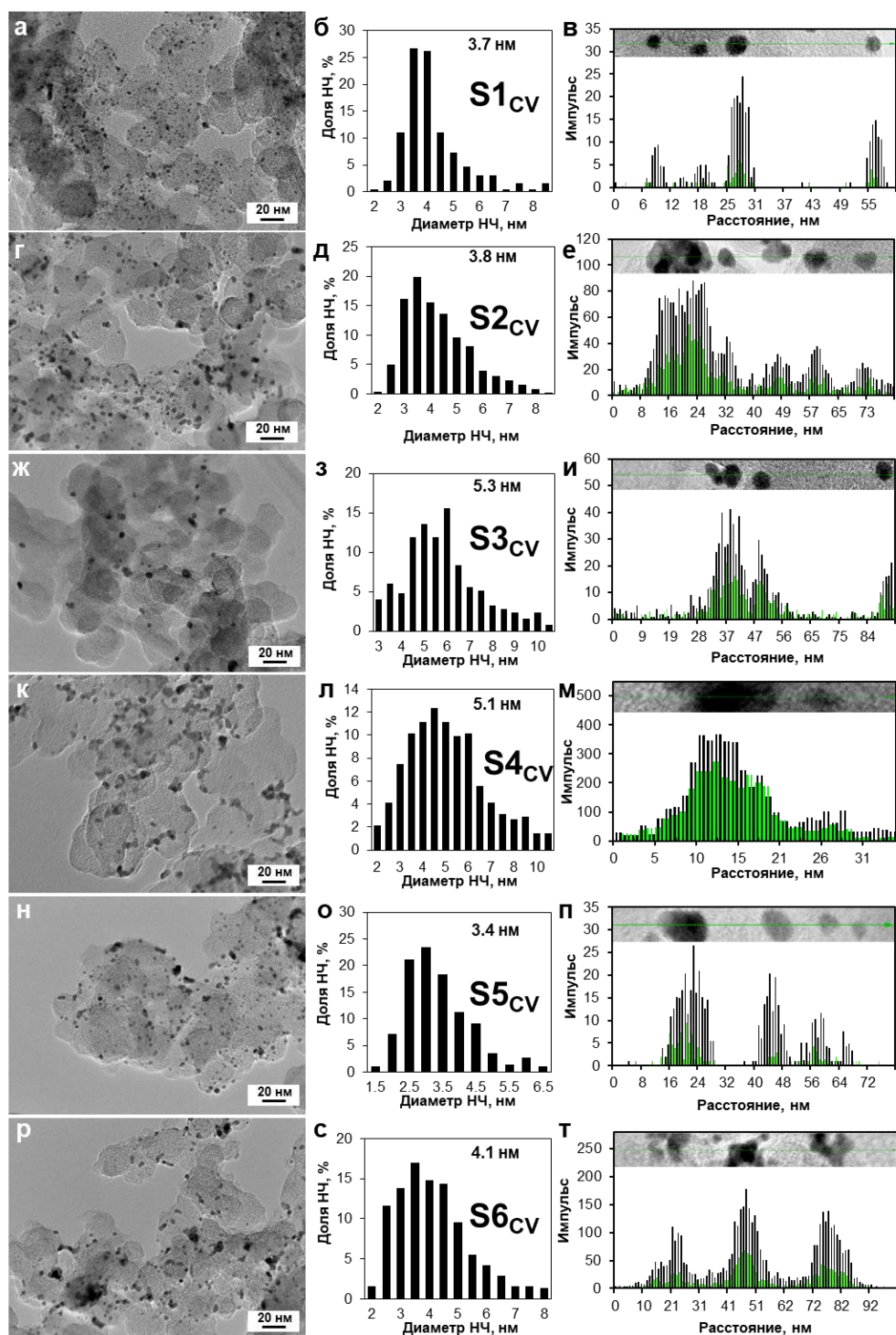


Рисунок 5.5 – Изображения ПЭМ (а – S1, г – S2, ж – S3, к – S4, н – S5, р – S6) PtCu/C образцов; гистограммы распределения наночастиц по размерам в соответствующих материалах (б, д, з, л, о, с). Сканирование в линию НЧ (в, е, и, м, п, т) представлены гистограммами распределения Pt (черный) и Cu (зеленый) и соответствует вставленному ПЭМ-участку

Для образцов S1, S2 и S5 наблюдается равномерное распределение наночастиц по поверхности углеродного носителя (рисунок 5.5 а, г, н). Образец S6 характеризуется наличием относительно большого количества агломератов наночастиц (рисунок 5.5 р). Отметим, что происхождение агрегатов наночастиц в разных образцах может различаться. Ранее в [87] было показано, что в ходе стадии активации может происходить слияние 2–3-х близко расположенных наночастиц, приводящее к образованию палочковидных структур. Такие структуры наблюдаются в образцах S4-S6, то есть в тех материалах, где меди изначально содержалось больше.

Для активированного катализатора S1 наблюдается самое узкое распределение наночастиц по размерам и малый средний размер наночастиц – около 3.7 нм (рисунок 5.5 б). Вероятно, наночастицы в этом образце претерпевают наименьшие структурные изменения, поскольку селективное растворение меди из них происходит в наименьшей степени.

Сравнение гистограмм размерного распределения наночастиц, проведенное с учетом исходного состава материалов, позволяет разделить активированные PtCu/C катализаторы на 3 группы: 1) образцы S1 и S2, характеризующиеся наименьшим размером наночастиц и наиболее их узким размерным распределением; 2) образцы S3 и S4 с наибольшим средним размером и наиболее широким размерным распределением; 3) образцы S5 и S6, вновь демонстрирующие относительно небольшой средний размер и более узкое и упорядоченное размерное распределение, чем образцы 2-й группы (рисунок 5.5). Отметим, что сканирование в линию состава отдельных наночастиц и агрегатов в активированных катализаторах, подтвердило наличие в них атомов обоих компонентов – Pt и Cu (рисунок 5.5 в, е, и, м, п, т).

Полученные результаты ПЭМ не позволяют сделать выводы о различии структуры наночастиц в активированных PtCu/C катализаторах так же, как и о составе/структуре поверхностных слоев наночастиц [153]. По-видимому, обнаружение столь тонких различий возможно при выполнении ПЭМ

исследований с высоким разрешением на модельных объектах, например, при изучении отдельных весьма крупных (более 10 нм) наночастиц, как это сделал Hodnik и соавт. в [24]. Согласно полученным ими данным поверхность наночастиц в de-alloyed PtCu/C катализаторах представляет собой несколько атомных слоев платины. При этом авторы [24] отмечают, что некорректно говорить о шероховатости поверхности наночастиц размером менее 10 нм. По-видимому, для таких наночастиц важнейшими факторами, влияющими на активность в РВК, являются наличие поверхностных дефектов и атомов легирующего компонента в приповерхностных слоях. Например, авторы [154] отмечают, что чем больше никеля содержится в приповерхностных слоях PtNi/C, тем выше активность катализатора в РВК.

Чтобы понять основную причину повышения активности исследованных материалов в РВК, а именно различное исходное и остаточное содержание меди, изучить структуру de-alloyed наночастиц, образующихся после активации, мы провели более точный анализ состава материалов после активации методом РФЭС. В данном случае исходный образец S6 был выбран в качестве эталонного образца.

На рисунке 5.6 (а, б) представлены Pt4f_{7/2,5/2} спектры образцов S6 и S6_{CV}, соответственно, а в таблице 5.3 приведены энергии связи компонентов Pt4f_{7/2} спектров для образцов, исследованных после стадии активации. Энергии связи компонентов А Pt4f_{7/2} спектров (70.7 эВ), имеющих существенную асимметрию, соответствуют металлическому состоянию атомов платины, а компонентов С (73.0 эВ) - оксиду PtO [120,129,155]. Помимо компонентов Pt4f_{7/2,5/2} спектров в этой же области энергий связи присутствуют Cu3p_{3/2,1/2} спектры металлической меди (74.8 и 77.3 эВ) и оксида меди (76.7 и 79.3 эВ). Cu3p_{3/2,1/2} спектры металлической меди и оксида меди были получены в ходе проведенного эксперимента. По ним определены энергии связи компонентов этих спектров, значения которых согласуются с литературными данными

[156]. $Pt4f_{7/2,5/2}$ спектры всех исследованных образцов имеют аналогичный вид, а относительное содержание оксида PtO лежит в пределах 11-13%.

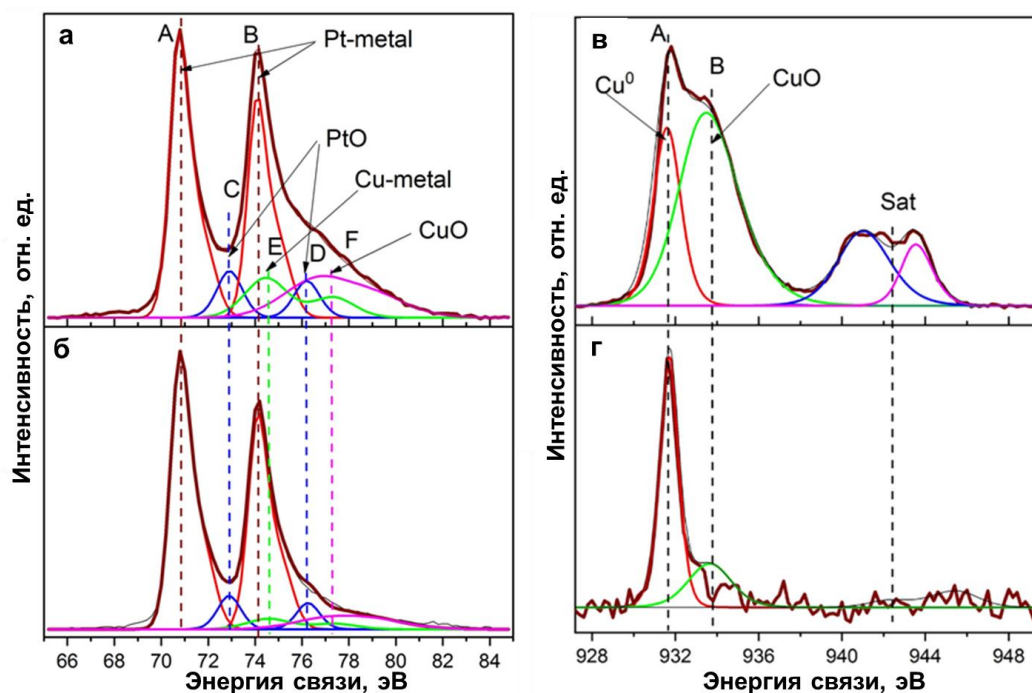


Рисунок 5.6 – $Pt4f_{7/2,5/2}$ спектры образцов: (а) $Pt4f_{7/2,5/2}$ спектр образца S6, (б) $Pt4f_{7/2,5/2}$ спектр образца S6CV; $Cu\ 2p_{3/2,1/2}$ спектры образцов: (в) образца S6, (г) образца S6CV

Таблица 5.3. Энергии связи компонентов $Pt4f_{7/2}$ и $Cu2p_{3/2}$ спектров, относительные содержания окислов PtO/Pt и CuO/Cu и относительное содержание Cu/Pt для образцов, подвергнутых ЭХ активации. В скобках – абсолютное значение стандартного отклонения измеренной величины в единицах последнего знака.

Образец	Энергия связи, эВ		PtO/Pt отн. ед.	Энергия связи, эВ		CuO/Cu отн. ед.	Cu/Pt отн. ед.
	A	C		A	B		
S1CV	70.76(4)	72.96(1)	0.12(1)	931.60(3)	934.89(20)	0.94(2)	0.35(4)
S3CV	70.72(2)	72.87(5)	0.11(1)	931.63(3)	935.27(3)	0.17(4)	0.29(4)
S6CV	70.75(2)	72.92(4)	0.12(1)	931.65(1)	935.00(19)	0.19(3)	0.22(5)

На рисунке 5.6 (в,г) представлены $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектры образцов S6 и S6_{CV}. Значения энергий связи компонентов $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектров всех образцов приведены в таблице 5.3. Как видно из рисунков, $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектр образца S6 характеризуется малым содержанием компоненты А (энергия связи 931.6 эВ), соответствующей металлической меди [120,129,155,157] и большим содержанием компоненты В (энергия связи 933.7 эВ), отвечающей оксиду меди CuO [155,158], тогда как $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектр образца S6_{CV} соответствует спектру металлической меди с малым содержанием ее оксида (менее 20 %). Для $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектров оксида меди CuO характерна существенная асимметрия основной линии (933.7 эВ), а также наличие сателлитной структуры (компоненты С и D), отсутствующей у $\text{Cu}2p_{3/2}$ спектра металлической меди (931.6 эВ).

Энергия связи металлической меди (931.6 эВ) в спектре $\text{Cu}2p_{3/2}$ сдвинута на ~1.0 эВ в сторону меньших энергий по сравнению со стандартным значением 932.6 эВ [41, 44]. Разница в 1.0 эВ для энергии связи металлической меди спектра $\text{Cu}2p_{3/2}$ может быть обусловлена расположением атомов меди на графитовой сетке носителя и/или их покрытием атомами платины в объеме Pt-Cu наночастиц. Энергии связи спектров оксида меди $\text{Cu}2p_{3/2}$ имеет значения (933.7 эВ), совпадающие со стандартными [155,158], т. е. сдвиг на 1 эВ отсутствует. По данным таблицы 5.3 степень окисления меди в активированных образцах снижается с увеличением исходного содержания меди. Аналогичная зависимость наблюдается и при относительном содержании Cu/Pt.

Из общих соображений понятно, что в процессе ЭХ активации образцов, содержащих в исходном состоянии большее количество меди, происходит существенная реорганизация структуры за счет растворения значительного количества легирующего компонента. Ранее Guo и соавт. [61] показали, что наличие в поверхностных слоях наночастиц вакансий меди, образующихся в результате её селективного растворения, способствует последующему повышению активности PtCu/C электрокатализаторов. Можно предположить,

что изначально большее содержание меди в двухкомпонентном твердом растворе в итоге приводит к образованию большого количества вакансий. Это увеличивают адсорбционную способность поверхности платины к интермедиатам HO^* и одновременно ослабляет адсорбцию интермедиата O^* [61].

5.4 Получение высокоактивного PtCu/C материала методом химической обработки. Особенности деградации

ЭХ активация PtCu/C материала с высоким содержанием меди позволяет получить электрокатализатор, характеризующийся высокой активностью в РВК. Однако ЭХ обработка не пригодна для получения больших количеств материала и масштабирования. В связи с этим была произведена химическая обработка катализатора S6 в 1М HNO_3 в течение 3-х часов. Полученный материал, маркированный как S6_{HNO_3} , а также коммерческий Pt/C катализатор JM20 были всесторонне изучены физико-химическими и электрохимическими методами, что представлено в нашей работе [159].

Массовая доля платины в образце S6_{HNO_3} увеличивается по сравнению с образцом S6, что вызвано растворением значительной части легирующего компонента (таблица 5.1, таблица 5.2). Содержание меди, определенное методом РФЛА, после кислотной обработки уменьшается почти в 4 раза (таблица 5.1, таблица 5.2).

Таблица 5.4 Состав и структурные параметры PtCu/C после кислотной обработки и коммерческого Pt/C материалов

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{кр}}$, нм (РФА)	$D_{\text{нч}}$, нм (ПЭМ)	Состав (з-н Вегарда, РФА)	Состав (РФЛА)
S6_{HNO_3}	23.3	2.6	3.2	$\text{PtCu}_{0.6}$	$\text{PtCu}_{0.5}$
JM20	20.0	2.5	2.7	-	-

Рентгенограмма PtCu/C катализатора, полученного в результате кислотной обработки представлена в сравнение с таковой для коммерческого Pt/C аналога на рисунке 5.7. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера для S_{6HNO_3} оказался близок к среднему размеру для JM20 (таблица 5.4). Состав металлической компоненты, определенный по закону Вегарда близок к составу по РФЛА, что свидетельствует об отсутствии меди на поверхности катализатора в виде оксидов и собственной фазы и вхождением d-металла в кристаллическую решетку платины (таблица 5.4, рисунок 5.7).

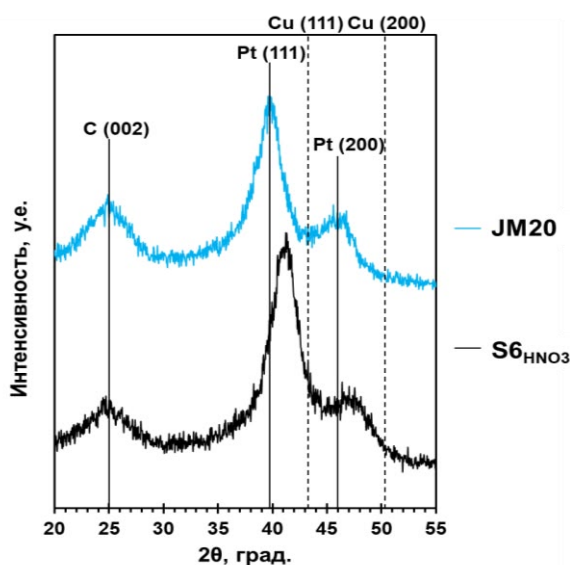


Рисунок 5.7 – Рентгенограммы полученного PtCu/C и коммерческого Pt/C образцов

По фотографиям ПЭМ, был рассчитан средний размер наночастиц в исследуемых материалах и изучена их размерная дисперсия (рисунок 5.8). Распределение металлических наночастиц по поверхности носителя более равномерно в коммерческом Pt/C образце (рисунок 5.8 д-з), по сравнению с PtCu/C (рисунок 5.8 а-г). Наличие агломератов размером 10–15 нм характерно для S_{6HNO_3} , как и для материала S6 (рисунок 5.5 р, рисунок 5.8 а-б).

Исследуемые образцы характеризуются близким средним размером НЧ, однако в JM20 наблюдается более узкая размерная дисперсия. Рассчитанное межплоскостное расстояние в наночастицах Pt/C материала – 0.225 нм,

указывает на присутствие грани платины (111). Уменьшение межплоскостного расстояния в образце PtCu/C около 0.205 нм соответствует грани {111} [160] и указывает на деформацию кристаллической решетки твердого раствора на основе платины, по сравнению с Pt/C (рисунок 5.8 в, ж).

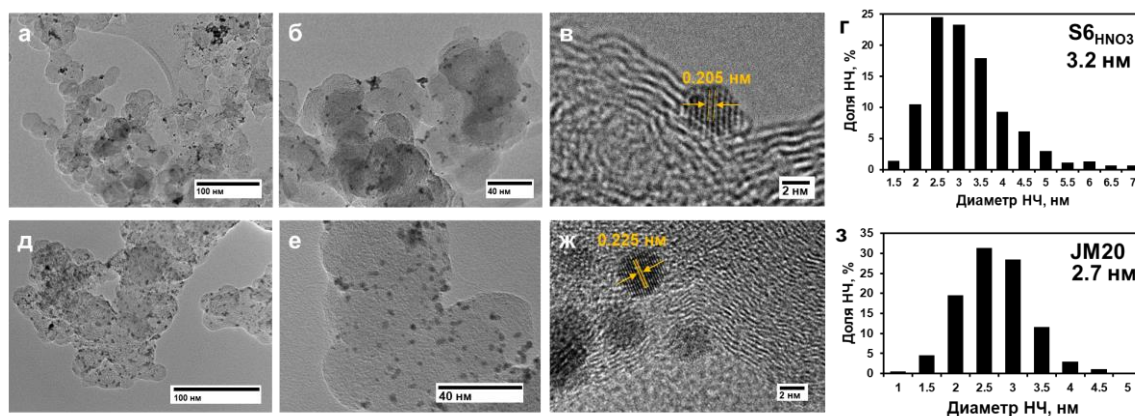


Рисунок 5.8 – Изображения ПЭМ образцов: S6_{HNO3} (а-в) и JM20 (д-ж). Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах (г, з). На фотографиях ПЭМ с высоким разрешением (в, ж) определены межплоскостные расстояния для НЧ

Для образца S6_{HNO3} было проведено элементное картирование поверхности и сканирование состава нескольких наночастиц в линию методом ЭДС (рисунок 5.9). Результаты элементного картирования и линейного сканирования состава отдельных наночастиц подтверждают наличие в них двух компонентов с мольным соотношением Pt : Cu = 1 : 0.6, что также соответствует результатам РФЛА и РФА.

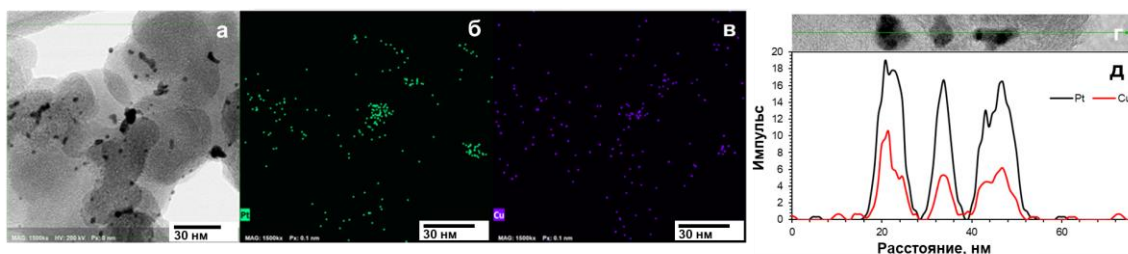


Рисунок 5.9 – Фотография СТЭМ образца S6_{HNO3} (а, г) и элементное картирование соответствующего участка: Pt (б) и Cu (в). Сканирование в линию нескольких НЧ (д) на выбранном участке (г)

По результатам циклической вольтамперометрии (рисунок 5.10 а, б) после стадии активации образцы $S6_{HNO_3}$ и JM20 характеризуются ЭХАП, определенной по водороду, 39 и 80 $m^2/g(Pt)$ соответственно (таблица 5.5). Несмотря на близкий средний размер НЧ биметаллический катализатор характеризуется пониженной ЭХАП вследствие образования большого числа агломератов.

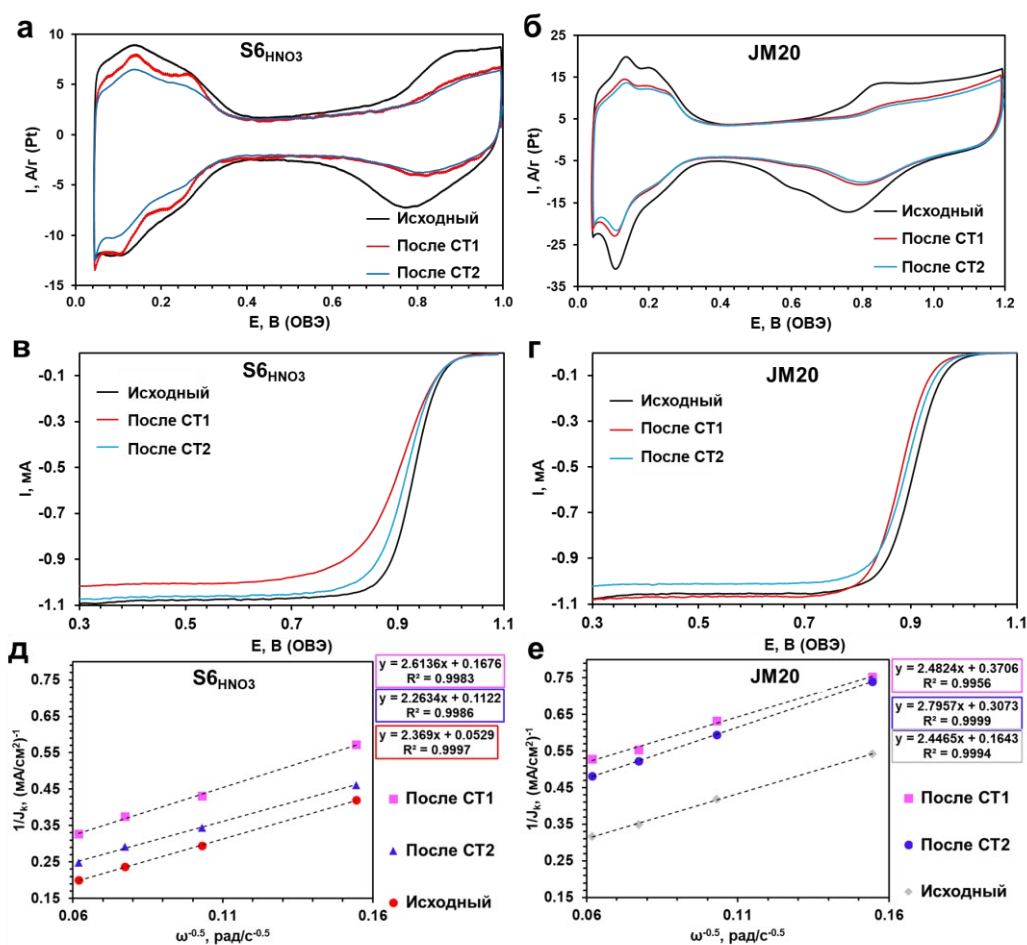


Рисунок 5.10 –2 ЦВА PtCu/C (а) и коммерческого Pt/C (б) катализаторов после ЭХ активации и стресс-тестирований, атмосфера Ar, 20 мВ/с (а); кривые РВК до и после стресс-тестов для PtCu/C (в) и Pt/C (г), 1600 об/мин, атмосфера O_2 , 20 мВ/с (б); зависимости в координатах Коутецкого-Левича при $E=0.90 V$ (д, е). 0.1 М $HClO_4$

Таблица 5.5 Функциональные характеристики PtCu/C и Pt/C катализаторов после активации

Образец	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Pt)$	ЭХАП CO, $м^2/г(Pt)$	I_k , мА	$I_{масс}$, А/г(Pt)	$E_{1/2}$, В
S6HNO3	39	43	3.7	645	0.93
JM20	80	77	1.2	257	0.90

Электроокисление монооксида углерода является поверхностно-чувствительной реакцией, по которой можно судить о различиях в морфологических особенностях платиносодержащих катализаторов. На вольтамперограммах электроокисления CO для JM20 характерно наличие двух пиков, так называемого предпика около $E=0.73$ В и основного пика около $E=0.85$ В (рисунок 5.11). В то же время процесс окисления монооксида на материале PtCu/C кардинально отличается от такового для платиноуглеродных образцов (рисунок 5.11). Окисление CO начинается при потенциале примерно на 0.1 В меньше, чем для Pt/C катализатора, что указывает на большую устойчивость биметаллического катализатора к отравлению CO. Также наблюдаются 2 пика – один наиболее интенсивный с максимумом около $E=0.74$ В и второй около $E=0.81$ В (рисунок 5.11). Наличие нескольких пиков на вольтамперограмме электроокисления CO указывает на размерную неоднородность частиц в материале, присутствие агломератов и возможную неоднородность состава биметаллических наночастиц [141]. Размерная неоднородность наночастиц PtCu/C материала подтверждается ПЭМ исследованием (рисунок 5.8 а-г).

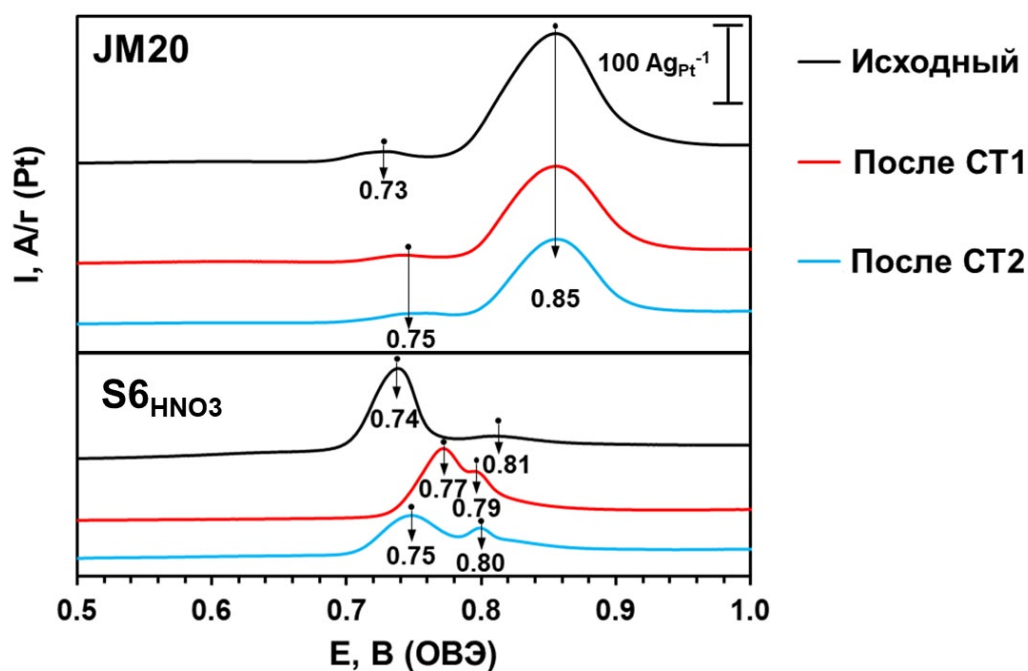


Рисунок 5.11 – Вольтамперограммы электроокисления СО до и после стресс-тестирований для PtCu/C и Pt/C катализаторов. 40 мВ/с, 0.1 М HClO₄, атмосфера Ar

При этом значения ЭХАП, рассчитанные по количеству электричества, затраченного на окисление СО и адсорбцию/десорбцию водорода, оказались близки (таблица 5.2)

Полученный путем кислотной обработки PtCu/C электрокатализатор характеризуется в 2.5 раза более высокой масс-активностью в РВК по сравнению с коммерческим аналогом Pt/C (таблица 5.5). При этом активность образца S6_{HNO3} значительно уступает таковой для исходного образца S6 (таблица 5.2, таблица 5.5, рисунок 5.4). Такая же ситуация наблюдалась в случае кислотной обработки образца S (рисунок 4.5). Вероятно, причины пониженной активности для кислотно-обработанных катализаторов такие же как для образца S1 с исходно низким содержанием меди, прошедшим электрохимическую активацию, а именно с утолщением платиновой оболочки НЧ в результате циклирования. Однако и образец S_{HNO3} (глава 3) и S6_{HNO3}, структура которых реорганизована в результате химической обработки в

сочетании с последующей ЭХ, характеризуются в 1.2–1.7 раз более высокой активностью в РВК, чем S1. При этом, для химически обработанных образцов так же подтверждается гипотеза о связи исходного содержания меди с активностью в РВК: катализатор с исходно более высоким содержанием меди (S_{HNO_3}) характеризуется масс-токами на 150 А/г выше, чем образец с более низким исходным содержанием меди (S_{HNO_3}) (таблица 5.5, рисунок 5.4).

Для оценки стабильности катализаторов были применены актуальные протоколы тестирования СТ1 и СТ2. Протокол СТ1 базируется на многократном потенциодинамическом циклировании в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В и соответствует стационарным условиям работы ПОМТЭ [125]. Протокол СТ2, основанный на наложении многократных прямоугольных импульсов в окне потенциалов 0.4–1.0 В, соответствует режиму «включение-выключение» [126]. Дело в том, что в разных катализаторах те или иные пути деградации могут превалировать в зависимости от используемого протокола тестирования [161–163].

С учетом литературных данных, превалирующими механизмами деградации катализаторов в условиях потенциодинамического стресс-тестирования в диапазоне 0.4–1.0 В можно считать Оствальдовское созревание и агломерацию наночастиц, а также изменение формы НЧ и селективное растворение d-металла для биметаллического катализатора. Эти процессы сложно разделить, однако оценить вклад некоторых из них представляется возможным. Так, Аренц и соавт., предложили оценивать вклад того или иного механизма в общий процесс деградации катализаторов по характеру изменения размерного распределения частиц [164]. При превалирующей роли Оствальдовского созревания после деградации катализатора на гистограмме размерного распределения наночастиц прослеживается увеличение «хвоста» в сторону меньших размеров по сравнению с гистограммой исходного катализатора, не подвергавшегося стресс-тестированию. Напротив, при

большем вкладе агломерации «хвост» на гистограмме смещается в сторону больших значений размера НЧ [164,165].

Микроструктура исследуемых катализаторов после стресс-тестирования вновь была изучена с помощью ПЭМ (рисунок 5.12). Сравнение гистограмм распределения размера наночастиц в катализаторах до и после стресс-тестов демонстрирует уширение размерной дисперсии после протоколов СТ1 и СТ2. Для образца JM20 после стресс-тестирований СТ1 и СТ2 характерно увеличение диаметра НЧ на 1.4 и 1.3 нм соответственно. При этом для JM20 наблюдается не только уширение размерной дисперсии, но и существенное уменьшение доли НЧ размером менее 2–2.5 нм, а также увеличение «хвоста» в сторону больших размеров частиц на гистограмме (рисунок 5.12 е). Кроме того, появляется большое число агломератов размером более 20 нм (рисунок 5.12 б, г), что указывает на высокий вклад агломерации частиц в общую деградацию материала.

Для Pt/C образца стресс-тестирование в различных протоколах приводит к значительному снижению ЭХАП примерно на $39 \pm 4\%$, (таблица 5.6). При этом после СТ1 and СТ2 форма пиков на вольтамперной кривой электроокисления СО, не меняется, но их интенсивность снижается (рисунок 5.11). Снижение активности в РВК для JM20 составляет 55% и 47% после использования протоколов СТ1 и СТ2, соответственно. Снижение значений ЭХАП и активности в РВК после стресс-тестирования обусловлено увеличением среднего размера наночастиц и появлением агломератов. Результаты настоящего исследования коррелируют с данными статьи [166], в котором показано, что при стресс-тестировании Pt/C в диапазонах потенциалов 0.4–1.6 и 1.0–1.6 В размерная и пространственная однородность НЧ замедляет процесс деградации катализатора. Таким образом для платиноуглеродного катализатора независимо от режима стресс-тестирования наблюдается существенная деградация, связанная с механизмом агломерации.

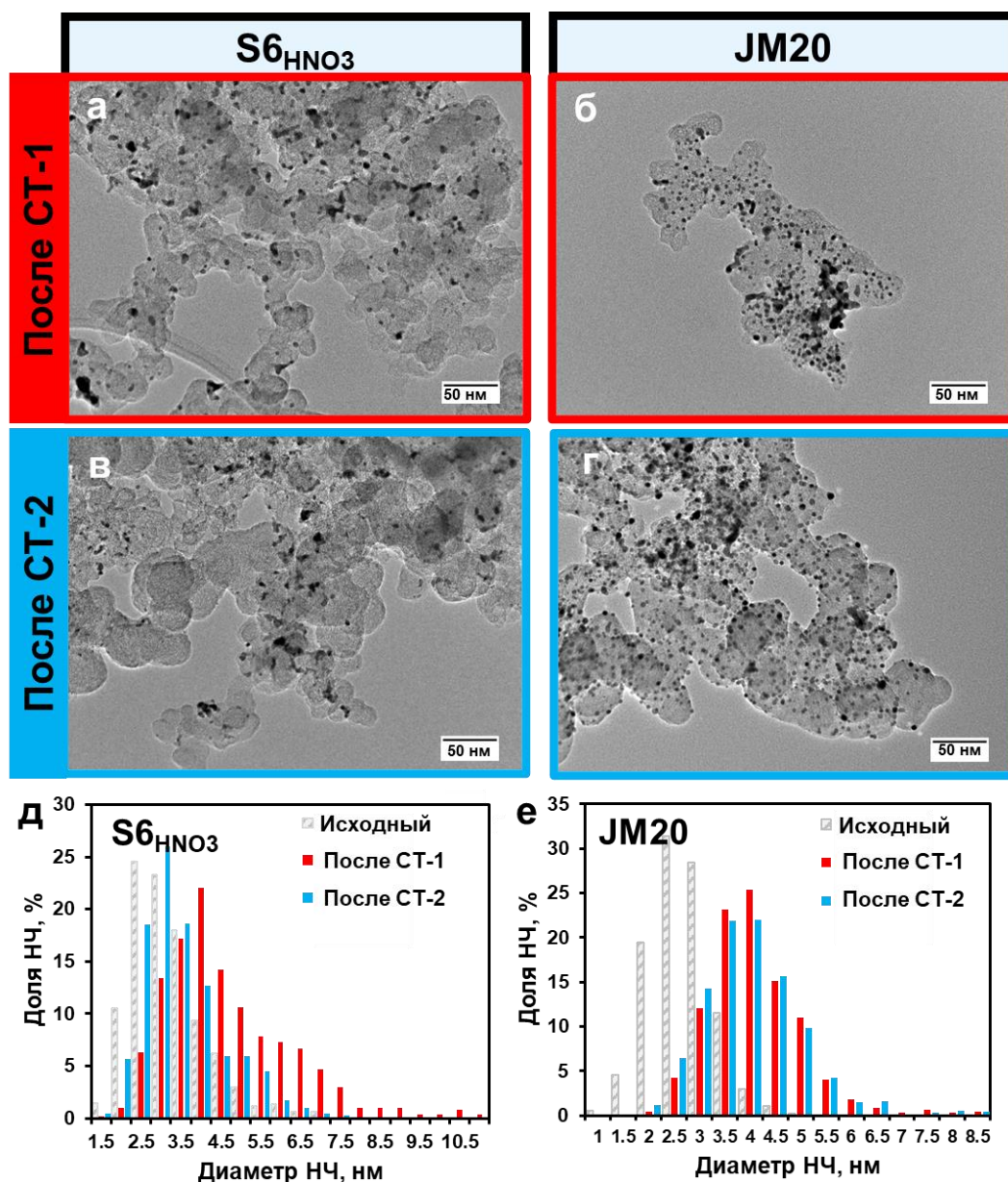


Рисунок 5.12 – Изображения ПЭМ образцов после различных режимов стресс-тестирования: S6_{HNO3} – СТ1 (а) и СТ2 (в); JM20 – СТ1 (б) и СТ2 (г).

Гистограммы размерного распределения НЧ до и после стресс-тестов в соответствующих образцах (д, е)

Таблица 5.6 Функциональные характеристики PtCu/C и Pt/C катализаторов после двух протоколов стресс-тестирования

Образец	После СТ-1				После СТ-2			
	$D_{НЧ}$, нм	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Рt)$	ЭХАП CO, $м^2/г(Рt)$	$I_{МАСС}$, А/г(Рt)	$D_{НЧ}$, нм	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Рt)$	ЭХАП CO, $м^2/г(Рt)$	$I_{МАСС}$, А/г(Рt)
S6_{HNO3}	4.6	33	30	190	3.7	29	27	304
JM20	4.1	52	51	115	4.0	48	46	114

Для платиномедного катализатора S6_{HNO3} условия стресс-тестирования играют более существенную роль в изменении функциональных характеристик по сравнению с Pt/C. Вид ЦВА в водородной области существенно изменяется после СТ1 – более выраженными становятся пики адсорбции/десорбции водорода, соответствующие граням платины {110} (~ 0.1 В) и {100} (~ 0.25 В) [167] (рисунок 5.9 а). Это связано с реорганизацией поверхности наночастиц за счет растворения/пересадения платины [85] в процессе длительного циклирования в СТ1. Снижение ЭХАП биметаллического катализатора в протоколах СТ1 и СТ2 обусловлено увеличением числа агломератов и уширением размерной дисперсии НЧ в процессе стресс-тестирования (рисунок 5.12 а, в, д; таблица 5.6). На рисунке 5.12 показано, что форма и положение пиков, обусловленных окислением СО, после стресс-тестирований меняются для PtCu/C материала по сравнению с исходным. Такой эффект для Pt/C материала не наблюдался (рисунок 5.12). После стресс-тестирования в протоколе СТ1 потенциал начала окисления СО и максимум пика сдвигаются на 30 мВ в сторону больших значений потенциала (рисунок 5.12). В то время как после СТ2 сдвиг потенциала в сторону больших значений составляет около 10 мВ (рисунок 5.12). Такой результат подтверждает различие в морфологии катализаторов после двух видов стресс-тестирования.

Далее рассмотрим морфологию катализатора $S6_{HNO_3}$ после стресс-тестирований. «Хвост» размерной дисперсии на рисунке 5.12д после СТ1 длиннее на 4 нм, чем после СТ2, что свидетельствует о большем вкладе агломерации в деградацию материала в протоколе СТ1. В то же время, после протокола СТ2 в платиномедном образце сохраняется высокая доля частиц размером менее 3.5 нм.

Несмотря на 70% снижение масс-активности $S6_{HNO_3}$ в РВК после испытания по протоколу СТ1, остаточная активность не уступает таковой для платиноуглеродного материала (таблица 5.6). Остаточная масс-активность $S6_{HNO_3}$ после СТ2 в 2.2 раза выше, чем у коммерческого образца JM20 (таблица 5.6).

Большая деградация PtCu/C материала в процессе тестирования в протоколе СТ1 по сравнению с СТ2 может быть связана с более сильным растворением легирующего компонента (рисунок 5.13) [85]. По результатам ЭДС анализа содержание меди в НЧ уменьшается до $PtCu_{0.2}$ после СТ1 и до $PtCu_{0.3}$ после СТ2 (рисунок 5.13).

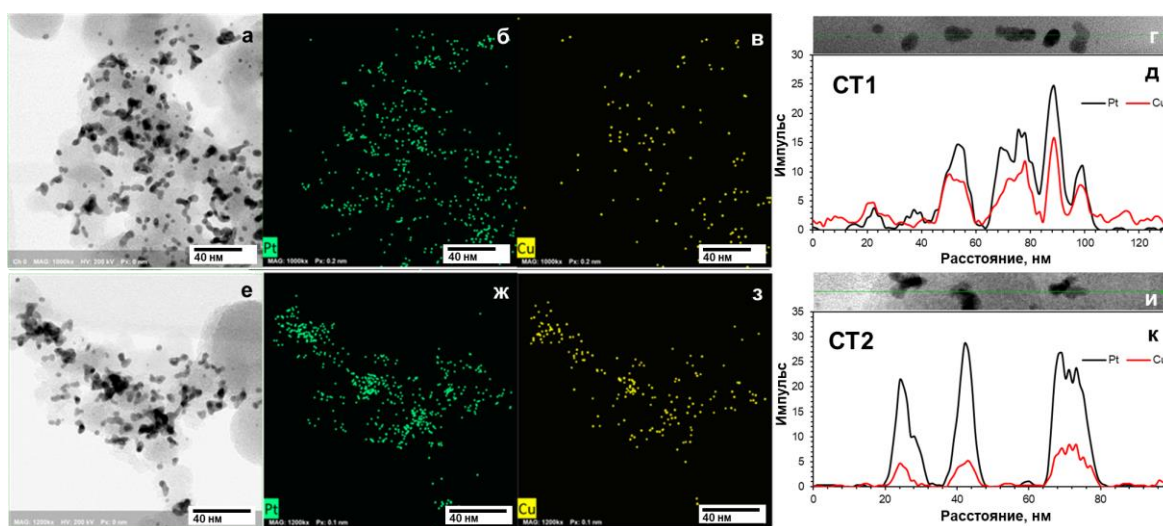


Рисунок 5.13 – Фотография СТЭМ образца $S6_{HNO_3}$ после стресс-тестов в режиме СТ1 (а, г) и СТ2 (е, и), а также элементное картирование соответствующего участка: Pt (б, ж) и Cu (в, з). Сканирование в линию нескольких НЧ (д, к) на выбранных участках (г, и); зеленая стрелка (г, и) показывает направление сканирования НЧ

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что для биметаллического катализатора условия стресс-тестирования играют более существенную роль по сравнению с Pt/C материалом. Для режима СТ1 характерна 2-кратная разница в количестве вольтамперных циклов в протоколе, по сравнению с режимом СТ2. Линейная развертка потенциала в режиме СТ1 приводит к более сильной деградации материала по сравнению с импульсным наложением потенциала в режиме СТ2, даже в более узком диапазоне потенциалов. Тем не менее, по результатам стресс-тестов образец Sb_{HNO_3} продемонстрировал перспективность для использования как в режиме стационарной работы устройства, так и частого включения/выключения ПОМТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы проведено комплексное исследование состава, структуры и электрохимического поведения платинородных электрокатализаторов реакции электровосстановления кислорода с учетом влияния на характеристики катализаторов химической и/или электрохимической активации.

Разработан способ получения PtCu/C электрокатализаторов с луковичной структурой НЧ на основе Pt-ядер. Показано, что ультрамалые НЧ платины, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя, могут использоваться в качестве центров кристаллизации для дальнейшего формирования биметаллических НЧ. Методом энергодисперсионной спектроскопии доказано присутствие платиновой оболочки и повышенного содержания платины в ядре таких НЧ. Электрокатализаторы на основе НЧ с луковичной структурой проявляют после электрохимической активации в 1.4–2.1 раза более высокую масс-активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом (HiSPEC3000, Johnson Matthey, массовая доля Pt – 20%). Для PtCu/C катализатора на основе платиновых ядер (загрузка Pt на углерод на этапе формирования ядер – 10%) масс-активность в РВК после стресс-тестирования уменьшилась всего на 5%, в то время как для Pt/C – на 67%.

Кислотная обработка PtCu/C катализаторов со структурой НЧ луковица и твердый раствор приводит к получению материалов стабильного состава с пониженным содержанием меди и высокой активностью в РВК. Для выявления особенностей электрохимического поведения биметаллических электрокатализаторов применен новый комбинированный подход, заключающийся в сравнении их активности в РВК после проведения активации до различных значений предела анодного потенциала. Показано, что электрокатализаторы в состоянии «как получено» и подвергнутые кислотной обработке демонстрируют сходные тенденции в потере масс-активности в зависимости от значения предела анодного потенциала на стадии активации. При этом чувствительность масс-активности катализаторов к значению анодного потенциала на стадии активации зависит как от структуры

биметаллических наночастиц (луковица или твердый раствор), так и от наличия или отсутствия предшествующей кислотной обработки.

Показано, что значение анодного потенциала на стадии активации 1.0–1.05 В достаточно для получения высокоактивного PtCu/C катализатора со стабилизированной структурой.

Для PtCu/C электрокатализаторов со структурой НЧ твердый раствор и существенно различающимся соотношением платины и меди – от PtCu_{0.2} до PtCu_{1.9} установлено, что после электрохимической активации состав всех образцов соответствует PtCu_{0.25+0.05}. При этом, несмотря на близкий состав de-alloyed материалов, масс-активность активированных электрокатализаторов в РВК увеличивается по мере увеличения содержания меди в исходном, необработанном образце. Это может быть обусловлено формированием, в случае составов, первоначально обогащенных медью, вторичных частиц Cu-ядро-Pt-оболочка с более тонкой и дефектной платиновой оболочкой, обладающей повышенной активностью в РВК. Таким образом, для достижения высокой активности у de-alloyed PtCu/C электрокатализаторов необходимо готовить исходные материалы с заведомо высоким содержанием меди. С учетом установленной роли исходного состава PtCu/C электрокатализаторов, методом химической (кислотной) обработки получен de-alloyed PtCu/C образец, демонстрирующий в 2.5 раза более высокую масс-активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. По результатам стресс-тестов полученный таким способом электрокатализатор продемонстрировал перспективность для использования как в режиме стационарной работы, так и в режиме включения/выключения ПОМТЭ.

Установленные для de-alloyed платиномедных электрокатализаторов закономерности важны для понимания поведения широкого круга биметаллических Pt-содержащих электрокатализаторов. Продемонстрированная в работе возможность стабилизации их состава в сочетании с сохранением высокой стабильности и активности платиномедных катализаторов в РВК позволяет перейти к систематическим испытаниям мембранно-электродных блоков водородо-воздушных ПОМТЭ на их основе.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Filippov S.P., Yaroslavtsev A.B. Hydrogen energy: development prospects and materials // Russ. Chem. Rev. 2021. Vol. 90, № 6. P. 627–643.
2. Agyekum E.B. et al. Research Progress, Trends, and Current State of Development on PEMFC-New Insights from a Bibliometric Analysis and Characteristics of Two Decades of Research Output // Membranes.2022. Vol. 12, № 11. P. 1103.
3. Wang F.C., Peng C.H. The development of an exchangeable PEMFC power module for electric vehicles // Int J Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39, № 8. P. 3855–3867.
4. Cruz-Martínez H. et al. Current progress of Pt-based ORR electrocatalysts for PEMFCs: An integrated view combining theory and experiment // Mater. Today Phys. 2021. Vol. 19. P. 100406.
5. Zhang X. et al. Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs // RSC Adv. 2021. Vol. 11, № 22. P. 13316–13328.5. Zhang X. et al. Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs // RSC Adv. 2021. Vol. 11, № 22. P. 13316–13328.
6. Меньщиков В.С. Изучение активности платиносодержащих катализаторов в реакции электроокисления метанола: специальность 14.60.00: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2022.
7. Ma S. et al. ¹⁹F NMR studies of NafionTM ionomer adsorption on PEMFC catalysts and supporting carbons // Solid State Ion. 2007. Vol. 178, № 29–30. P. 1568–1575.
8. Wroblowa H.S., Yen-Chi-Pan, Razumney G. Electroreduction of oxygen: A new mechanistic criterion // J Electroanal Chem Interfacial Electrochem. 1976. Vol. 69, № 2. P. 195–201.
9. Paperzh K.O. et al. Stability and activity of platinum nanoparticles in the oxygen electroreduction reaction: is size or ordering of primary importance? // Beilstein. 2021. Vol. 2021, № 1. P. 27.

10. Sui S. et al. A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells // *J Mater Chem A Mater.* 2017. Vol. 5, № 5. P. 1808–1825.
11. Borup R.L. et al. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability // *Curr Opin Electrochem.* 2020. Vol. 21. P. 192–200.
12. Могучих Е.А. и др. Влияние состава и структуры PtCu/C электрокатализаторов на их стабильность при различных условиях стресс-тестирования // *Электрохимия.*, 2018. Vol. 54, № 11. P. 976–987.
13. Мауэр Д.К. Платиносодержащие катализаторы на основе композитных носителей, полученных методами электроосаждения: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2023.
14. Алексеенко А.А. Оптимизация состава и микроструктуры Pt/C и Pt-Cu/C электрокатализаторов с низким содержанием платины: специальность 02.00.05 “Электрохимия”: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2017.
15. DOE Technical Targets for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Components | Department of Energy [Electronic resource]. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-polymer-electrolyte-membrane-fuel-cell-components> (accessed: 30.04.2023).
16. Stephens I.E.L. et al. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys // *Energy Environ Sci.* 2012. Vol. 5, № 5. P. 6744–6762.
17. Kitchin J.R. et al. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical Properties of bimetallic surfaces // *Phys Rev Lett.* 2004. Vol. 93, № 15. P. 156801.
18. Strasser P. et al. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts // *Nat. Chem.* 2010. Vol. 2, № 6. P. 454–460.
19. Zhao K. et al. Bimetallic catalysts as electrocatalytic cathode materials for the oxygen reduction reaction in microbial fuel cell: A review // *GEE.* 2023. Vol. 8, № 4. P. 1043–1070.

20. Kluge R.M. et al. A trade-off between ligand and strain effects optimizes the oxygen reduction activity of Pt alloys // *Energy Environ Sci.* 2022. Vol. 15, № 12. P. 5181–5191.
21. Dutta I. et al. Electrochemical and structural study of a chemically dealloyed PtCu oxygen reduction catalyst // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, № 39. P. 16309–16320.
22. Alekseenko A.A. et al. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts // *Int J Hydrogen Energy.* 2018. Vol. 43, № 51. P. 22885–22895.
23. Banham D., Ye S. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective // *ACS Energy Lett.* 2017. Vol. 2, № 3. P. 629–638.
24. Moriau L.J. et al. Resolving the nanoparticles' structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts // *iScience.* 2021. Vol. 24, № 2. P. 102102.
25. Shabani B. et al. Poisoning of proton exchange membrane fuel cells by contaminants and impurities: Review of mechanisms, effects, and mitigation strategies // *J Power Sources.* 2019. Vol. 427. P. 21–48.
26. Jung N. et al. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications // *Nano Today.* 2014. Vol. 9, № 4. P. 433–456.
27. Zhu F. et al. The Asymmetric Effects of Cu²⁺ Contamination in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) // *Fuel Cells.* 2020. Vol. 20, № 2. P. 196–202.
28. Pavlets A. et al. Operation features of PEMFCs with De-alloyed PtCu/C catalysts // *Int J Hydrogen Energy.* 2024. Vol. 50. P. 458–470.
29. Jovanović P. et al. Electrochemical in-situ dissolution study of structurally ordered, disordered and gold doped PtCu₃ nanoparticles on carbon composites // *J Power Sources.* 2016. Vol. 327. P. 675–680.

30. Oezaslan M., Heggen M., Strasser P. Size-Dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: Linking the nano to the macro scale // *J Am Chem Soc.* 2012. Vol. 134, № 1. P. 514–524.
31. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Москва, 1989.
32. Ge X. et al. A Core-Shell Nanoporous Pt-Cu Catalyst with Tunable Composition and High Catalytic Activity // *Adv Funct Mater.* 2013. Vol. 23, № 33. P. 4156–4162.
33. Gatalo M. et al. Insights into thermal annealing of highly-active PtCu₃/C Oxygen Reduction Reaction electrocatalyst: An in-situ heating transmission Electron microscopy study // *Nano Energy.* 2019. Vol. 63. P. 103892.
34. Liu Y. et al. Preparation and application in assembling high-performance fuel cell catalysts of colloidal PtCu alloy nanoclusters // *J Power Sources.* 2018. Vol. 395. P. 66–76.
35. Chen G. et al. Hollow PtCu octahedral nanoalloys: Efficient bifunctional electrocatalysts towards oxygen reduction reaction and methanol oxidation reaction by regulating near-surface composition // *J Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 562. P. 244–251.
36. Wu D. et al. Enhanced oxygen reduction activity of PtCu nanoparticles by morphology tuning and transition-metal doping // *Int J Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45, № 7. P. 4427–4434.
37. Luo M. et al. Gram-level synthesis of core-shell structured catalysts for the oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells // *J Power Sources.* 2014. Vol. 270. P. 34–41.
38. Sarkar A., Manthiram A. Synthesis of Pt@Cu Core-shell nanoparticles by galvanic displacement of Cu by Pt⁴⁺ ions and their application as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114, № 10. P. 4725–4732.

39. Oezaslan M., Hasché F., Strasser P. Pt-Based Core–Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. Vol. 4, № 19. P. 3273–3291.
40. Lu B.A. et al. Octahedral PtCu alloy nanocrystals with high performance for oxygen reduction reaction and their enhanced stability by trace Au // *Nano Energy*. 2017. Vol. 33. P. 65–71.
41. Wang Y.X. et al. Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt–Cu nanocrystals catalysts // *J Power Sources*. 2014. Vol. 245. P. 663–670.
42. Yang T. et al. Highly branched PtCu nanodandelion with high activity for oxygen reduction reaction // *Int J Hydrogen Energy*. 2019. Vol. 44, № 1. P. 174–179.
43. Du Y. et al. Facile air oxidative induced dealloying of hierarchical branched PtCu nanodendrites with enhanced activity for hydrogen evolution // *Appl Catal A Gen.* 2018. Vol. 557. P. 72–78.
44. Cao J. et al. Template-free synthesis of chain-like PtCu nanowires and their superior performance for oxygen reduction and methanol oxidation reaction // *J Alloys Compd.* 2018. Vol. 747. P. 124–130.
45. Zhang J. et al. Dendritic Pt–Cu bimetallic nanocrystals with a high electrocatalytic activity toward methanol oxidation // *Mater Chem Phys*. 2012. Vol. 132, № 2–3. P. 244–247.
46. Guterman V.E. et al. PtM/C (M=Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: Effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas // *J. Solid State Electrochem.* 2014. Vol. 18. P. 1307–1317.
47. Li C. et al. Emerging Pt-based electrocatalysts with highly open nanoarchitectures for boosting oxygen reduction reaction // *Nano Today*. 2018. Vol. 21. P. 91–105.

48. Zhu H., Li X., Wang F. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell // *Int J Hydrogen Energy*. 2011. Vol. 36, № 15. P. 9151–9154.
49. Wei Z.D. et al. Electrochemically synthesized Cu/Pt core-shell catalysts on a porous carbon electrode for polymer electrolyte membrane fuel cells // *J Power Sources*. 2008. Vol. 180, № 1. P. 84–91.
50. Ammam M., Easton E.B. PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation // *J Power Sources*. 2013. Vol. 222. P. 79–87.
51. Alekseenko A.A. et al. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure // *Int J Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, № 7. P. 3676–3687.
52. Bezerra C.W.B. et al. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction // *J Power Sources*. 2007. Vol. 173, № 2. P. 891–908.
53. Neyerlin K.C. et al. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt–Cu and Pt–Cu–Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) // *J Power Sources*. 2009. Vol. 186, № 2. P. 261–267.
54. Oezaslan M., Hasché F., Strasser P. PtCu₃, PtCu and Pt₃Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media // *J Electrochem Soc*. 2012. Vol. 159, № 4. P. B444.
55. Oezaslan M., Strasser P. Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell // *J Power Sources*. 2011. Vol. 196, № 12. P. 5240–5249.
56. Yang R. et al. Structure of dealloyed PtCu₃ thin films and catalytic activity for oxygen reduction // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 16. P. 4712–4720.
57. Belenov S. et al. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC // *Catalysts*. 2022. Vol. 12, № 6. P. 638.

58. Gatalo M. et al. Comparison of Pt–Cu/C with Benchmark Pt–Co/C: Metal Dissolution and Their Surface Interactions // *ACS Appl Energy Mater.* 2019. Vol. 2, № 5. P. 3131–3141.
59. Grandi M. et al. Mechanistic Study of Fast Performance Decay of PtCu Alloy-based Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel Cells through Electrochemical Impedance Spectroscopy // *Materials.* 2023. Vol. 16, № 9. P. 3544.
60. Jia Q. et al. Fundamental aspects of ad-metal dissolution and contamination in low and medium temperature fuel cell electrocatalysis: A Cu based case study using in situ electrochemical X-ray absorption spectroscopy // *J. Phys. Chem. C.* 2013. Vol. 117, № 9. P. 4585–4596.
61. Guo N. et al. Achieving Superior Electrocatalytic Performance by Surface Copper Vacancy Defects during Electrochemical Etching Process // *Angew. Chem.* 2020. Vol. 59, № 33. P. 13778–13784.
62. Stamenkovic V.R. et al. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces // *J Am Chem Soc.* 2006. Vol. 128, № 27. P. 8813–8819.
63. Sohn Y. et al. Dealloyed PtCu catalyst as an efficient electrocatalyst in oxygen reduction reaction // *Curr. Appl. Phys.* 2015.
64. Gan L. et al. Lattice strain distributions in individual dealloyed Pt-Fe catalyst nanoparticles // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. Vol. 3, № 7. P. 934–938.
65. Kirakosyan S.A. et al. De-Alloyed PtCu/C Catalysts of Oxygen Electroreduction // *Russ. J. Electrochem.* 2020. Vol. 55, № 12. P. 1258–1268.
66. Jung J.Y. et al. Synthesis of hollow structured PtNi/Pt core/shell and Pt-only nanoparticles via galvanic displacement and selective etching for efficient oxygen reduction reaction // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. Vol. 111. P. 300–307.
67. Wu Y. et al. A Strategy for Designing a Concave Pt–Ni Alloy through Controllable Chemical Etching // *Angew. Chem.* 2012. Vol. 51, № 50. P. 12524–12528.

68. Lyu X. et al. Gradient-Concentration Design of Stable Core–Shell Nanostructure for Acidic Oxygen Reduction Electrocatalysis // *Adv. Mater.* 2020. Vol. 32, № 32. P. 2003493.
69. Gatalo M. et al. CO-assisted ex-situ chemical activation of Pt-Cu/C oxygen reduction reaction electrocatalyst // *Electrochim Acta.* 2019. Vol. 306. P. 377–386.
70. Gan L. et al. Understanding and controlling nanoporosity formation for improving the stability of bimetallic fuel cell catalysts // *Nano Lett.* 2013. Vol. 13, № 3. P. 1131–1138.
71. Dubau L. et al. Atomic-scale restructuring of hollow PtNi/C electrocatalysts during accelerated stress tests // *Catal Today.* 2016. Vol. 262. P. 146–154.
72. Pavlets A., Alekseenko A., Nikulin A. Influence of Acid Treatment on the Functional Characteristics of PtCu/C Electrocatalysts // *Springer Proceedings in Materials.* 2021. Vol. 10. P. 25–35.
73. Jung N. et al. Chemical tuning of electrochemical properties of Pt-skin surfaces for highly active oxygen reduction reactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15, № 40. P. 17079–17083.
74. Gatalo M. et al. Importance of Chemical Activation and the Effect of Low Operation Voltage on the Performance of Pt-Alloy Fuel Cell Electrocatalysts // *ACS Appl Energy Mater.* 2022. Vol. 5, № 7. P. 8862–8877.
75. Wang D., Zhao P., Li Y. General preparation for Pt-based alloy nanoporous nanoparticles as potential nanocatalysts // *Sci. Rep.* 2011. Vol. 1, № 1. P. 1–5.
76. Lopez-Haro M. et al. Atomic-scale structure and composition of Pt₃Co/C nanocrystallites during real PEMFC operation: A STEM–EELS study // *Appl Catal B.* 2014. Vol. 152–153, № 1. P. 300–308.
77. Menshchikov V. et al. Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell // *Nanomater.* 2020. Vol. 10, № 4. P. 742.

78. Chattot R. et al. Disclosing Pt-Bimetallic Alloy Nanoparticle Surface Lattice Distortion with Electrochemical Probes // ACS Energy Lett. 2020. Vol. 5, № 1. P. 162–169.
79. Меньщиков В.С. и др. De-alloyed PtCu/C-катализаторы электроокисления метанола // Электрохимия. 2020. Vol. 56, № 10. P. 941–950.
80. Baldizzone C. et al. Stability of Dealloyed Porous Pt/Ni Nanoparticles // ACS Catal. 2015. Vol. 5, № 9. P. 5000–5007.
81. Snyder J. et al. Structure/Processing/Properties relationships in nanoporous nanoparticles as applied to catalysis of the cathodic oxygen reduction reaction // J Am Chem Soc. 2012. Vol. 134, № 20. P. 8633–8645.
82. Liu Z. et al. Atomic-Scale Compositional Mapping and 3-Dimensional Electron Microscopy of Dealloyed PtCo₃ Catalyst Nanoparticles with Spongy Multi-Core/Shell Structures // J Electrochem Soc. 2012. Vol. 159, № 9. P. F554–F559.
83. Han B. et al. Record activity and stability of dealloyed bimetallic catalysts for proton exchange membrane fuel cells // Energy Environ Sci. 2014. Vol. 8, № 1. P. 258–266.
84. Shinozaki K. et al. Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections // J Electrochem Soc. 2015. Vol. 162, № 10. P. F1144.
85. Jeyabharathi C. et al. Time Evolution of the Stability and Oxygen Reduction Reaction Activity of PtCu/C Nanoparticles // ChemCatChem. 2013. Vol. 5, № 9. P. 2627–2635.
86. Myers D.J. et al. Potentiostatic and Potential Cycling Dissolution of Polycrystalline Platinum and Platinum Nano-Particle Fuel Cell Catalysts // J Electrochem Soc. 2018. Vol. 165, № 6. P. F3178–F3190.

87. Hodnik N. et al. Effect of ordering of PtCu₃ nanoparticle structure on the activity and stability for the oxygen reduction reaction // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16, № 27. P. 13610–13615.
88. Kocha S.S. 2014 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Review Best Practices and Benchmark Activities for ORR Measurements by the Rotating Disk Electrode Technique FC111. 2014.
89. Xia Y.F. et al. How to appropriately assess the oxygen reduction reaction activity of platinum group metal catalysts with rotating disk electrode // *iScience.* 2021. Vol. 24, № 9. P. 103024.
90. Myers D. et al. Rationally Designed Catalyst Layers for PEMFC Performance Optimization. 2016.
91. Koh S., Strasser P. Electrocatalysis on bimetallic surfaces: Modifying catalytic reactivity for oxygen reduction by voltammetric surface dealloying // *J Am Chem Soc.* 2007. Vol. 129, № 42. P. 12624–12625.
92. Mani P. et al. In-Situ, In-Layer De-Alloying of Pt-M Intermetallics for High Performance PEMFC Electrode Layers: MEA Activity and Durability Studies // *ECS Trans.* 2007. Vol. 11, № 1. P. 933–939.
93. Mani P., Srivastava R., Strasser P. Dealloyed Pt–Cu Core–Shell Nanoparticle Electrocatalysts for Use in PEM Fuel Cell Cathodes // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 7. P. 2770–2778.
94. Gatalo M. et al. Insights into electrochemical dealloying of Cu out of Au-doped Pt-alloy nanoparticles at the sub-nano-scale // *J. Electrochem. Sci. Eng.* 2018. Vol. 8, № 1. P. 87–100.
95. Ruiz-Zepeda F. et al. Atomically Resolved Anisotropic Electrochemical Shaping of Nano-electrocatalyst // *Nano Lett.* 2019. Vol. 19, № 8. P. 4919–4927.
96. Barim S.B. et al. Highly Active Carbon Supported PtCu Electrocatalysts for PEMFCs by in situ Supercritical Deposition Coupled with Electrochemical Dealloying // *Fuel Cells.* 2020. Vol. 20, № 3. P. 285–299.

97. Wang D. et al. Tuning Oxygen Reduction Reaction Activity via Controllable Dealloying: A Model Study of Ordered Cu₃Pt/C Intermetallic Nanocatalysts // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 10. P. 5230–5238.
98. Garcia-Cardona J. et al. Electrochemical performance of carbon-supported Pt(Cu) electrocatalysts for low-temperature fuel cells // *Int J Hydrogen Energy.* 2020. Vol. 45, № 40. P. 20582–20593.
99. Pavlets A. et al. Influence of Electrochemical Pretreatment Conditions of PtCu/C Alloy Electrocatalyst on Its Activity // *Nanomater.* 2021. Vol. 11, № 6. P. 1499.
100. Alekseenko A.A. et al. The electrochemical activation mode as a way to exceptional ORR performance of nanostructured PtCu/C materials // *Appl Surf Sci.* 2022. Vol. 595. P. 153533.
101. Pavlets A.S. et al. Memory Effect: How the Initial Structure of Nanoparticles Affects the Performance of De-Alloyed PtCu Electrocatalysts? // *Energies.* 2022. Vol. 15, № 24. P. 9643.
102. Pavlets A., Pankov I., Alekseenko A. Electrochemical Activation and Its Prolonged Effect on the Durability of Bimetallic Pt-Based Electrocatalysts for PEMFCs // *Inorganics.* 2023. Vol. 11, № 1. P. 45.
103. Cai X. et al. Gram-Scale Synthesis of Well-Dispersed Shape-Controlled Pt–Ni/C as High-Performance Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction // *ACS Appl Mater Interfaces.* 2019. Vol. 11, № 33. P. 29689–29697.
104. Niu H.J. et al. One-pot solvothermal synthesis of three-dimensional hollow PtCu alloyed dodecahedron nanoframes with excellent electrocatalytic performances for hydrogen evolution and oxygen reduction // *J Colloid Interface Sci.* 2019. Vol. 539. P. 525–532.
105. Cherevko S., Kulyk N., Mayrhofer K.J.J. Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum // *Nano Energy.* 2016. Vol. 29. P. 275–298.

106. Topalov A.A. et al. Dissolution of Platinum: Limits for the Deployment of Electrochemical Energy Conversion? // *Angew. Chem.* 2012. Vol. 51, № 50. P. 12613–12615.
107. Topalov A.A. et al. Towards a comprehensive understanding of platinum dissolution in acidic media // *Chem Sci.* 2013. Vol. 5, № 2. P. 631–638.
108. Wu Z.P. et al. Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd–3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts // *Nat. Commun.* 2021. Vol. 12, № 1. P. 1–14.
109. Cui Y. et al. Mitigating Metal Dissolution and Redeposition of Pt–Co Catalysts in PEM Fuel Cells: Impacts of Structural Ordering and Particle Size // *J Electrochem Soc.* 2020. Vol. 167, № 6. P. 064520.
110. Wu Z.P. et al. Dynamic Core-Shell and Alloy Structures of Multimetallic Nanomaterials and Their Catalytic Synergies // *Acc Chem Res.* 2020. Vol. 53, № 12. P. 2913–2924.
111. Киракосян С.А. и др. Деметаллизированные PtCu/C-катализаторы электровосстановления кислорода // *Электрохимия.* 2019. Vol. 55, № 12. P. 1532–1542.
112. Pavlets A.S. et al. A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction // *Int J Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46, № 7. P. 5355–5368.
113. Alekseenko A.A. et al. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts // *Appl Catal B.* 2018.
114. Павлец А.С., Алексеенко А.А., Никулин А.Ю. Новый подход к синтезу платино-медных электрокатализаторов для реакции восстановления кислорода // *Сборник материалов Шестого междисциплинарного научного форума с международным участием: Новые материалы и перспективные технологии.* 2020. P. 695–698.

115. Pavlets A.S. et al. Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction // *Int J Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47, № 71. P. 30460–30471.
116. Ingelsten H.H. et al. Kinetics of the Formation of Nano-Sized Platinum Particles in Water-in-Oil Microemulsions // *J Colloid Interface Sci*. 2001. Vol. 241, № 1. P. 104–111.
117. Soomro R.A. et al. Synthesis Of Air Stable Copper Nanoparticles And Their Use In Catalysis // *International Association of Adv. Mater. International Association of Advanced Materials*, 2014. Vol. 5, № 4. P. 191–198.
118. Jiang Q.L. et al. Preparation of high active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell by citrate-stabilized method // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 21, № 1. P. 127–132.
119. Menshikov V.S., Belenov S. V., Nikulin A.Y. Effect of the morphology and composition of trimetallic PtCuAu/C catalysts on the activity and stability of the methanol oxidation reaction // *Condensed Matter and Interphases*. 2022. Vol. 24, № 1. P. 76–87.
120. Невельская А.К. Термическая обработка как способ улучшения структурных и ЭХ характеристик платиносодержащих электрокатализаторов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2023.
121. Pryadchenko V. V. et al. Bimetallic PtCu core-shell nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: Structural and electrochemical characterization // *Appl Catal A Gen*. 2016.
122. Алексеенко А.А. и др. РТ(СU)/С-ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ // *Электрохимия*. 2018. № 5. P. 477–488.
123. Garsany Y. et al. Analytical Procedure for Accurate Comparison of Rotating Disk Electrode Results for the Oxygen Reduction Activity of Pt/C // *J Electrochem Soc*. 2014. Vol. 161, № 5. P. F628–F640.

124. Sharma R., Gyergyek S., Andersen S.M. Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ECSA) determination of Pt/C through H-adsorption/H-desorption regions of a cyclic voltammogram // *Appl Catal B*. 2022. Vol. 311. P. 121351.
125. Rotating Disk-Electrode Aqueous Electrolyte Accelerated Stress Tests for PGM Electrocatalyst/Support Durability Evaluation DOE Durability Working Group 10/4/2011.
126. Nagai T., Jahn C., Jia H. Improved Accelerated Stress Tests for ORR Catalysts Using a Rotating Disk Electrode // *J Electrochem Soc*. 2019. Vol. 166, № 7. P. F3111–F3115.
127. Tuo Y. et al. The facile synthesis of core–shell PtCu nanoparticles with superior electrocatalytic activity and stability in the hydrogen evolution reaction // *RSC Adv*. 2021. Vol. 11, № 42. P. 26326–26335.
128. Ластовина Т.А. Pt-Cu/C электрокатализаторы с различным характером распределения металлов в наночастицах: специальность 02.00.04 “Физическая химия”: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. 2013.
129. Могучих Е.А. Методы повышения коррозионно-морфологической стабильности платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов. 2023.
130. Pryadchenko V. V. et al. Effect of Thermal Treatment on the Atomic Structure and Electrochemical Characteristics of Bimetallic PtCu Core-Shell Nanoparticles in PtCu/C Electrocatalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2018. Vol. 122, № 30. P. 17199–17210.
131. Lin R. et al. High durability of Pt-Ni-Ir/C ternary catalyst of PEMFC by stepwise reduction synthesis // *Electrochim Acta*. 2020.
132. Pavlets A.S. et al. PLATINUM-CONTAINING NANOPARTICLES ON N-DOPED CARBON AS HIGH-ACTIVE ELECTROCATALYST FOR LOW-TEMPERATURE FUEL CELLS // *Mater. Sci*. 2022. Vol. 7. P. 34–42.

133. Ying J. et al. Spontaneous weaving: 3D porous PtCu networks with ultrathin jagged nanowires for highly efficient oxygen reduction reaction // *Appl Catal B*. 2018.
134. Zhu H. et al. Scalable Preparation of the Chemically Ordered Pt-Fe-Au Nanocatalysts with High Catalytic Reactivity and Stability for Oxygen Reduction Reactions // *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018. Vol. 10, № 26. P. 22156–22166.
135. Zhang Y. et al. Ni²⁺-Directed Anisotropic Growth of PtCu Nested Skeleton Cubes Boosting Electroreduction of Oxygen // *Adv. Sci.* 2022. Vol. 9, № 14. P. 2104927.
136. Chattot R. et al. Surface distortion as a unifying concept and descriptor in oxygen reduction reaction electrocatalysis // *Nat. Mater.* 2018. Vol. 17, № 9. P. 827–833.
137. Erlebacher J. An Atomistic Description of Dealloying: Porosity Evolution, the Critical Potential, and Rate-Limiting Behavior // *J Electrochem Soc.* 2004. Vol. 151, № 10. P. C614.
138. Caballero-Manrique G. et al. Electrochemical synthesis and characterization of carbon-supported Pt and Pt–Ru nanoparticles with Cu cores for CO and methanol oxidation in polymer electrolyte fuel cells // *Int J Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39, № 24. P. 12859–12869.
139. Zamanzad Ghavidel M.R. et al. The relationship between the structure and ethanol oxidation activity of Pt-Cu/C alloy catalysts // *Electrochim Acta*. 2017. Vol. 230. P. 58–72.
140. Urchaga P. et al. Electro-oxidation of CO chem on Pt nanosurfaces: Solution of the peak multiplicity puzzle // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, № 7. P. 3658–3663.
141. Ciapina E.G., Santos S.F., Gonzalez E.R. Electrochemical CO stripping on nanosized Pt surfaces in acid media: A review on the issue of peak multiplicity // *J Electroanal Chem*. 2018. Vol. 815. P. 47–60.
142. Taylor S. et al. The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity // *Electrocatalysis*. 2016. Vol. 7, № 4. P. 287–296.

143. Weber P. et al. Highly Durable Pt-Based Core-Shell Catalysts with Metallic and Oxidized Co Species for Boosting the Oxygen Reduction Reaction // ACS Catal. 2022. Vol. 12, № 11. P. 6394–6408.
144. Hashiguchi Y. et al. Effects of Pt Shell Thickness on Oxygen Reduction Reaction Over Well-defined Pd@Pt Core-shell Model Surface // ChemPhysChem. 2022.
145. Gamler J.T.L. et al. Effect of lattice mismatch and shell thickness on strain in core@shell nanocrystals // Nanoscale Adv. 2020. Vol. 2, № 3. P. 1105–1114.
146. Mukerjee S. et al. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An In Situ XANES and EXAFS Investigation // J Electrochem Soc. 1995. Vol. 142, № 5. P. 1409–1422.
147. L Gamler J.T. et al. Random Alloyed versus Intermetallic Nanoparticles: A Comparison of Electrocatalytic Performance // Adv. Mater. 2018. Vol. 30, № 40. P. 1801563.
148. Strasser P., Koh S., Greeley J. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. Vol. 10, № 25. P. 3670–3683.
149. Belenov S. et al. The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability // Catalysts. 2023. Vol. 13, № 2. P. 243.
150. Cheng N. et al. Inactive step-edge Pt atoms boost oxygen reduction reaction by activating adsorbed hydrogen atoms // Appl Surf Sci. 2020. Vol. 504. P. 144434.
151. Du X. et al. Theoretical insights into the oxygen reduction reaction on PtCu (1 1 1): Effects of surface defect and acidic solvent // Appl Surf Sci. 2021. Vol. 570. P. 151195.
152. Cui C. et al. Carbon monoxide-assisted size confinement of bimetallic alloy nanoparticles // J Am Chem Soc. 2014. Vol. 136, № 13. P. 4813–4816.

153. Беленов С.В. и др. Получение PtCu/C электрокатализаторов с различной структурой и исследование их функциональных характеристик // Электрохимия. 2018. Vol. 54, № 11. P. 944–957.
154. Gan L. et al. Core-shell compositional fine structures of dealloyed Pt xNi 1-x nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis // Nano Lett. 2012. Vol. 12, № 10. P. 5423–5430.
155. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, and G. E. Muilenberg, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” 1979.
156. Seah M.P., Smith G.C., Anthony M.T. AES: Energy calibration of electron spectrometers. I—an absolute, traceable energy calibration and the provision of atomic reference line energies // Surf. Interface. Anal. 1990. Vol. 15, № 5. P. 293–308.
157. Miller A.C., Simmons G.W. Copper by XPS // Surf. Sci. Spectra. 2021. Vol. 2, № 1. P. 55.
158. Nakamura T. et al. Methods of Powder Sample Mounting and Their Evaluations in XPS Analysis // Hyomen Kagaku. 1995. Vol. 16, № 8. P. 515–520.
159. Paperzh K.O. et al. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing // Int J Hydrogen Energy. 2023. Vol. 48, № 59. P. 22401–22414.
160. Haub M. et al. Investigation of Focused Ion and Electron Beam Platinum Carbon Nano-Tips with Transmission Electron Microscopy for Quantum Tunneling Vacuum Gap Applications // Appl. Sci. 2021. Vol. 11, № 24. P. 11793.
161. Xu S. et al. Extending the limits of Pt/C catalysts with passivation-gas-incorporated atomic layer deposition // Nat. Catal. 2018. Vol. 1, № 8. P. 624–630.
162. Yu K. et al. Degradation mechanisms of platinum nanoparticle catalysts in proton exchange membrane fuel cells: The role of particle size // Chem. Mater. 2014. Vol. 26, № 19. P. 5540–5548.

163. Yang Z. et al. Systematic Study on the Impact of Pt Particle Size and Operating Conditions on PEMFC Cathode Catalyst Durability // J Electrochem Soc. 2011. Vol. 158, № 11. P. B1439.
164. Meier J.C. et al. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions // ACS Catal. 2012. Vol. 2, № 5. P. 832–843.
165. Shao-Horn Y. et al. Coarsening of Pt Nanoparticles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells upon Potential Cycling // ECS Trans. 2006. Vol. 1, № 8. P. 185–195.
166. Sharma R. et al. Pt/C Electrocatalyst Durability Enhancement by Inhibition of Pt Nanoparticle Growth Through Microwave Pretreatment of Carbon Support // ChemElectroChem. 2021. Vol. 8, № 6. P. 1183–1195.
167. Devivaraprasad R. et al. Oxygen reduction reaction and peroxide generation on shape-controlled and polycrystalline platinum nanoparticles in acidic and alkaline electrolytes // Langmuir. 2014. Vol. 30, № 29. P. 8995–9006.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность ведущему научному сотруднику химического факультета ЮФУ к.х.н. Алексеенко А.А. за ценные советы и плодотворное участие в интерпретации и обсуждении результатов исследований; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за проведение рентгеновской дифрактометрии; младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Паперж К.О. за помощь в проведении длительных испытаний на стабильность коммерческого Pt/C катализатора; научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ к.ф.-м.н. Новиковскому Н.М. и инженеру-исследователю Эгиль Н.В. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа соотношения металлов в PtCu/C материалах; ведущему инженеру НИИ Физической и органической химии ЮФУ к.х.н. Панкову И.В. за проведение исследований электронной микроскопии; старшему научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ к.ф.-м.н. Никольскому А.В. и главному научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ д.ф.-м.н. Козакову А.Т. за проведение исследований PtCu/C катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.