

На правах рукописи



Павлец Ангелина Сергеевна

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

1.4.6. Электрохимия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Черноголовка-2024

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Официальные оппоненты: **Емец Виктор Владимирович**
доктор химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория электрокатализа, главный научный сотрудник

Манжос Роман Алексеевич
кандидат химических наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, лаборатория лазерной электрохимии, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится 24.09.2024г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.1.108.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук (ФИЦ ПХФ и МХ РАН) по адресу: 142432, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1, актовый зал КОИ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФИЦ ПХФ и МХ РАН и на сайте организации по адресу: https://icp-ras.ru/wp-content/uploads/DISS/Pavlets/Dissert_Pavlets.pdf

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Шмыглева Любовь Вячеславовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Топливные элементы с протонообменной мембраной (ПОМТЭ) являются движущей силой развития водородной энергетики. Неотъемлемой частью, необходимой для работы водородо-воздушных ПОМТЭ является электрокатализатор (ЭК), ускоряющий протекание токогенерирующих реакций (электровосстановление кислорода (РВК), электроокисление водорода). На сегодняшний день во всех коммерчески производимых ПОМТЭ в качестве ЭК 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 Pt. Все эти цели могут быть достигнуты путем перехода от однокомпонентных Pt-ЭК к биметаллическим (БМ) материалам на ее основе и разработке нового поколения композитных ЭК, что наиболее важно для катода ПОМТЭ. Актуальность работы заключается как в прикладном применении новых полученных материалов, так и в фундаментальном аспекте развития нанотехнологий, расширении знаний о механизмах электрокатализа, развитии представлений о закономерностях эволюции многокомпонентных металлических НЧ в условиях функционирования ЭК, о связи структуры реорганизованных НЧ с их исходными составом и структурой, а также с условиями их обработки.

Степень разработанности темы исследования

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

В литературе достаточно широко описаны методы синтеза НЧ с различной структурой и формой, а также результаты исследования их электрохимического (ЭХ) поведения. Описанные методы синтеза ЭК на основе БМ НЧ со сложной структурой зачастую многостадийны, сложны для воспроизведения, требуют специализированного оборудования, применения дорогих прекурсоров и сложно удаляемых стабилизаторов, и обеспечивают получение продукта в микроколичествах. Характеристики таких материалов в лабораторной ячейке и в прототипах ПОМТЭ – мембранно-электродных блоках (МЭБ) существенно отличаются.

В работах P. Strasser установлено, что особенностью БМ НЧ является изменение их состава и структуры, связанное с превалирующим растворением менее благородного компонента в процессе функционирования ЭК в кислой среде. В связи с этим необходимой стадией, предшествующей изучению ЭХ

поведения любых ЭК для катода ПОМТЭ, является активация, заключающаяся в циклировании и приводящая к стандартизации поверхности материала.

При описании ЭХ поведения PtM/C многие авторы оперируют данными об исходном составе/структуре ЭК 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 ЭК для ПОМТЭ ведутся исследования в нескольких направлениях: 1) разработка новых и оптимизация перспективных методов получения БМ ЭК; 2) изучение характеристик ЭК 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 Pt(Cu)/C ЭК со структурой НЧ типа луковица на основе Pt-ядер с различной массовой долей Pt в ядре;
- 2) Установить оптимальное содержание Pt в ядре «луковичных» НЧ путем изучения структурно-морфологических и ЭХ характеристики полученных Pt(Cu)/C материалов;
- 3) Изучить особенности селективного растворения (СР) меди в процессе активации PtCu/C ЭК в зависимости от диапазона потенциалов циклирования, задаваемого на стадии активации;
- 4) Установить влияние исходной структуры БМ НЧ на характеристики de-alloyed PtCu/C ЭК со структурой НЧ типа луковица и ТР;
- 5) Получить и исследовать ряд PtCu/C материалов с различным составом НЧ ТР, установить зависимость активности de-alloyed ЭК в РВК от исходного состава наночастиц.

Научная новизна результатов, во-первых, заключается в разработке эффективной технологии получения PtCu/C ЭК. Новый метод синтеза основан на формировании БМ НЧ с луковичной структурой (ЛС), состоящих из Pt-ядер, покрытых ТР Pt-Cu и оболочкой из Pt. Такая структура НЧ обуславливает высокую стабильность и активность ЭК 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 ЭК 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

БМ ЭК. Показано, что ЭХ активацию и стресс-тестирование БМ PtCu/C ЭК, в отличие от Pt/C, оптимально проводить при значении верхнего предела потенциала 1.0–1.05 В, достаточного для стабилизации структуры НЧ.

Наконец, установлено оптимальное соотношение Pt:Cu в ЭК-предшественниках со структурой НЧ типа TP, позволяющее получать после кислотной обработки (КО) высокоактивные de-alloyed PtCu/C ЭК.

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

Практическая значимость результатов работы

Получены БМ PtCu/C ЭК, даже после предобработки обладающие более высокими стабильностью и активностью в РВК по сравнению с ранее синтезированными PtCu/C и коммерческими Pt/C ЭК мирового уровня. Разработана методика синтеза de-alloyed PtCu/C материалов, состав которых устойчив к СР 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 ЭК для ПОМТЭ. Состав и структуру катализаторов изучали методами гравиметрии, рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА), рентгеновской дифрактометрии (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в сочетании с рентгеновской энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС-сканирование). Каталитическую активность и стабильность ЭК оценивали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ).

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 ЛС 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 оптимизации существующих и разработке новых подходов к синтезу БМ ЭК, изучении их структурных характеристик и ЭХ поведения. В частности, получены ряды PtCu/C ЭК, проанализированы состав, структура НЧ, особенности морфологии поверхности, определены кинетические параметры РВК, показатели активности и стабильности ЭК. Автором совместно с руководителем определена цель и сформулированы задачи работы, выбраны методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса физических и физико-химических методов исследования, а также современного сертифицированного оборудования. В целом результаты, полученные в работе, не противоречат известным из литературы экспериментальным данным и выводам.

Основное содержание работы изложено в 8 опубликованных в соавторстве статьях, индексируемых в Scopus и Web of Science, входящих в категорию журналов K1 согласно классификации ВАК. Основные положения диссертации были представлены на 10 международных и всероссийских конференциях. В их числе 6-ой междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020); IX Всероссийская конференция с международным участием «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2021); 56-я и 57-я Международные конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2021, 2023); 9 Всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2022); 3 школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, 2023); Международная молодежная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сириус, 2023) и др.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (№20-08-00637), Российского научного фонда (№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.» (№ 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 («Аспирант-научный руководитель» при поддержке программы "Приоритет 2030").

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, показаны новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и апробации работы.

В первой главе обоснована актуальность проблемы получения катодных Pt-содержащих ЭК для ПОМТЭ, характеризующихся высокой активностью в РВК, повышенной стабильностью в процессе функционирования в сочетании с умеренной стоимостью и пониженным содержанием Pt. Рассмотрено влияние состава, размера, формы и структуры Pt-Cu НЧ на каталитическую активность PtCu/C материалов. Обсуждено влияние обработки, направленной на СР легирующего компонента БМ ЭК на характеристики образующихся de-alloyed PtM/C материалов.

Во второй главе описаны методы получения PtCu/C ЭК со структурой НЧ типа «луковица» и ТР, а также способ их КО. Представлено описание физических методов анализа состава и структурно-морфологических характеристик ЭК.

Электрохимические характеристики ЭК изучали методами ЦВА, линейной вольтамперометрии и многократного наложения прямоугольных импульсов потенциалов. ЭХАП Pt-содержащих ЭК определяли методом адсорбции/десорбции атомарного водорода и методом электроокисления монослоя хемосорбированного СО. Активность ЭК в РВК определяли на ВДЭ с использованием уравнения Коутецкого-Левича. Для определения стабильности ЭК выполняли стресс-тесты СТ1 и СТ2, представляющие собой циклирование потенциала в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В в течение 5 000 и 20 000 циклов (СТ1), а также многократное наложение прямоугольных импульсов потенциала с 3-секундной выдержкой при 0.4 и 1.0 В в течение 10 000 циклов (СТ2). В качестве образца сравнения использован коммерческий Pt/C ЭК марки HiSPEC3000 (Johnson Matthey) с массовой долей Pt 20% (маркирован JM20).

В третьей главе представлена возможность формирования PtCu НЧ с ЛС на основе Pt-ядер. На первом этапе синтеза осаждаются НЧ Pt малого размера, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя (Рис. 1а, б). На 2–3 этапе происходит совместное осаждение Pt и Cu в различных соотношениях. На 4 этапе формируется Pt-оболочка.

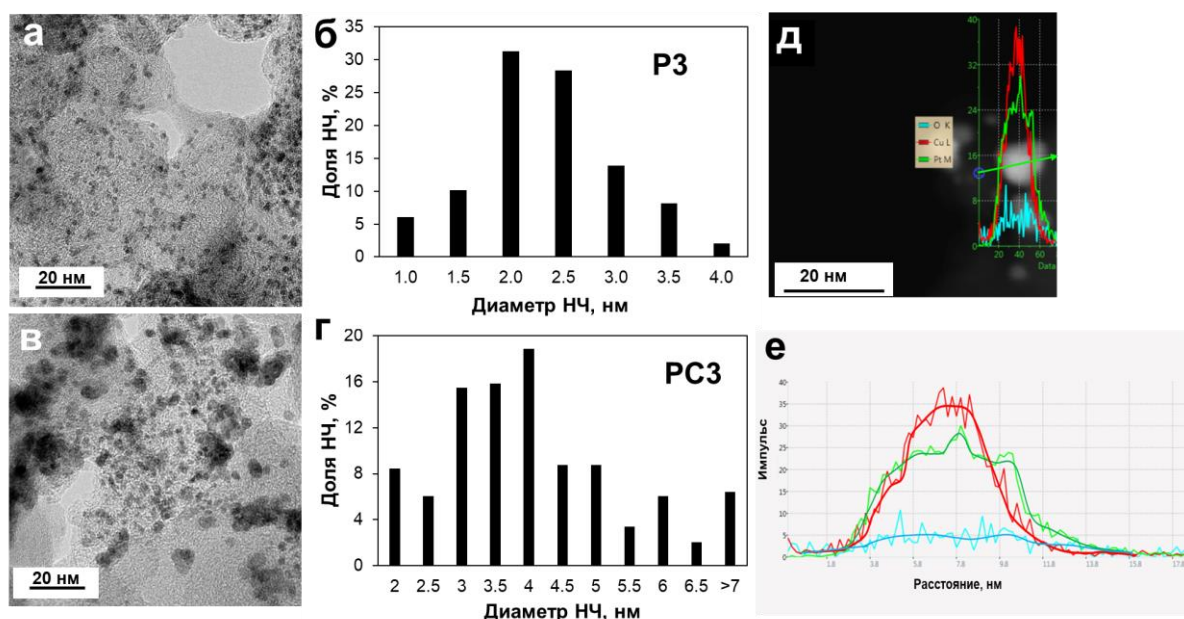


Рисунок 1 – Изображения ПЭМ Pt/C образца – P3 (а) и полученного на его основе PtCu/C образца – PC3 (в). Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих образцах (б, г). Изображение СТЭМ (д) и результат линейного ЭДС-сканирования в линию (е) PtCu НЧ в образце PC3.

Изменение морфологии, наблюдаемое при переходе от образца P3 к PC3, обуславливающее усложнение вида гистограммы размерного распределения НЧ (Рис. 1в, г), объясняется формированием новых НЧ и ростом «старых» на 2–4 этапах синтеза.

При этом небольшая доля исходных НЧ Pt сохраняется в материале PC3 неизменной, в то время как большая их часть принимает участие в процессах последующего фазообразования. По данным анализа состава одной НЧ в материале PC3 методом ЭДС-сканирования в линию (Рис. 1д, е) содержание Pt по краям частицы превышает содержание меди, а центральная часть частицы обогащена Pt (Рис. 1е), что подтверждает структуру НЧ на основе Pt-ядра.

В качестве образцов-предшественников получены Pt/C материалы P1, P2 и P3 с массовой долей Pt 6.0, 8.2 и 9.8%, средний размер кристаллитов которых составил 1.1, 1.1 и 1.4 нм, а ЭХАП – 130, 109 и 92 м²/г(Pt), соответственно. На основе Pt/C материалов получены PtCu/C образцы PC1, PC2 и PC3 с массовой долей металлов 27.9, 27.0 и 29.6% и составом металлической компоненты PtCu_{0.67}, PtCu_{0.70} и PtCu_{0.79}, соответственно (Рис. 2а).

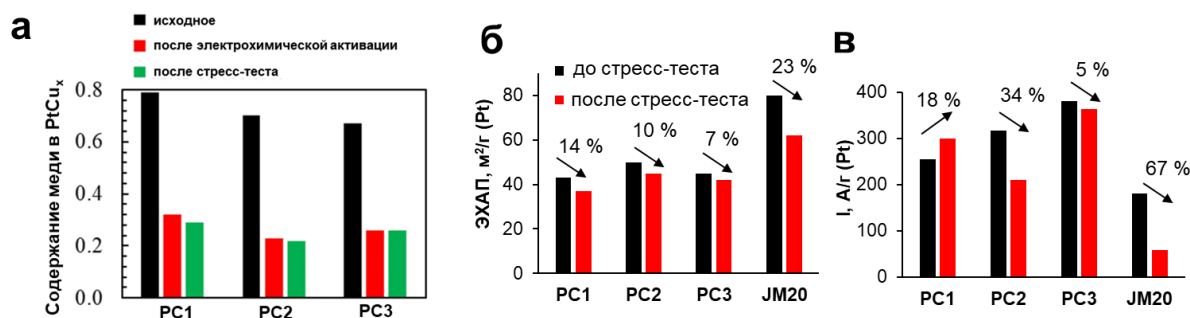


Рисунок 2 – Составы PtCu/C ЭК на различных этапах эксперимента (а). Изменение ЭХАП (б) и масс-активности в РВК (в) в результате стресс-теста (5000 циклов, 0.6–1.0 В, 100 мВ/с)

ЭХ активация образцов выполнялась путем циклирования потенциала в диапазоне 0.04–1.2 В в Ar. После активации составы материалов находятся в диапазоне PtCu_{0.23}–PtCu_{0.32} (Рис. 2а).

ЭХАП полученных PtCu/C ЭК варьирует от 43 до 50 м²/г(Pt) (Рис. 2б) и несколько уступает коммерческому образцу JM20, что связано с большим размером БМ НЧ.

Масс-активность ЭК в РВК увеличивается в ряду JM20 << PC1 < PC2 < PC3 (Рис. 2в). Причины установленного соотношения активностей PtCu/C ЭК PC1–PC3 в РВК не вполне ясны, поскольку в этом ряду не наблюдается закономерного изменения остаточного содержания меди в ЭК (Рис. 2а) или величины ЭХАП (Рис. 2б). Вместе с тем, в ряду P1 – P3 растет массовая доля Pt, а значит, растет число и/или размер НЧ Pt, которые были использованы в качестве ядер для последующего образования PtCu НЧ. В результате роста числа и/или размера зародышей доля БМ частиц, выросших на Pt-ядрах, должна расти в ряду PC1 < PC2 < PC3. Структура БМ НЧ в этом ряду тоже должна закономерно изменяться. Если предположить, что все НЧ Pt в материалах P1 – P3 стали центрами роста НЧ PtCu на второй стадии синтеза, то доля платины в ядре НЧ в PC1, PC2 и PC3 ЭК составила бы, соответственно, 23.4, 32.7 и 39.5 масс.% от ее общего содержания в металлической компоненте этих ЭК. Причиной повышенной активности Pt является промотирующее влияние атомов Cu, сохраняющихся в составе CP НЧ (Рис. 2а).

Исследуемые материалы подвергли стресс-тестированию в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В в Ar. Исследование стабильности ЭК показало, что PtCu/C материалы деградируют в меньшей степени, чем коммерческий Pt/C (рисунок 3.11). После стресс-теста ЭХАП JM20 снизилась на 23%, в то время как ЭХАП PtCu/C ЭК – на 7–14%. После стресс-тестирования образцов масс-активность в РВК ЭК PC3 уменьшилась всего на 5%, в то время как для Pt/C – на 67% (рисунок 3.11б).

Важно, что состав металлической компоненты Pt-Cu ЭК PC3 (PtCu_{0.26}) после стресс-теста остается практически без изменения (Рис. 2а). Т.о., полученные в

результате ЭХ активации de-alloyed PtCu/C ЭК на основе Pt-ядер являются перспективными материалами для использования в ПОМТЭ.

В четвертой главе рассматривается влияние КО на PtCu/C ЭК с различной структурой НЧ: ТР, полученный совместным восстановлением прекурсоров меди и платины (образец S), и ЛС, полученная методом описанным в главе 3 (образец РС). Синтезированные образцы были подвергнуты КО в 1М HNO₃ в течение 3-х часов при комнатной температуре (образцы S_{HNO₃} и РС_{HNO₃}).

Исходные (S, РС) и полученные после КО (S_{HNO₃}, РС_{HNO₃}) образцы подвергли ЭХ активации в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В. По результатам РФЛА состав обоих исходных образцов после активации оказался близок к PtCu_{0.3}, а состав КО образцов практически не изменился (Табл. 1).

Таблица 1 Состав и структурные характеристики исходных и КО PtCu/C материалов

Образец	ω(Pt+Cu), %	ω(Pt), %	Состав НЧ (РФЛА)		D _{кр} , нм (РФА)
			Исходный	После активации	
S	27.1	19.0	PtCu _{1.3}	PtCu _{0.2}	2.7
S _{HNO₃}	21.6	19.7	PtCu _{0.3}	PtCu _{0.3}	3.0
РС	25.1	20.4	PtCu _{0.7}	PtCu _{0.3}	2.5
РС _{HNO₃}	19.4	17.5	PtCu _{0.3}	PtCu _{0.3}	2.7

ЦВА ЭК после активации имеют вид, характерный для Pt-содержащего электрода (Рис. 3а). ЭХАП исследуемых образцов увеличивается в ряду S_{HNO₃} < S ≤ РС < РС_{HNO₃} < JM20 и составляет 41, 41, 47, 59 и 80 м²/г(Pt), соответственно. ЭХАП, оцененная методом десорбции СО (Рис. 3б), составляет 38, 38, 46 и 80 м²/г(Pt) для S_{HNO₃}, S, РС, РС_{HNO₃} и JM20, соответственно.

Для всех PtM/C ЭК окисление СО начинается при более низких потенциалах, чем для Pt/C (Рис. 3б), что обусловлено ослаблением связи Pt-CO из-за эффекта легирования платины медью. Мульти-пики электроокисления СО наблюдаются для всех БМ образцов (Рис. 3б), что может быть связано с наличием в НЧ различных граней Pt, агломерацией частиц, широкой дисперсией НЧ по размеру и различием состава их поверхности. Форма пиков окисления СО для каждой группы материалов ТР (S и S_{HNO₃}) и луковица (РС и РС_{HNO₃}) не совпадает, что свидетельствует об отличиях между структурами НЧ.

Согласно результатам расчета, проведенного по уравнению Коутецкого-Левича (Рис. 3г) при потенциале 0.90 В, кинетические токи увеличиваются в ряду JM20 << S_{HNO₃} < РС_{HNO₃} < РС < S. Исследователи связывают величину активности БМ ЭК в РВК с толщиной Pt-оболочки НЧ. Для образцов группы РС, полученных многостадийным методом, снижение активности в РВК по сравнению с образцами группы S связано с высокой долей НЧ с утолщенной Pt-оболочкой, а также со снижением эффекта лиганда (Рис. 3г). По-видимому, в ЭК группы S

большее количество меди находится в приповерхностных слоях, и оказывает большее промотирующее влияние на каталитическую активность тонкой Pt-оболочки, сформированной в результате циклирования, по сравнению с таковой в группе РС.

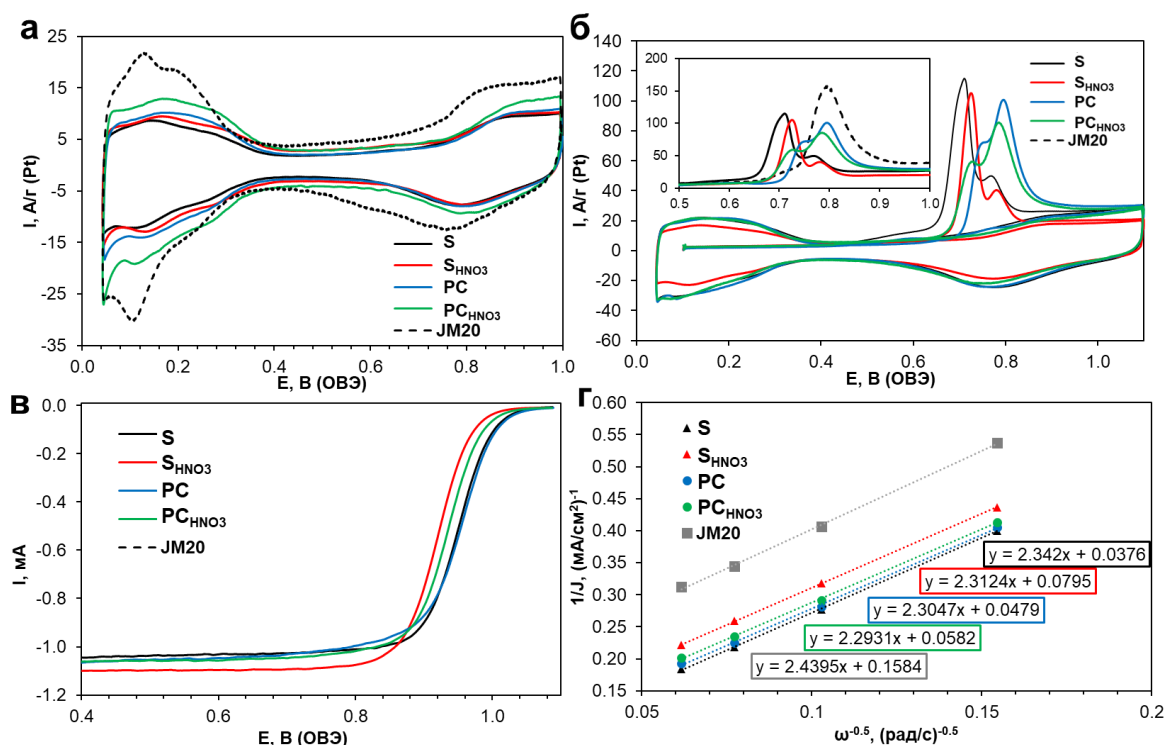


Рисунок 3 – ЦВА PtCu/C и коммерческого Pt/C ЭК после активации (а); ЦВА электроокисления СО (б); кривые РВК (в); зависимости Коутцекого-Левича при 0.90 В (г). 0.1 М HClO₄

Для ЭК S снижение масс-активности является существенным: от 827 А/г(Pt) (образец S) до 490 А/г(Pt) (образец S_{HNO3}). Таким образом, спад активности после КО для образцов группы S составляет 40%, в то время как для ЭК группы РС он составляет всего 10% (с 561 до 506 А/г(Pt)). Тем не менее, все исследованные PtCu/C материалы обладают более высокой активностью в РВК, чем коммерческий Pt/C ЭК. Образец S характеризуется в 3.5 раза более высокой масс-активностью и в 6 раз более высокой удельной активностью по сравнению с JM20.

Активность полученных ЭК в РВК была измерена в процессе 7-этапного эксперимента (Рис. 4). На каждом этапе 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_{масс} от ВПП. Для каждой I_{масс}–ВПП зависимости на графике представлены коэффициенты наклона прямолинейных участков (таблица на Рис. 4).

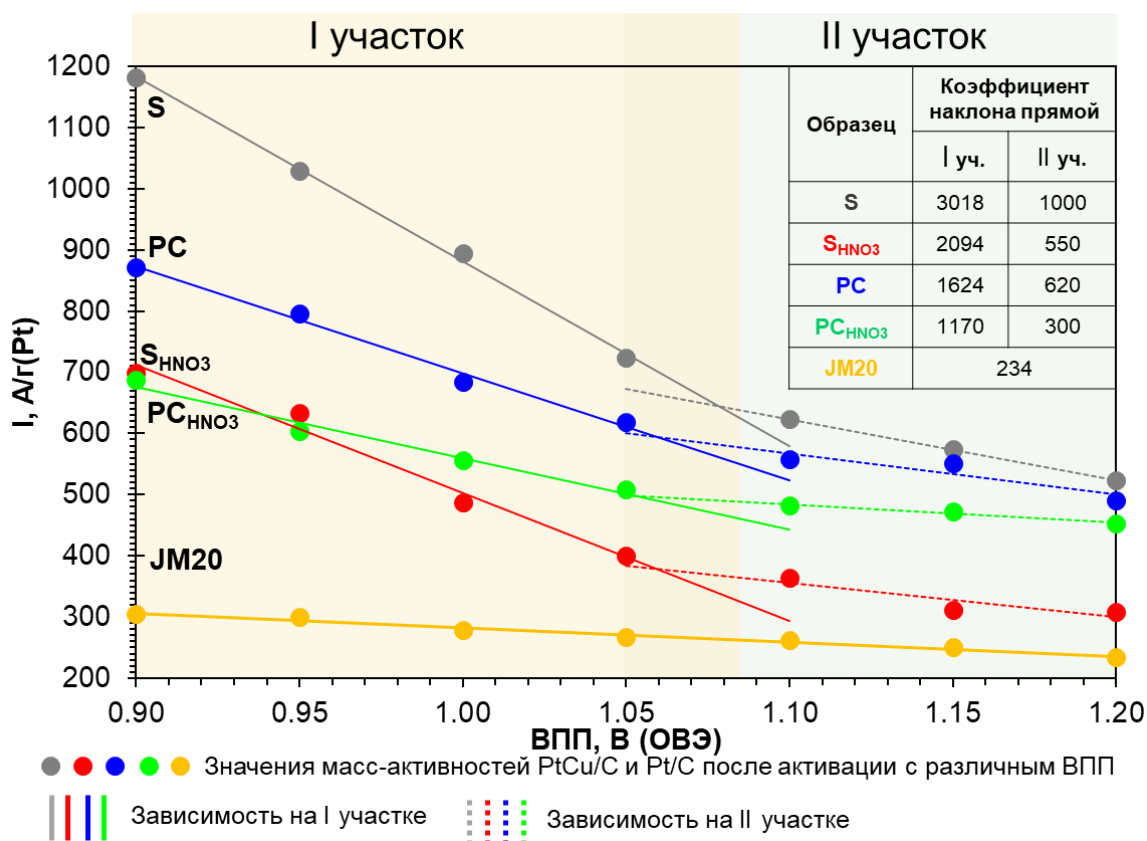


Рисунок 4 – Зависимости масс-активности от ВПП циклирования при активации для PtCu/C и Pt/C ЭК

Для БМ материалов на графике $I_{\text{масс}}-V_{\text{ПП}}$ зависимости наблюдаются два характерных участка (Рис. 4). Прямолинейный участок I (сплошные линии) соответствует четырем первым (менее положительным) значениям потенциалов. Этот участок характеризуется быстрым спадом активности, что подтверждается коэффициентами наклона прямой. По-видимому, этот участок соответствует более интенсивной реорганизации микроструктуры НЧ. Линейный участок II (пунктирные линии) характеризуется более медленным снижением масс-активности ЭК с ростом потенциала. Несмотря на предварительное СР части легирующего компонента, для de-alloyed образцов PC_{HNO_3} и S_{HNO_3} , так же, как и для их предшественников – PC и S, наблюдается более существенный спад активности именно на участке I, хотя и значительно менее резкий, чем для PC и S. Это свидетельствует о происходящей реорганизации de-alloyed НЧ, обусловленной процессами растворения и переосаждения металлов. Большая стабильность PC_{HNO_3} и S_{HNO_3} в этом эксперименте объясняется стабилизацией состава в результате СР меди на этапе предварительной КО. Отметим, что образец PC_{HNO_3} характеризуется менее резким спадом активности на участке I по сравнению с S_{HNO_3} , что обусловлено наличием более стабильной Pt-оболочки в ЛС НЧ, сформированной на этапе синтеза. Схожие тенденции изменения активности в зависимости от ВПП на двух участках зависимости материалов до и после химической обработки могут указывать на отсутствие критических структурных изменений ЭК.

Наиболее существенные изменения в структуре НЧ происходят при активации ЭК до значения ВПП = 1.06–1.08 В, соответствующего точкам излома $I_{\text{масс}}\text{--ВПП}$ зависимостей PtCu/C материалов (Рис. 4). Дальнейшее увеличение ВПП при активации БМ PtCu/C ЭК не имеет смысла с точки зрения стабилизации структуры НЧ и может усиливать деградацию носителя с последующим отрывом НЧ. Т.о., оптимальным верхним пределом потенциала ЭХ активации для БМ ЭК можно считать значение 1.0 В.

Таким образом, 1) ЭК, подвергнутые КО, демонстрируют ЭХ поведение сходное с поведением исходных ЭК; 2) несмотря на близость состава и формирование вторичной структуры оболочка-ядро после КО, PtCu НЧ «помнят» первичную микроструктуру и сохраняют обусловленные ей особенности ЭХ поведения. РВК, являющаяся структурно чувствительной, позволяет оценить различия в поведении материалов, обусловленные реорганизацией НЧ в результате процессов СР меди и растворения/пересадения Pt в ходе ЭХ активации.

В пятой главе рассматривается влияние исходного состава PtCu НЧ на свойства материалов после ЭХ активации. В данной главе задача состояла в получении ряда материалов, их ЭХ активации в диапазоне 0.04–1.0 В и в последующем тестировании. Путем со-осаждения платины и меди на носитель получен ряд PtCu/C ЭК с близкой массовой долей Pt от 17.3 до 22.1% (Табл. 2). Общее содержание меди в ЭК, определенное методом РФЛА, увеличивается от образца S1 (PtCu_{0.2}) к образцу S6 (PtCu_{1.9}).

Для материалов S1-S3 значения средних размеров кристаллитов (по Шерреру), близки, тогда как при переходе от S3 к S6 заметно уменьшаются от 3.1 до 1.8 нм, что может быть связано со сжатием кристаллической решетки по мере увеличения содержания меди в НЧ (Табл. 2). Для образцов S1-S3 и S6 атомное соотношение Pt:Cu в НЧ, рассчитанное по закону Вегарда, близко к определенному методом РФЛА, что косвенно свидетельствует о полном сплавлении Pt и меди (Табл. 2). Расхождения, наблюдаемые для образцов S4 и S5, могут быть обусловлены неполным вхождением меди в решетку Pt.

В водородной области ЦВА ЭК после активации наблюдается пик адсорбции H 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 (Рис 5а). Для образцов S4-S6 характерный анодный пик в области потенциалов 0.8–0.9 В, связанный с адсорбцией кислорода, смещается в сторону больших потенциалов по сравнению с другими PtCu/C и Pt/C ЭК, что указывает на замедленное образование оксидов Pt после ЭХ активации. При этом корреляции между исходным составом PtCu/C и ЭХАП ЭК не наблюдается (Табл. 2).

Образцы S4-S6 имеют близкие значения потенциала полувольты (ПП) кривой РВК (Рис. 5б). По мере уменьшения исходного содержания меди в образцах от S3 к S1, значение ПП уменьшается (Рис. 5б).

После ЭХ активации содержание меди снижается во всех исследованных PtM/C материалах. В результате состав соответствует формулам PtCu_{0.2} - PtCu_{0.3}

(Рис. 5г). Заметное несоответствие состава БМ ЭК в состояниях «как получено» и в условиях их фактического использования характерно для двухкомпонентных систем, что требует дополнительного исследования.

Таблица 2. Некоторые характеристики полученных PtCu/C и коммерческого Pt/C материалов

Образец	$\omega(\text{Pt}+\text{Cu})$, %	$\omega(\text{Pt})$, %	$D_{\text{кр}}$, нм (РФА)	Состав (3-н Вегарда, РФА)	Состав (РФЛА)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$
S1	20.8	19.3	2.9	PtCu _{0.20}	PtCu _{0.2}	43
S2	23.6	21.6	3.1	PtCu _{0.35}	PtCu _{0.3}	35
S3	21.4	18.8	3.1	PtCu _{0.46}	PtCu _{0.4}	31
S4	25.7	17.9	2.7	PtCu _{0.60}	PtCu _{1.3}	43
S5	33.6	22.1	2.2	PtCu _{0.76}	PtCu _{1.6}	42
S6	30.7	17.3	1.8	PtCu _{2.18}	PtCu _{1.9}	47
JM20	-	20	2.5	-	-	80

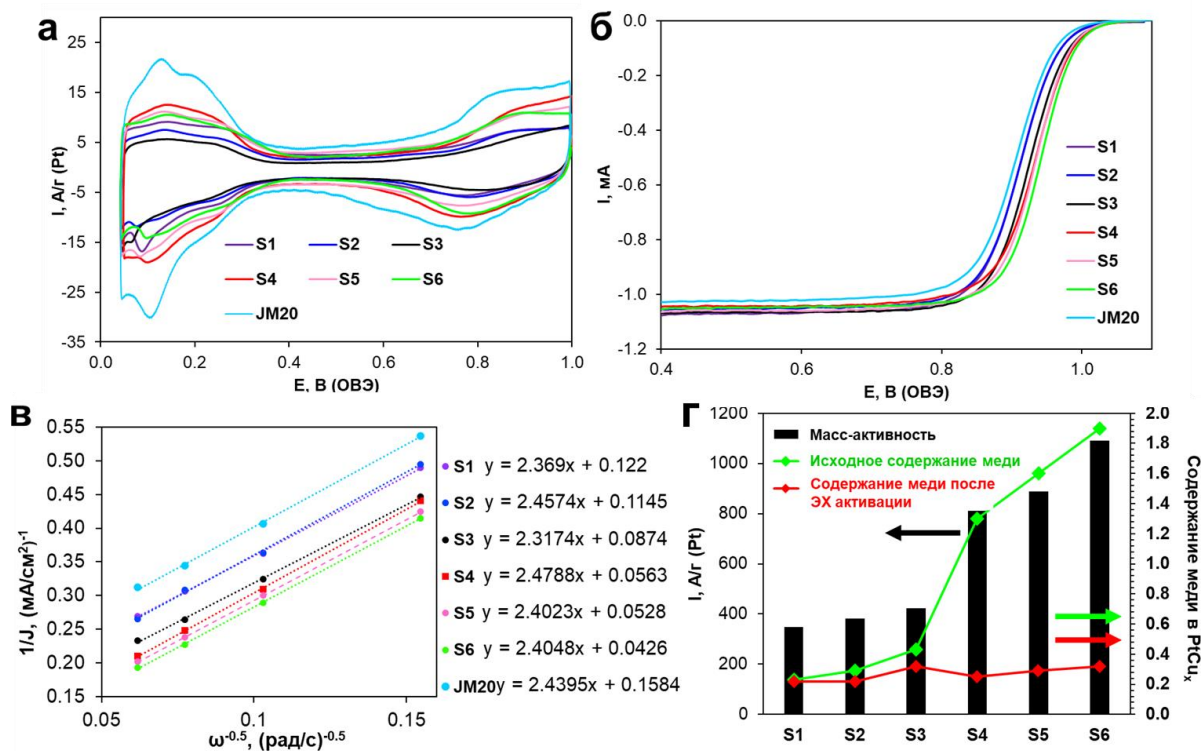


Рисунок 5 – ЦВА PtCu/C и коммерческого Pt/C ЭК (JM20) после ЭХ активации (а); кривые РВК (б); зависимости Коутецкого-Левича при 0.90 В для PtCu/C и Pt/C ЭК (в). 0.1 М HClO₄. Значения масс-активностей и содержание меди в PtCu_x/C ЭК до и после ЭХ активации (г)

Согласно данным литературы в процессе активации происходит растворение и переосаждение Pt. Поскольку в образцах S1-S3 изначально содержится гораздо меньше меди, чем в образцах S4-S6, предполагается, что ЭХ процессы, приводящие к формированию de-alloyed структуры, происходят быстрее. Далее по мере циклирования на стадии активации в S1-S3 преимущественно происходят процессы, направленные на растворение/переосаждение Pt. В результате образуется менее дефектная Pt-оболочка. Известно, что чем толще Pt-оболочка НЧ, тем меньше эффект лиганда и тем меньше активность ЭК в РВК. Следовательно, для образцов S4-S6 предполагается более тонкая Pt-оболочка.

Значения ЭХАП исследуемых PtCu/C ЭК после активации близки (Табл. 2, Рис. 5г). При этом активность в РВК de-alloyed PtCu/C ЭК зависит от содержания меди в исходных образцах PtCu/C в состоянии «как получено» (Рис. 5г). По мере увеличения концентрации меди в образцах S1-S6 от PtCu_{0.2} до PtCu_{1.9} наблюдается повышение масс-активности от 347 до 1091 А/г(Pt) (Рис. 5г).

ЭХ активация PtCu/C материала с высоким содержанием меди позволяет получить ЭК с высокой активностью в РВК. Однако ЭХ обработка не пригодна для масштабирования. Поэтому проводилась химическая обработка ЭК S6 в 1М HNO₃ в течение 3-х часов.

Массовая доля Pt в образце S6_{HNO3} увеличивается по сравнению с образцом S6 до 23.3% из-за растворения значительной части меди. Ее содержание, определенное методом РФЛА, после КО уменьшается почти в 4 раза (PtCu_{0.5}).

Распределение металлических НЧ по поверхности носителя более равномерно в коммерческом Pt/C образце (Рис. 6б) по сравнению с PtCu/C (Рис. 6а). Исследуемые образцы характеризуются близким средним размером НЧ, однако в JM20 наблюдается более узкая размерная дисперсия (Рис. 6 ж, з).

После активации образцы S6_{HNO3} и JM20 характеризуются ЭХАП 39 и 80 м²/г(Pt), соответственно. Несмотря на близкий средний размер НЧ БМ ЭК характеризуется пониженной ЭХАП вследствие наличия большого числа агломератов.

Полученный путем КО PtCu/C ЭК характеризуется в 2.5 раза большей масс-активностью в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C (Табл. 3). При этом активность образца S6_{HNO3} значительно уступает таковой для исходного образца S6 (Рис. 5г, Табл. 3). Такая же ситуация наблюдалась в случае КО образца S при аналогичных условиях активации (Рис. 4). Вероятно, причина пониженной активности для КО ЭК такая же, как для образца S1 с исходно низким содержанием меди, прошедшим ЭХ активацию, а именно, утолщение Pt-оболочки НЧ. Однако образцы S_{HNO3} и S6_{HNO3}, структура которых реорганизована в результате химической обработки в сочетании с последующей электрохимической, характеризуются в 1.2–1.7 раз более высокой активностью в РВК, чем S1. При этом, для химически обработанных образцов также подтверждается гипотеза о связи исходного содержания меди с активностью в РВК: ЭК с исходно более высоким содержанием меди (S6_{HNO3}) характеризуется масс-токами на 150 А/г выше, чем образец с более низким исходным содержанием меди (S_{HNO3}) (Рис. 4, Табл. 3).

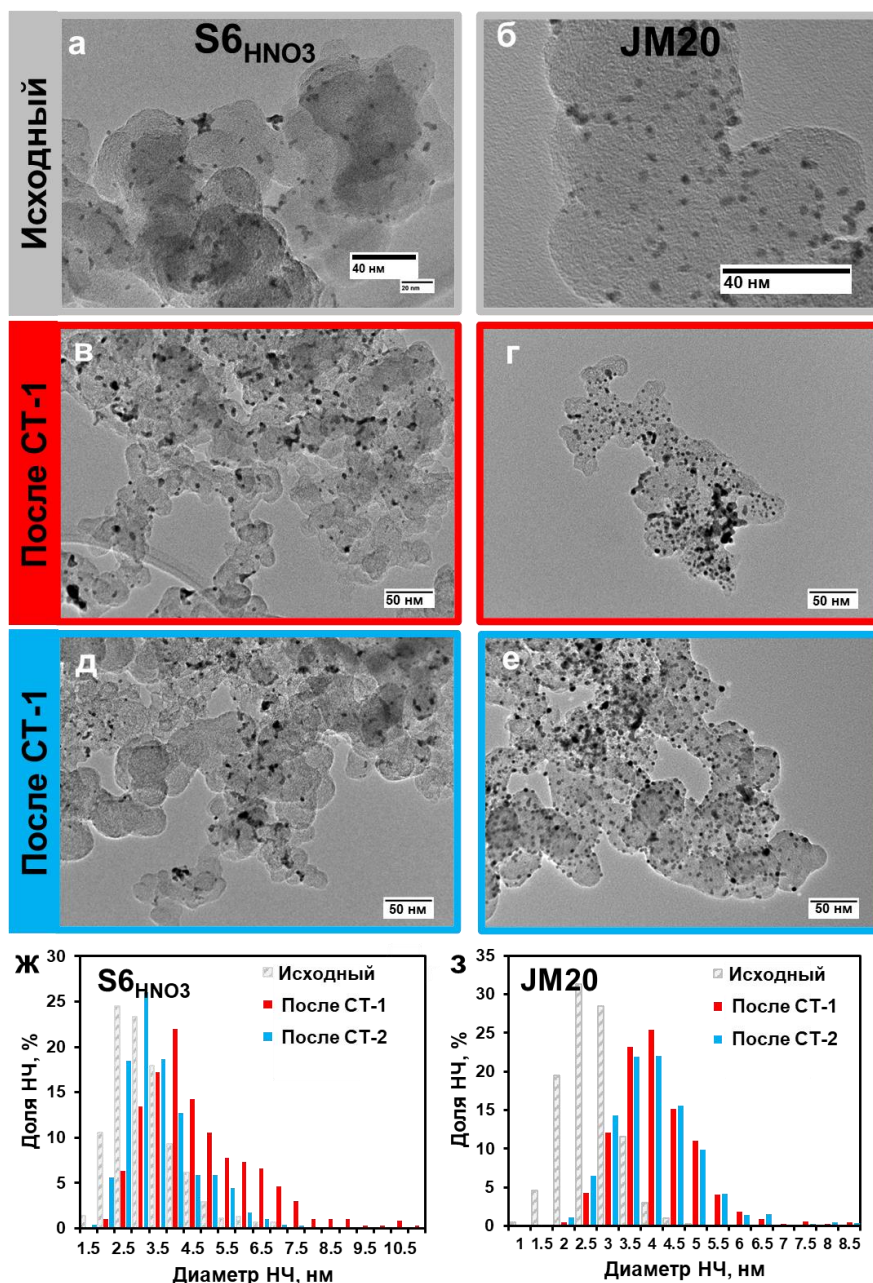


Рисунок 6 – Изображения ПЭМ образцов до (а - S6_{HNO3}, б – JM20) и после стресс-тестов: S6_{HNO3} – СТ1 (в) и СТ2 (д); JM20 – СТ1 (г) и СТ2 (е). Гистограммы размерного распределения НЧ до и после стресс-тестов (ж, з)

Для оценки стабильности ЭК были применены актуальные протоколы тестирования СТ1 и СТ2 (Табл. 3). Протокол СТ1 соответствует стационарным условиям работы ПОМТЭ, протокол СТ2 соответствует режиму «включение-выключение».

С учетом данных литературы, преобладающими механизмами деградации ЭК в условиях стресс-тестирования с ВПП до 1.0 В можно считать перекристаллизацию и агломерацию НЧ, а также изменение их формы и СР легирующего компонента для БМ ЭК.

Сравнение гистограмм размерной дисперсии НЧ в ЭК до и после стресс-тестов (на основании данных ПЭМ, Рис. 6 в-е) демонстрирует их уширение после

протоколов СТ1 и СТ2. При этом для JM20 наблюдается существенное уменьшение доли НЧ размером менее 2–2.5 нм, а также увеличение «хвоста» в сторону больших размеров частиц на гистограмме (Рис. 6 з). Кроме того, появляется большое число агломератов размером более 20 нм (Рис. 6 г, е), что указывает на высокий вклад агломерации частиц в общую деградацию материала. Такое изменение морфологии после стресс-тестирования для Pt/C образца приводит к значительному снижению ЭХАП примерно на $39 \pm 4\%$ (Табл. 3); снижение активности в РВК для JM20 составляет 55% и 47% после протоколов СТ1 и СТ2, соответственно.

Для Sb_{HNO_3} условия стресс-тестирования более значимы по сравнению с Pt/C. Циклическая развертка потенциала в режиме СТ1 приводит к увеличенной деградации ЭК по сравнению с импульсным наложением потенциала в режиме СТ2, даже в более узком диапазоне потенциалов. Снижение ЭХАП БМ ЭК в протоколах СТ1 и СТ2 обусловлено увеличением числа агломератов и уширением размерной дисперсии НЧ в процессе стресс-тестирования (Рис. 6 в, д, ж). «Хвост» размерной дисперсии после СТ1 длиннее на 4 нм, чем после СТ2, что свидетельствует о большем вкладе агломерации в деградацию материала в протоколе СТ1 (Рис. 6ж). В то же время, после протокола СТ2 в платиномедном образце сохраняется высокая доля частиц размером менее 3.5 нм (Рис. 6ж).

Таблица 3. Некоторые характеристики PtCu/C и Pt/C ЭК до и после стресс-тестирования

Образец	Исходные характеристики							
	$D_{НЧ}$, нм	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Pt)$			ЭХАП CO , $м^2/г(Pt)$		$I_{МАСС}$, А/г(Pt)	
Sb_{HNO_3}	3.2	39			43		645	
JM20	2.7	80			77		257	
	После СТ-1				После СТ-2			
	$D_{НЧ}$, нм	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Pt)$	ЭХАП CO , $м^2/г(Pt)$	$I_{МАСС}$, А/г(Pt)	$D_{НЧ}$, нм	ЭХАП $H_{адс}$, $м^2/г(Pt)$	ЭХАП CO , $м^2/г(Pt)$	$I_{МАСС}$, А/г(Pt)
Sb_{HNO_3}	4.6	33	30	190	3.7	29	27	304
JM20	4.1	52	51	115	4.0	48	46	114

Несмотря на 70% снижение масс-активности Sb_{HNO_3} в РВК после испытания по протоколу СТ1, остаточная активность не уступает таковой для JM20 (Табл. 3). Остаточная масс-активность Sb_{HNO_3} после СТ2 в 2.2 раза выше, чем у коммерческого образца JM20 (Табл. 3). Большая деградация PtCu/C материала в процессе тестирования в протоколе СТ1 по сравнению с СТ2 может быть связана с усиленным растворением легирующего компонента. По результатам ЭДС-анализа содержание меди в НЧ уменьшается до $PtCu_{0.2}$ после СТ1 и до $PtCu_{0.3}$ после СТ2. 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 ЭХ поведения платиномедных ЭК РВК с учетом влияния на характеристики ЭК химической и/или ЭХ активации.

Разработан способ синтеза PtCu/C ЭК с ЛС НЧ на основе Pt-ядер. Показано, что ультрамалые НЧ Pt, равномерно распределенные по поверхности углеродного носителя, могут использоваться в качестве центров кристаллизации для дальнейшего формирования БМ НЧ. Методом энергодисперсионной спектроскопии доказано присутствие Pt-оболочки и повышенного содержания Pt в ядре таких НЧ. ЭК на основе НЧ с ЛС проявляют после ЭХ активации в 1.4–2.1 раза более высокую масс-активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом (HiSPEC3000, Johnson Matthey) с близкой массовой долей Pt. Для PtCu/C на основе Pt-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 ЭК со структурой НЧ луковица и ТР приводит к получению материалов стабильного состава с пониженным содержанием меди и высокой активностью в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. Для выявления особенностей ЭХ поведения БМ ЭК применен новый комбинированный подход, заключающийся в сравнении их активности в РВК после проведения активации до различных значений предела анодного потенциала. Показано, что ЭК в состоянии «как получено» и подвергнутые КО демонстрируют сходные тенденции в потере масс-активности в зависимости от значения предела анодного потенциала на стадии активации. При этом чувствительность масс-активности ЭК к значению анодного потенциала на стадии активации зависит как от структуры БМ НЧ (луковица или ТР), так и от наличия или отсутствия предшествующей КО.

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

Для PtCu/C ЭК со структурой НЧ ТР и существенно различающимся соотношением платины и меди – от PtCu_{0.2} до PtCu_{1.9} установлено, что после ЭХ активации состав всех образцов соответствует PtCu_{0.25+0.05}. При этом, несмотря на близкий состав de-alloyed материалов, масс-активность активированных ЭК 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 Pt-оболочкой, обладающей повышенной активностью в РВК. Таким образом, для достижения высокой активности у de-alloyed PtCu/C ЭК необходимо готовить исходные материалы с заведомо высоким содержанием меди. С учетом установленной роли исходного состава PtCu/C ЭК,

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 ЭК продемонстрировал перспективность для использования как в режиме стационарной работы, так и в режиме включения/выключения ПОМТЭ.

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

Основное содержание диссертации изложено в работах:

Статьи

1. Pavlets, A.S., A novel strategy for the synthesis of Pt–Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, O. I. Safronenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 7. – P. 5355-5368.
2. Pavlets, A. Influence of Acid Treatment on the Functional Characteristics of PtCu/C Electrocatalysts / A. Pavlets, A. Alekseenko, A. Nikulin // Springer Proceedings in Materials. – 2021. – Vol. 10. – P. 25-35.
3. Influence of electrochemical pretreatment conditions of Ptcu/c alloy electrocatalyst on its activity / A. Pavlets, A. Alekseenko, V. Menshchikov [et al.] // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11, No. 6. – P. 1499
4. Belenov, S. Architecture Evolution of Different Nanoparticles Types: Relationship between the Structure and Functional Properties of Catalysts for PEMFC / S. Belenov, A. Alekseenko, A. Pavlets [et al.] // Catalysts. – 2022. – Vol. 12, No. 6. – P. 638
5. Paperzh, K. O. The integrated study of the morphology and the electrochemical behavior of Pt-based ORR electrocatalysts during the stress testing / K. O. Paperzh, A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023. – Vol. 48, No. 59. – P. 22401-22414.
6. Memory Effect: How the Initial Structure of Nanoparticles Affects the Performance of De-Alloyed PtCu Electrocatalysts? / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, I. V. Pankov [et al.] // Energies. – 2022. – Vol. 15, No. 24. – P. 9643.
7. Effect of the PtCu/C electrocatalysts initial composition on their activity in the de-alloyed state in the oxygen reduction reaction / A. S. Pavlets, A. A. Alekseenko, A. V. Nikolskiy [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, No. 71. – P. 30460-30471.
8. Pavlets, A. Electrochemical Activation and Its Prolonged Effect on the Durability of Bimetallic Pt-Based Electrocatalysts for PEMFCs / A. Pavlets, I. Pankov, A. Alekseenko // Inorganics. – 2023. – Vol. 11, No. 1. – P. 45.

Патент

1. Алексеенко, А.А., Гутерман, В.Е. Павлец, А.С. Способ получения биметаллического электрокатализатора на основе платиновых ядер, Патент на изобретение RU 2778126 С1 от 15 августа 2022 года.