

На правах рукописи



Новомлинский Иван Николаевич

**ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ
НА КОМПОЗИЦИОННЫХ И ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону – 2019

Работа выполнена на кафедре электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гутерман Владимир Ефимович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Иванищев Александр Викторович,
профессор кафедры физической химии Института химии Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского

доктор химических наук,
Козадеров Олег Александрович,
проректор по науке и инновациям
Воронежского государственного университета,
доцент кафедры физической химии химического факультета Воронежского государственного университета.

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

Защита состоится «7» ноября 2019 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «__» сентября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наиболее распространенными электрокатализаторами, используемыми в низкотемпературных топливных элементах, являются платиносодержащие материалы. Особое значение имеет поиск катализаторов, сочетающих высокую активность в токообразующих реакциях и стабильность. Оксидные материалы, выступающие в качестве более стабильной альтернативы по отношению к углеродным носителям, могут повышать каталитическую активность за счет электронного взаимодействия с нанесенными наночастицами платины, увеличивая при этом срок эффективной работы катализаторов.

Актуальность темы диссертационной работы в научном плане подтверждена поддержкой Российского Научного Фонда (грант №16-19-10115), Минобрнауки РФ (соглашение № 13.3005.2017/ПЧ), Южного федерального университета (грант № 213.01-07.2014/ПЧВГ).

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время опубликовано большое количество работ посвященным электрокатализаторам на основе неуглеродных носителей, из которых очевидно, что платиновые электрокатализаторы на основе оксидных носителей представляют интерес (стабильность, трехграничный эффект и др.) и, в то же время, их использование ставит ряд проблем, требующих решения. В числе этих проблем а) необходимость обеспечения высокой электронной проводимости носителя, минимизация количества наночастиц (НЧ) платины, «выключенных» из электрокатализа; б) обеспечение высокой площади поверхности носителя, пригодной для равномерного закрепления неагрегированных (предотвращение агрегации) НЧ платины; в) обеспечение высокой микропористости каталитического слоя в мембранно-электродном блоке (МЭБ), необходимое для эффективного подвода реагентов и отвода продуктов (H_2O и CO_2) к/от НЧ платины; г) равномерное размещение макромолекул нафiona в сформированном каталитическом слое. Попытки решить эти проблемы связаны как с повышением электронной проводимости частиц самого носителя, так и с формированием углеродсодержащих композитов, в которых углерод играет роль электропроводящей и порообразующей добавки. В последнем случае важно обеспечить оптимальные состав и структуру MO_x/C композитов, оценить влияние углерода на активность и стабильность таких материалов. Также очевидно, что развитие методик получения самих электрокатализаторов, оксидных или композиционных носителей расширяет возможности управления составом и структурой активных материалов и может быть весьма полезно для разработки технологичных методов их производства.

Цели настоящей работы состояли в получении платиновых наноструктурных катализаторов на основе оксидных MO_2 ($\text{M}=\text{Sn}, \text{Ti}$) и композиционных (SnO_2/C) носителей, демонстрирующих высокие функциональные характеристики - стабильность и активность в реакциях электровосстановления кислорода (РВК), электроокисления спиртов и оксида углерода II. Для этого необходимо было разработать способы получения материалов, изучить их состав и структуру, исследовать электрохимическое поведение.

Научная новизна. Разработан оригинальный метод синтеза дисперсных M/C и MO_x/C материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на частицы углеродного носителя, находящиеся в суспензии.

Получены нанесенные на дисперсные неуглеродные носители (TiO_2 , SnO_2) наноструктурные платиновые электрокатализаторы, сочетающие повышенную, по сравнению с Pt/C аналогами, устойчивость к деградации.

Установлено, что увеличение электронной проводимости каталитически активных Pt/SnO_2 и Pt/TiO_2 материалов за счет их смешения с углеродной сажей позволяет повысить масс-активность электрокатализаторов.

Получены электрокатализаторы на основе оксидно-углеродного нанокompозита (SnO_2/C), обладающие повышенной активностью в РВК и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами.

Установлено, что использование композиционного оксидно-углеродного (SnO_2/C) носителя позволяет существенно увеличить активность платины в реакциях электроокисления спиртов и оксида углерода (II).

Теоретическая значимость результатов работы.

Развиты теоретические представления о влиянии состава и структуры платиносодержащих систем на основе оксидов металлов (олова и титана), и их композиций с углеродом, на электрохимическое поведение таких материалов при их использовании в качестве электрокатализаторов РВК, реакций электроокисления спиртов и СО.

Практическая значимость.

Разработан оригинальный метод синтеза дисперсных M/C и MO_x/C материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Наночастицы платины, нанесенные на данные носители, могут обладать повышенной активностью в токообразующих реакциях и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами.

Получены платиносодержащие электрокатализаторы на основе оксидных и композиционного (SnO_2/C) носителей, перспективные для применения в низкотемпературных топливных элементах (НТЭ).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ электрохимического осаждения металлов на поверхность находящегося в суспензии углеродного носителя, позволяет формировать равномерные наноструктурные композиты М/С или MO_x/C .

2. Использование наночастиц диоксида олова и диоксида титана в качестве носителя позволяет увеличить стабильность электрокатализаторов по сравнению с Pt/C.

3. Использование композиционного носителя SnO_2/C , полученного методом электрохимического осаждения, вместо углеродной сажи (Vulcan XC72) позволяет повысить активность платины в РВК и устойчивость катализатора к деградации за счет влияния SnO_2 .

4. Платиновые электрокатализаторы на основе композиционных носителей SnO_2/C обладают более высокой активностью в реакциях электроокисления спиртов и СО по сравнению со стандартными Pt/C образцами.

Личный вклад соискателя в работу заключается в разработке оригинальной методики получения композиционных носителей и электрокатализаторов, в изучении их состава, структуры и электрохимического поведения. Автором сформулированы задачи и выбраны методы исследования, получены Pt/C, SnO_2/C , Pt/(SnO_2/C) материалы, изучены структурные характеристики трехкомпонентных катализаторов, кинетика реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов, выполнены коррозионно-морфологические испытания, а также произведена интерпретация полученных результатов.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования и согласованием результатов, полученных этими методами. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Материалы диссертации доложены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2017, 2019); VI и VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, 2015; 2018); Международной конференции молодых ученых «Менделеев-2017» (СПб, 2017); 14-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела" (Черноголовка, 2018); Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов - 16" (СПб, 2016), 14-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики»

(Черноголовка, 2018); 10-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики» (СПб, 2013).

Основное содержание работы изложено в 5 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК. По результатам исследования получены 3 авторских свидетельства: 2 патента на изобретения и 1 программа для ЭВМ. Основные положения работы представлены на 9 конференциях всероссийского и международного уровней.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 129 страницах, состоит из введения, 7 глав, выводов, содержит 39 рисунков, 7 таблиц и список литературы (157 наименований).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, определены основные цели и задачи работы, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также приведены сведения о личном вкладе автора работы, о достоверности полученных результатов, об апробации работы, её структуре и объеме.

В первой главе проведен обзор современного состояния исследований в области электрокатализаторов для топливных элементов. Описаны основные типы и устройство топливных элементов. Рассмотрены механизмы основных токообразующих реакций, протекающих в низкотемпературных топливных элементах. Проанализированы литературные данные по типам катализаторов для НТЭ, приведены возможные направления их совершенствования. Обсуждены проблемы использования оксидных носителей и их влияние на стабильность катализаторов, их активность в РВК и в реакциях электроокисления спиртов. Приведены основные способы получения неуглеродных носителей, описаны способы нанесения наночастиц платины на поверхность носителя.

Во второй главе описаны методики получения Pt/C и SnO₂/C материалов посредством электроосаждения НЧ платины и олова на поверхность углеродного носителя, методика нанесения наночастиц платины на поверхность SnO₂/C, а также методы химического получения SnO₂ и TiO₂ и нанесения на их поверхность наночастиц Pt.

Кроме того, проведено описание методов исследования: гравиметрия, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия. Описаны методики приготовления каталитических «чернил» и формирование на электроде каталитического слоя. Особое внимание уделено электрохимическим методам определения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП),

активности в РВК, стабильности, активности в реакциях электроокисления спиртов.

В третьей главе приведено описание разработанного способа электрохимического осаждения металлов на микрочастицы углеродной суспензии.

Из анализа литературы следует, что электрохимические способы получения наноструктурных М/С композитов представляют интерес как с точки зрения возможностей управления составом/структурой материалов, так и с точки зрения локализации процессов нуклеации/роста новой фазы на поверхности, а не в порах микрочастиц дисперсных углеродных материалов.

Для получения наноструктурных М/С материалов электролиз проводили в гальваностатических условиях при интенсивном перемешивании углеродной суспензии в растворе электролита, содержащего ионы Cu^{2+} , Ag^+ или PtCl_6^{2-} . В процессе перемешивания микрочастицы углерода время от времени (вероятностный процесс) соприкасались с поверхностью катода. В момент попадания частиц углерода в прикатодный слой имел место перколяционный контакт с электродом, обеспечивающий подвод к ним электронов. Микрочастицы углерода «превращались» в часть катода, вследствие чего процесс восстановления соответствующих ионов протекал и на их поверхности. За время электролиза каждая частица углеродного носителя неоднократно соприкасалась со стационарным катодом, в результате чего на ее поверхности происходили процессы нуклеации/роста металлических НЧ. Постоянное обновление микрочастиц углерода в электропроводящем прикатодном слое, обусловленное искусственной конвекцией, привело к более или менее равномерному распределению частиц металла по поверхности микрочастиц углеродного носителя. Таким образом, была показана принципиальная возможность нанесения наночастиц Cu и Ag на поверхность углеродного носителя, после чего этот способ был применен уже для платиносодержащего электролита. Процесс формирования Pt/С материала схематически отображен на рисунке 1.

Для изучения микроструктуры и электрохимического поведения Pt/С материалов были выбраны три образца, полученные при пропускании через ячейку 900 Кл электричества при температурах 35, 50, 65 °С. В процессе электролиза на катоде наблюдалась интенсивное выделение водорода, поэтому выход по току (кулоновская эффективность) для процесса электроосаждения платины колебался от 10% до 18%. В то же время, при замене углеродной суспензии суспензией неэлектропроводного Al_2O_3 , НЧ платины на частицах оксида алюминия не осаждались. Это подтверждает электрохимическую природу осаждения платины на углерод и означает, что выделяющийся на катоде водород не участвует в процессе восстановления Pt (IV).

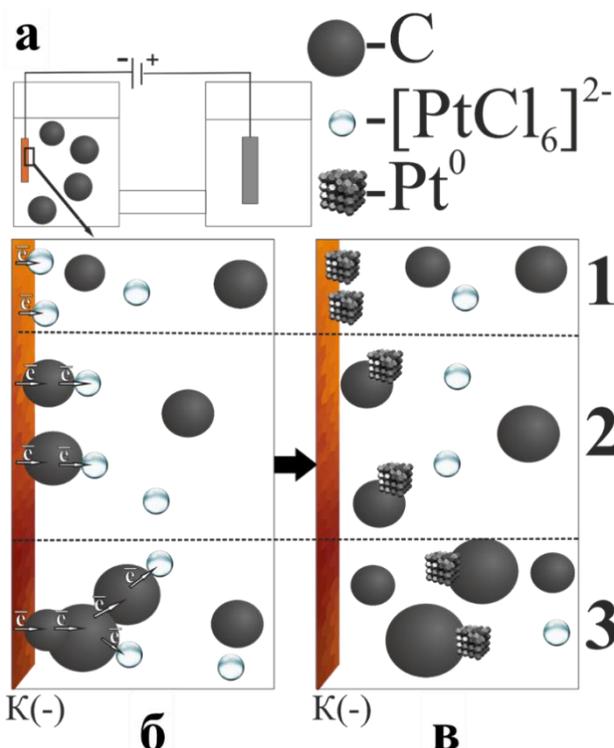


Рисунок 1 – Схематическое изображение установки (а) и процесса (б-в) электрохимического получения Pt/C материалов

Значения ЭХАП синтезированных Pt/C материалов, рассчитанные по водородной области ЦВА, составили от 15 до 29 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (Pt) в зависимости от условий их получения (Таблица 1). Измеренные значения ЭХАП хорошо соответствуют значениям площади поверхности платины, рассчитанным по среднему размеру наночастиц. Как и ожидалось, масс-активность в РВК была

максимальна для электрокатализатора с меньшей загрузкой Pt и сравнительно высокой ЭХАП.

Таблица 1 – Некоторые характеристики полученных Pt/C материалов и условий электроосаждения

Температура электролита при электроосаждении платины, °С	I, А	ω (Pt), %	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	Активность в РВК (I_k), А/г(Pt)	$D_{\text{ср}}$, нм (XRD)
65	9.5	14	15	30	15
50	6.5	13	23	57	10
35	4	9	29	113	7

ПЭМ-фотографии, полученные для образца Pt/C 50 (Рисунок 2) демонстрируют наличие наночастиц сложной формы, многие из них, имеющие размер более 10-15 нм, состоят из нескольких зерен. При этом большинство индивидуальных наночастиц имеют размер около 10 нм (Рисунок 2).

Очевидно, что в силу низкой величины ЭХАП, обусловленной сравнительно большим размером НЧ платины, полученные Pt/C материалы не следует рассматривать в качестве реальной альтернативы коммерческим Pt/C катализаторам для НТЭ. Тем не менее, результаты исследования продемонстрировали принципиальную возможность электролитического формирования НЧ платины на поверхности углеродных микрочастиц.

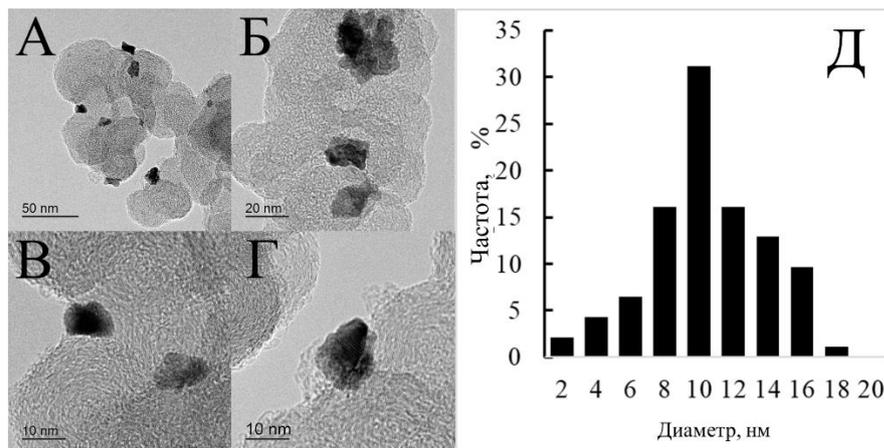


Рисунок 2 - Фотография поверхности образца Pt/C, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (А-Г) и гистограмма распределения наночастиц Pt по размерам (Д)

Учитывая возможности методов электрокристаллизации по управлению процессами нуклеации/роста и, как следствие, морфологией получаемых осадков, описанный метод представляется весьма перспективным для получения различных М/С материалов.

Очевидно, что наночастицы металлов, менее термодинамически стабильных, чем платина, могут самопроизвольно окисляться, образуя в итоге MO_x/C материалы. Существенный интерес для использования в электрокатализе могут представлять SnO_2/C материалы. Применяя в качестве электролита 1М раствор хлорида олова (II), удалось осадить на поверхность углеродной сажи Vulcan XC72 наночастицы олова. Электролиз вели при постоянной силе тока 9А, варьируя его продолжительность. После кристаллизации НЧ олова на поверхности углерода происходило их окисление растворенным кислородом. Окончательное превращение НЧ олова в оксид происходило в процессе высушивания полученного электролизом материала в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

Таким способом были получены SnO_2/C композиты с массовой долей олова от 4 до 40 % масс. Изучение этих материалов методом рентгенофазового анализа подтвердило наличие в них фазы оксида олова (IV). Анализ изображений ПЭМ (Рисунок 3) показал, что в результате электроосаждения и последующего окисления нанокристаллов олова, на микрочастицах углеродного носителя, действительно, находятся НЧ SnO_2 . Средний размер наночастиц в композите, содержащем 40% масс. SnO_2 , составил 2.9 ± 0.2 нм.

Таким образом, в третьей главе показана принципиальная возможность получения наноструктурных Me/C и MeO_x/C материалов методом электроосаждения в углеродной суспензии. Получены Pt/C катализаторы и SnO_2/C материалы, которые могут выступать в качестве носителя наночастиц платины.

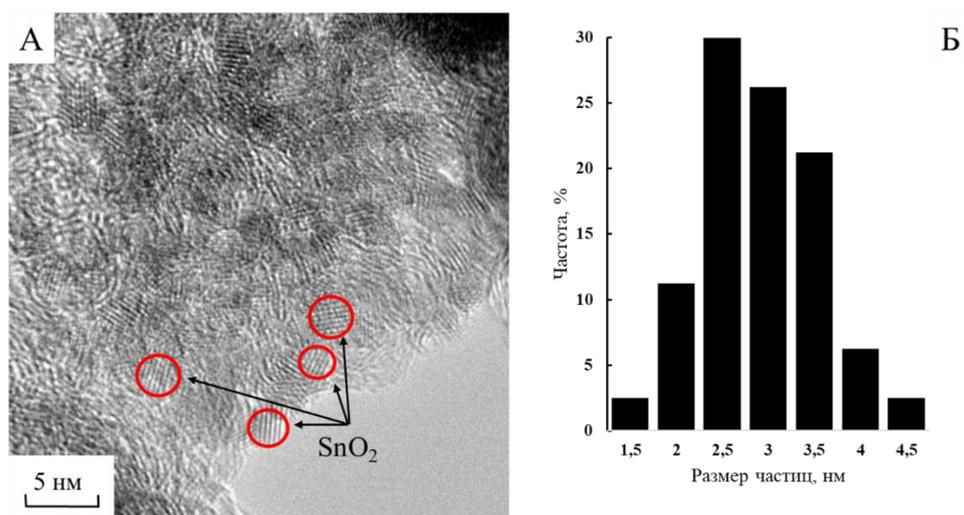


Рисунок 3 - Просвечивающая электронная микроскопия. Микрофотография фрагмента поверхности SnO₂/C материала (А) и гистограмма размерного распределения наночастиц SnO₂ (Б). Массовая доля SnO₂ - 40%

В четвертой главе безуглеродный носитель - SnO₂ был синтезирован методом химического осаждения с использованием раствора аммиака и карбамида в качестве осадителей. В результате были получены образцы наноструктурного диоксида олова.

Изучение полученных материалов методом РФА показало, что образцы диоксида олова характеризуются отражениями, присущими структуре рутила. Пиков примесных фаз не обнаружено. Уширение отражений обусловлено малым размером кристаллитов (D_{av}) (Рисунок 4).

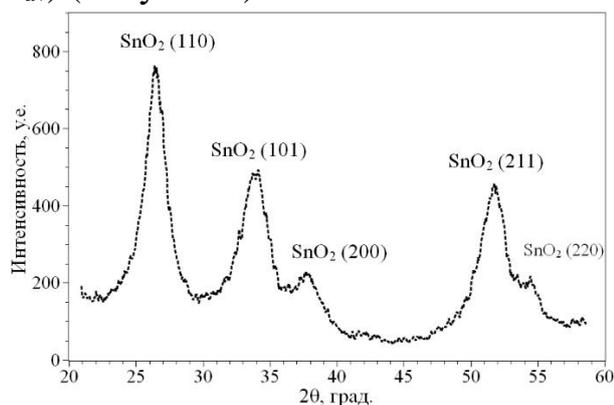


Рисунок 4 - Типичная порошковая рентгенограмма для синтезированных образцов диоксида олова

Полученные материалы характеризуются высокими значениями площади поверхности. Так, по результатам БЭТ площадь поверхности образца (осадитель – карбамид) составила 122 м²/г, а суммарная площадь пор – 35.5 м²/г при среднем их диаметре 4.1 нм.

Далее на поверхность полученных оксидов боргидридным способом были нанесены НЧ платины. Сравнение значений ЭХАП платины в нанесенных на

стеклоуглерод слоях Pt/SnO₂ материалов показало, что при содержании Pt менее 30% не удается сформировать связный электропроводный слой, вследствие чего не обеспечивается подвод электронов ко всем наночастицам платины. В результате лишь некоторая часть НЧ работает в качестве катализатора, и, как следствие, ЭХАП платины составляет 7 и 17 м²/г(Pt) для Pt1 и Pt2 материалов (Таблица 2), соответственно.

Для увеличения электронной проводимости и пористости на электрод наносили механическую смесь углеродной сажи марки Vulcan XC72 и полученных Pt/SnO₂ материалов. По мере увеличения в композите доли углеродной сажи до 33% масс. наблюдали увеличение ЭХАП (Таблица 2), что обусловлено увеличением числа контактов частиц катализатора (НЧ Pt) с электропроводной добавкой. По всей видимости, содержание в композите 33% масс. углерода достаточно для «превращения» всех НЧ платины в электроактивные. Дальнейшее увеличение массовой доли сажи уже не приводит к росту ЭХАП.

Таблица 2 Некоторые характеристики Pt/SnO₂ и Pt/SnO₂+C материалов.

Образец	Носитель	Доля Pt в композите, масс.%	Доля С в (Pt/SnO ₂ + C), масс.%	D _{av} (Pt), нм	ЭХАП, м ² /г(Pt)	Стабильность, %
Pt 1	SnO ₂ , 1	30	-	5.1±0.2	7±0.7	-
Pt1C50	SnO ₂ , 1	15	50	5.1±0.2	30±3	95
Pt 2	SnO ₂ , 2	30	-	7.3±0.3	17±2	-
Pt2C5	SnO ₂ , 2	28.5	5	7.3±0.3	24±3	-
Pt2C15	SnO ₂ , 2	25.5	15	7.3±0.3	34±4	-
Pt2C25	SnO ₂ , 2	22.5	25	7.3±0.3	42±5	-
Pt2C33	SnO ₂ , 2	20.1	33	7.3±0.3	47±5	-
Pt2C50	SnO ₂ , 2	15	50	7.3±0.3	47±5	90
JM20	Vulcan XC72	20	80	2.0±0.1	106±10	37

С учетом результатов, полученных для композитов на основе материала Pt2, измерение ЭХАП было произведено и для материала Pt1C50 на основе каталитической композиции Pt/SnO₂+C, содержащей 50% углерода (Таблица 2). В такой системе ЭХАП составила около 30 м²/г(Pt).

При исследовании активности оксидсодержащего композита Pt2C50 в РВК было установлено, что вольтамперограммы имеют типичный для платиносодержащих материалов вид (Рисунок 5). Значение потенциала полуволны для РВК составило 0,88 В (ОВЭ), что несколько ниже такового у коммерческого Pt/C аналога. Рассчитанное по уравнению Коутецкого-Левича число электронов, участвующих в акте восстановления молекулы кислорода, составило ~ 3.9. Это свидетельствует о преимущественном протекании РВК по 4-х электронному механизму. Значение кинетического тока, определенное при потенциале 0.85 В,

составило $1.73 \text{ A/m}^2(\text{Pt})$, что также несколько ниже, чем у коммерческого Pt/C аналога.

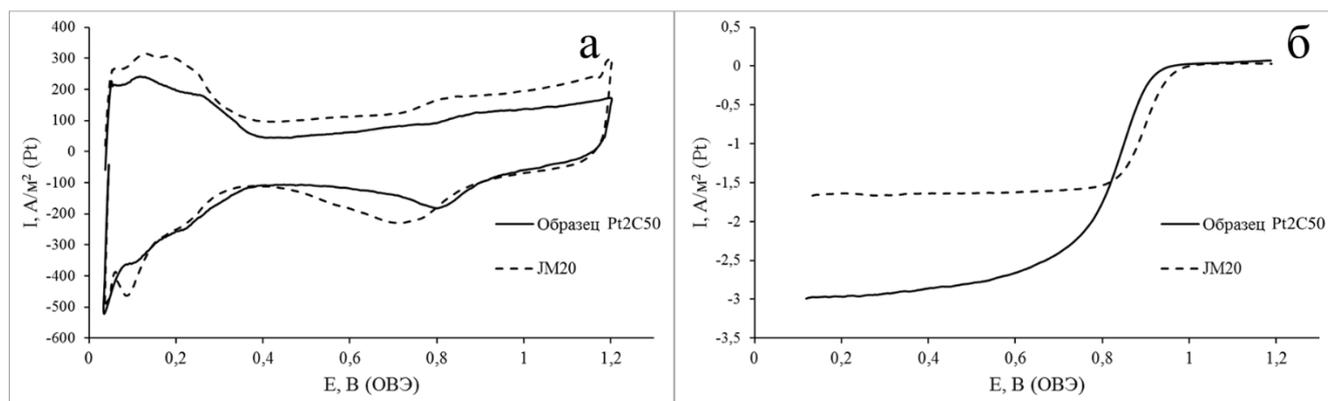


Рисунок 5 - Циклические вольтамперограммы Pt2C50 и коммерческого Pt/C электрокатализатора JM20 (а) и вольтамперограммы электровосстановления кислорода (б)

По результатам ускоренного «стресс-теста» в диапазоне потенциалов 0.6-1.4 В (ОВЭ) степень деградации Pt2C50 материала составила 10%. В аналогичных условиях ЭХАП коммерческого Pt/C аналога снизилась с 93 до $33 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ (Рисунок 6). Высокая стабильность материала Pt2C50 обусловлена закреплением наночастиц платины на поверхности оксидного носителя, который не окисляется в процессе циклирования потенциала.

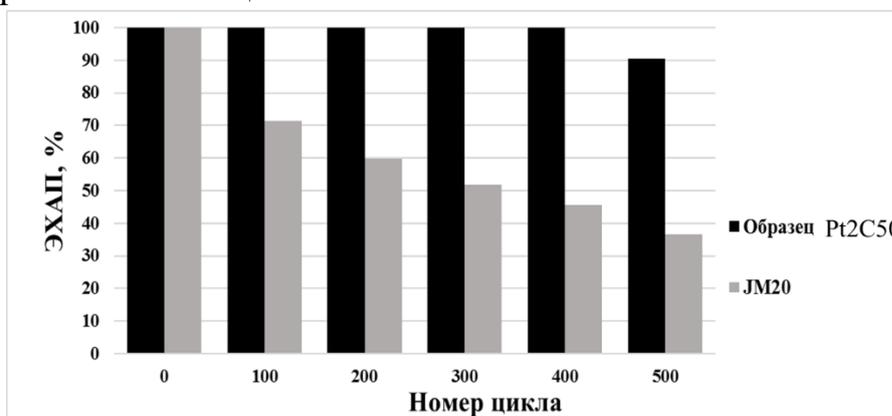


Рисунок 6 - Относительное изменение ЭХАП в процессе стресс-тестирования катализаторов (500 циклов) в диапазоне потенциалов 0.6-1.4 В

Таким образом, путем оптимизации условий синтеза был получен оксидный носитель (диоксид олова) с площадью поверхности $122 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером кристаллитов 3-4 нм. Механическое смешение Pt/SnO₂ с углеродной сажей позволило повысить функциональные характеристики катализатора. В композиции с электропроводящей сажей Pt/SnO₂ катализаторы характеризуются высокой устойчивостью к деградации, однако их активность в РВК, достигающая $1.73 \text{ A/m}^2(\text{Pt})$ при $E=0.85 \text{ В}$, уступает активности Pt/C аналога.

В пятой главе проведено исследование Pt/TiO₂ материалов. Для получения наночастиц диоксида титана использовали гидротермальный метод синтеза. По данным РФА высушенный гель гидроксида титана после гидротермальной обработки принимает структуру анатаза. Средний размер кристаллитов диоксида титана, определенный по формуле Шерера, составил 21 нм. Удельная площадь поверхности TiO₂, определенная методом БЭТ, составила 104 м²/г при среднем диаметре пор 8 нм.

Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов на основе диоксида титана демонстрируют форму, типичную для платиносодержащих материалов. В ходе стандартизации происходит увеличение катодных и анодных токов, что объясняется очисткой поверхности платины. ЭХАП платины в Pt/TiO₂, рассчитанная по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода, составила 26 м²/г(Pt). Добавка 50 % масс. углеродной сажи к Pt/TiO₂ (Рисунок 7, образец Pt/TiO₂+C), увеличивает как скорость протекания фарадеевских процессов (растут токи в «водородной» и «кислородной» областях ЦВА), так и токи заряда/разряда двойного электрического слоя, что говорит об увеличении числа электроактивных частиц платины. При переходе от Pt/TiO₂ к Pt/TiO₂+C величина ЭХАП увеличивается, но все еще значительно (для Pt/TiO₂+C - примерно в 2 раза) уступает таковой для коммерческого Pt/C (Таблица 3). Это может быть обусловлено рядом причин: бóльшим средним размером кристаллитов платины в Pt/TiO₂ по сравнению с Pt/C (Таблица 3), наличием электрически изолированных НЧ, а также большей степенью агломерации НЧ платины, нанесенных на диоксид титана.

Таблица 3 Параметры, характеризующие состав, структуру и электрохимическое поведение платиносодержащих катализаторов

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %масс.	$D_{\text{ср}}(\text{Pt})$, нм	ЭХАП, м ² /г(Pt)	Число электронов	I_k , А/г(Pt) (E=0.85В)	I_k , А/м ² (Pt) (E=0.85В)	$E_{1/2}$, В
Pt/TiO ₂	54	2.7	26±3	3.4	20	0.77	0.89
Pt/TiO ₂ +C	27	2.7	44±4	3.7	82	1.86	0.88
JM20	20	2.0	106±10	3.8	180*	1.90*	0.90

*Значения токов рассчитаны при потенциале 0.90 В.

Сравнение активности оксидсодержащих материалов и коммерческого Pt/C в реакции восстановления кислорода (Рисунок 7) позволяет сделать вывод о том, что увеличение активности в РВК происходит в ряду Pt/TiO₂ < Pt/TiO₂+C < Pt/C. Кроме того, в этом ряду происходит увеличение величины предельного диффузионного тока, что может быть вызвано различной пористостью каталитических слоев.

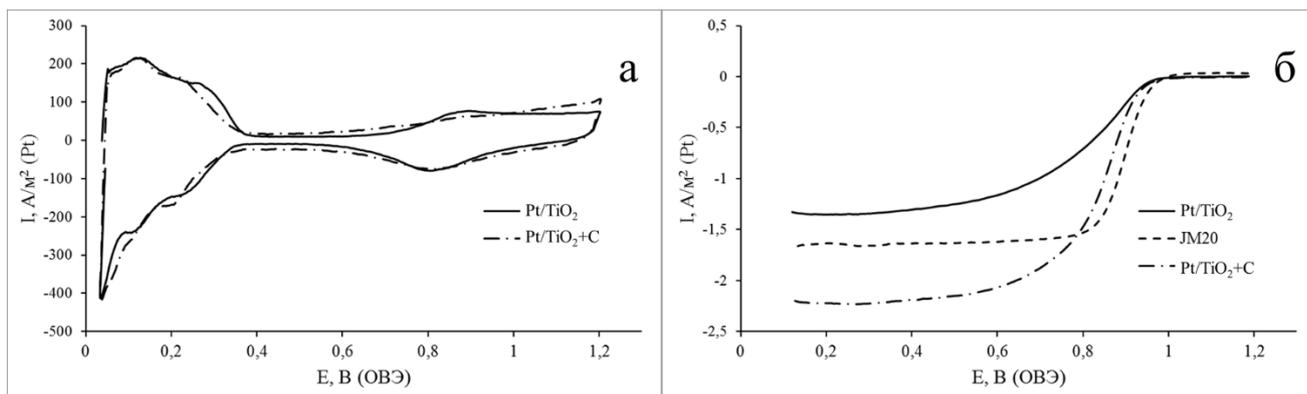


Рисунок 7 - ЦВА платиновых электрокатализаторов на основе диоксида титана (а) и потенциодинамические кривые реакции электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах и коммерческом образце JM20 при 1600 об/мин (б). Электролит 0.1 М HClO_4

Результаты изучения стабильности полученных нами катализаторов в ускоренном стресс-тесте показали, что материалы на основе оксида титана (IV) превосходят по стабильности коммерческий Pt/C аналог приблизительно в 3 раза (Рисунок 8). Важно отметить, что высокой устойчивостью к деградации характеризуется не только Pt/TiO_2 , но и композитный катализатор $\text{Pt/TiO}_2 + \text{C}$, содержащий значительное количество углерода. По-видимому, наночастицы платины значительно ускоряют деградацию углерода только в условиях прочной адгезии к нему, т.е. при их непосредственном нанесении на поверхность частиц сажи. В то же время наличие контактов частиц углерода с поверхностью частиц TiO_2 и нанесенными на оксидный носитель частицами Pt не приводит к столь же выраженной деградации катализатора, как в случае Pt/C.

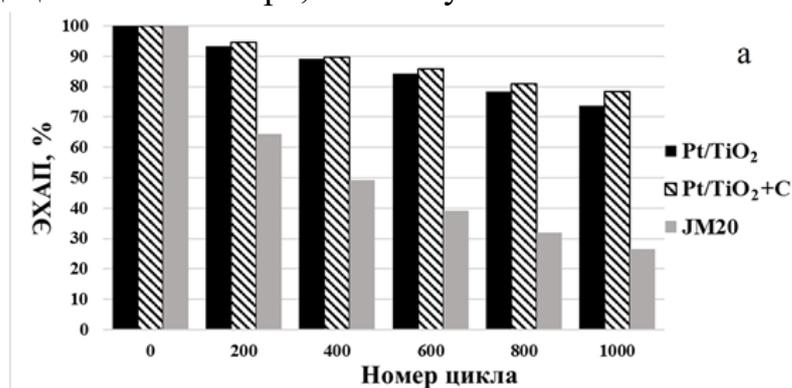


Рисунок 8 - Относительное изменение ЭХАП электрокатализаторов

Нанесенные платиновые катализаторы на основе диоксида титана проявляют каталитическую активность в РВК и характеризуются повышенной устойчивостью к деградации в режиме «старт-стоп», по сравнению с Pt/C аналогами. Важно, что добавление углеродной сажи к Pt/TiO_2 материалу приводит к увеличению доли электроактивных частиц и, как результат, повышению значений ЭХАП и

активности в РВК. При этом добавка углерода не приводит к снижению устойчивости катализатора к деградации.

В шестой главе описано поведение Pt/(SnO₂/C) катализаторов, полученных с использованием композиционных SnO₂/C носителей, описанных в главе 3. Массовая доля платины в полученных материалах составила около 20%. Средний размер кристаллитов платины - 1.3-2.3 нм.

На микрофотографиях фрагмента поверхности Pt/(SnO₂/C) видны НЧ оксида олова и платины (Рисунок 9А). Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Рисунок 9В) также подтверждают наличие SnO₂ на поверхности катализатора. При этом микрофотографии, полученные в режиме съемки отраженных электронов (Рисунок 9Б), свидетельствуют о равномерности распределения по поверхности катализатора НЧ платины, средний размер которых составляет 2.5 нм (Рисунок 9Г). Судя по микрофотографиям образца S4P (здесь и далее цифра в наименовании соответствуют массовой доле диоксида олова в Pt/(SnO₂/C) катализаторе), значительная часть НЧ платины контактирует как с углеродом, так и с НЧ оксида олова, то есть участвует в формировании так называемых трехграничных зон.

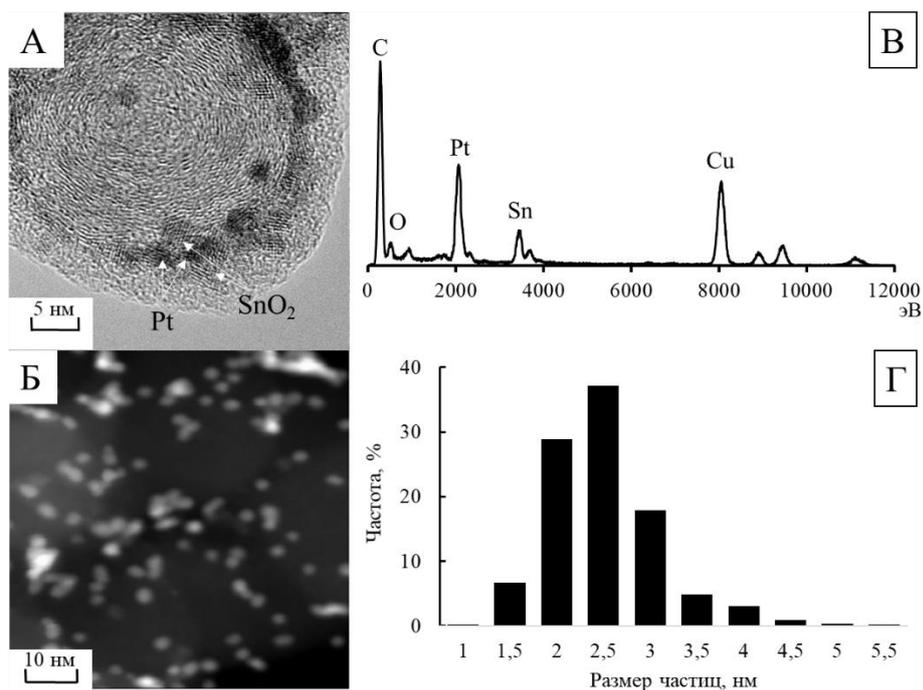


Рисунок 9 - Фотография фрагмента поверхности образца S4P, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (А); STEM-изображение поверхности S4P (Б); результат анализа состава методом энергодисперсионной просвечивающей микроскопии (В) и гистограмма размерного распределения наночастиц платины (Г)

Элементное картирование поверхности показало, что наночастицы Pt располагаются преимущественно в местах локализации SnO₂ (Рисунок 10А-Г).

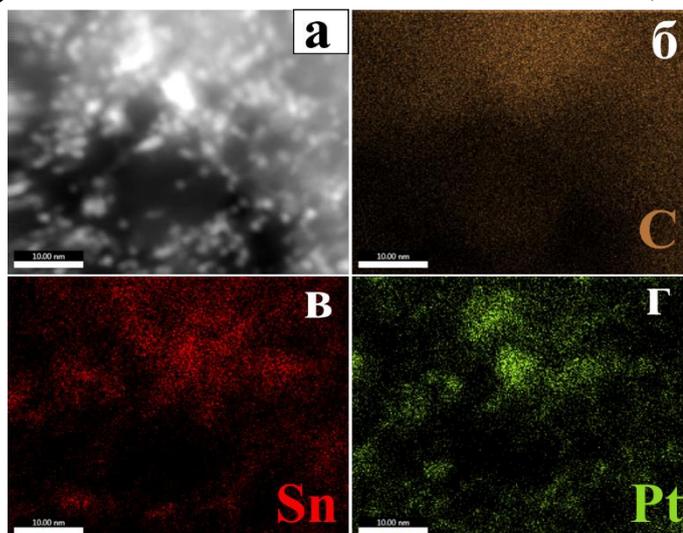


Рисунок 10 - Элементное картирование фрагмента поверхности Pt/(SnO₂/C) образца S4P: STEM-изображение картируемого фрагмента поверхности (а) и карты распределение углерода (б), олова (в) и платины (г)

Расчет по количеству электричества, затраченному на адсорбцию и десорбцию атомарного водорода, показал, что полученные катализаторы обладают достаточно высокими значениями ЭХАП Pt (Таблица 4 и Рисунок 11). У всех материалов ЭХАП составила около 90 м²·г⁻¹, что близко к ЭХАП коммерческого Pt/C катализатора HiSPEC 3000 (~ 106 м²·г⁻¹). Полученные значения ЭХАП подтверждаются и расчетом по количеству электричества, затраченному на десорбцию хемосорбированного СО. Это позволяет исключить версию о непосредственном участии SnO₂ в каких-либо электрохимических реакциях, протекающих в диапазоне потенциалов 0 – 0.4 В относительно ОБЭ.

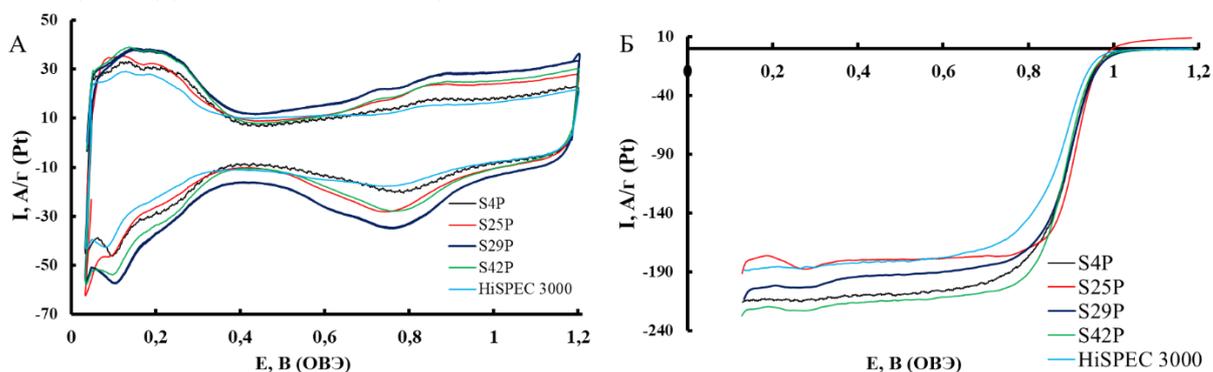


Рисунок 11 - Циклические вольтамперограммы катализаторов в атмосфере аргона (А) и вольтамперограммы реакции электровосстановления кислорода (Б)

Наиболее активным в РВК является образец S25P, для которого значение кинетического тока, рассчитанное по уравнению Коутецкого-Левича при потенциале 0.9 В (ОБЭ), в 1.3 раза превышает таковое для коммерческого

катализатора (Таблица 4). Следует отметить, что увеличение массовой доли диоксида олова до 30 % масс. в ряду Pt/(SnO₂/C) электрокатализаторов с близкой концентрацией платины приводит к росту активности в РВК. Вероятно, это связано с увеличением доли НЧ платины, непосредственно контактирующих с диоксидом олова. Дальнейший рост содержания диоксида олова до 42% масс. приводит к снижению активности в РВК, обусловленному, по-видимому, частичной электроизоляцией платины вследствие роста доли ее кристаллитов, осажденных на поверхности частиц оксида олова без непосредственного контакта с углеродом.

Таблица 4 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение электрокатализаторов

Образец	ЭХАП, м ² /г (Pt)		Потенциал полуволны в РВК, E _{1/2} , В	I _к при E=0.90, А/г(Pt)
	Адс./Дес. Н	Десорбция СО		
S4P	92±9	103±10	0.90	180
S25P	85±8	91±9	0.91	256
S29P	97±10	90±9	0.90	198
S42P	92±9	101±10	0.90	120
HiSPEC3000	106±10	104±10	0.90	192

Результаты тестирования показывают, что увеличение массовой доли оксида олова в целом приводит к увеличению относительной стабильности электрокатализаторов (Рисунок 12 А), что связано, по-видимому, с увеличением доли НЧ платины, одновременно связанных с углеродом и SnO₂. В то же время уже небольшая добавка SnO₂ (4% масс.) приводит к двукратному увеличению относительной стабильности по отношению к коммерческому Pt/C катализатору.

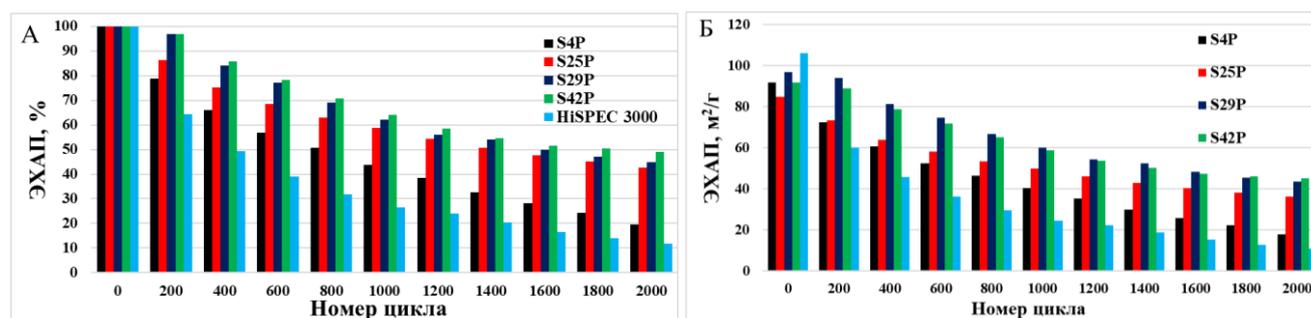


Рисунок 12 - Изменение площади электрохимически активной поверхности Pt в ходе вольтамперометрического стресс-теста. Диапазон потенциалов 0.6-1.4 В. Отметим, что самое низкое значение ЭХАП после циклирования наблюдается у коммерческого материала, несмотря на наиболее высокие значения ЭХАП платины в нем до проведения стресс-теста (Рисунок 12 Б).

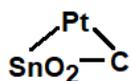
Сравнение активности катализаторов в РВК до и после стресс-тестирования показало, что наиболее активными образцами после стресс-теста являются образцы S25P и S29P (Таблица 5). Для данных катализаторов уменьшение потенциала

полувольты составило 30 и 40 мВ соответственно. Следует отметить, что увеличение относительной стабильности при увеличении массовой доли диоксида олова наблюдается как по изменению значений ЭХАП, так и по результатам расчета по кинетическим токам.

Таблица 5 Сравнение ЭХАП катализаторов, значений потенциала полувольты в РВК и кинетических токов до и после стресс-теста

Образец	ЭХАП, м ² /г (Pt)		E _{1/2} , В		I _{к0,9} , А/г (Pt)	
	До	После	До	После	До	После
S4P	92±9	18±2	0.90	0.75	180	<10
S25P	85±8	43±4	0.91	0.88	256	34
S29P	97±10	44±4	0.90	0.86	198	26
S42P	92±9	45±4	0.90	0.85	120	21
HiSPEC 3000	106±10	11±1	0.90	0.67	192	<10

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что использование композиционного наноструктурного носителя SnO₂/C при нанесении наночастиц платины позитивно сказывается на стабильности электрокатализаторов и активности в РВК. Наиболее перспективными являются материалы, содержащие 25-30% диоксида олова, что, по всей видимости связано с наибольшей долей НЧ платины, участвующих в образовании трехграничных



контактов. Дальнейшее увеличение массовой доли диоксида олова в катализаторе хотя и сопровождается повышением стабильности, но приводит к уменьшению активности в РВК.

В седьмой главе изучено влияние массовой доли диоксида олова в Pt/(SnO₂/C) катализаторах на их активность в реакциях электроокисления спиртов.

Согласно полученным данным, наименьшей активностью обладает коммерческий Pt/C материал (Рисунок 13А). Уже небольшая добавка оксида олова (4 %) позволяет увеличить активность в ~1.5 раза. Дальнейшее увеличение массовой доли оксида олова приводит к увеличению масс-активности электрокатализаторов. Катализатор с массовой долей диоксида олова 42 % обладает наибольшим значением активности, которая при потенциале 0.7 В (ОВЭ) в 3 раза превышает таковую для Pt/C аналога.

Отметим, что Pt/(SnO₂/C) катализаторы проявляют высокую толерантность к продуктам электроокисления метанола (Рисунок 13Б). В ходе регистрации хроноамперограмм все катализаторы, содержащие диоксида олова, демонстрируют более высокие значения токов, нежели Pt/C образец сравнения. Увеличение

массовой доли SnO_2 в целом приводит к увеличению начальных токов, что хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии.

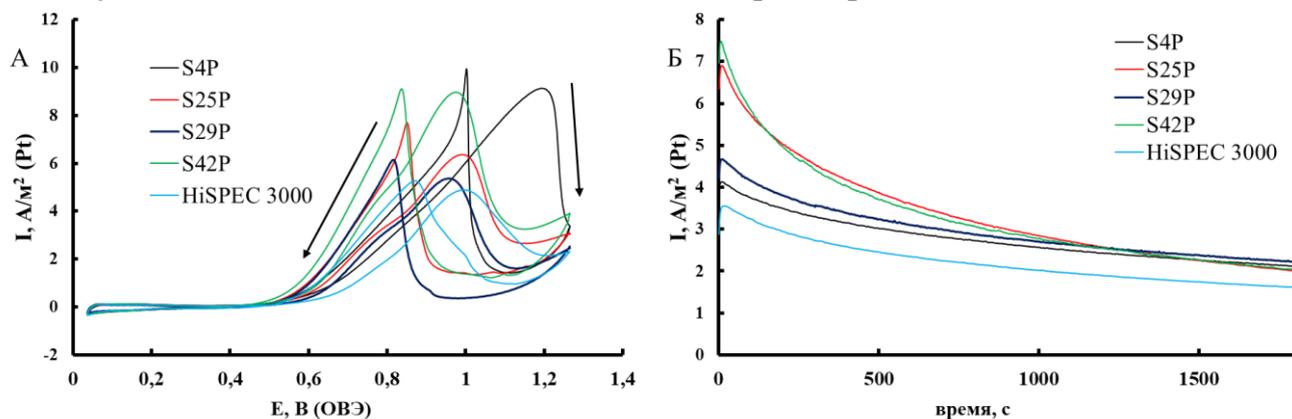


Рисунок 13 - Циклические вольтамперограммы электроокисления метанола (А) на исследуемых катализаторах и хроноамперограммы электроокисления метанола при $E=0.8$ В (Б)

По результатам ЦВА в реакции электроокисления этанола все оксидсодержащие материалы также проявляют более высокие значения масс-активности по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. Образцы, содержащие 4 и 25% диоксида олова проявляют наиболее высокую активность, определяемую по значениям тока при потенциале 0.7 В (ОВЭ) при прямом ходе развертки потенциала (Рисунок 14А).

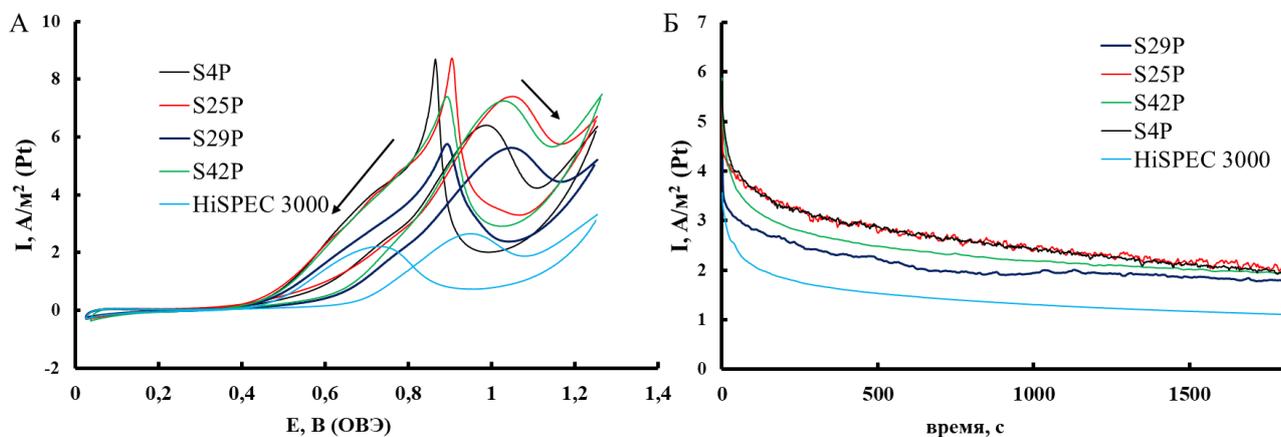


Рисунок 14 - Циклические вольтамперограммы (А) и хроноамперограммы реакции электроокисления этанола на исследуемых катализаторах при $E=0.8$ В (Б)

Оценка толерантности к продуктам электроокисления этанола методом хроноамперометрии показала, что несмотря на различия в составе образцов и различные токи в начальный момент времени, значения токов по окончанию исследования близки для всех оксидсодержащих образцов и превышают таковые для Pt/C материала (Рисунок 14Б).

Потенциал начала окисления СО (рисунок 15) на катализаторе S42P на 420 мВ ниже такового для коммерческого Pt/C аналога, что позволяет рассматривать

Pt/(SnO₂/C) материалы в качестве перспективных анодных катализаторов. Более пологая (протяженная) форма пика электроокисления СО на оксидсодержащих электрокатализаторах по сравнению с Pt/C может быть связана с бифункциональным механизмом электроокисления, обусловленным наличием наночастиц диоксида олова.

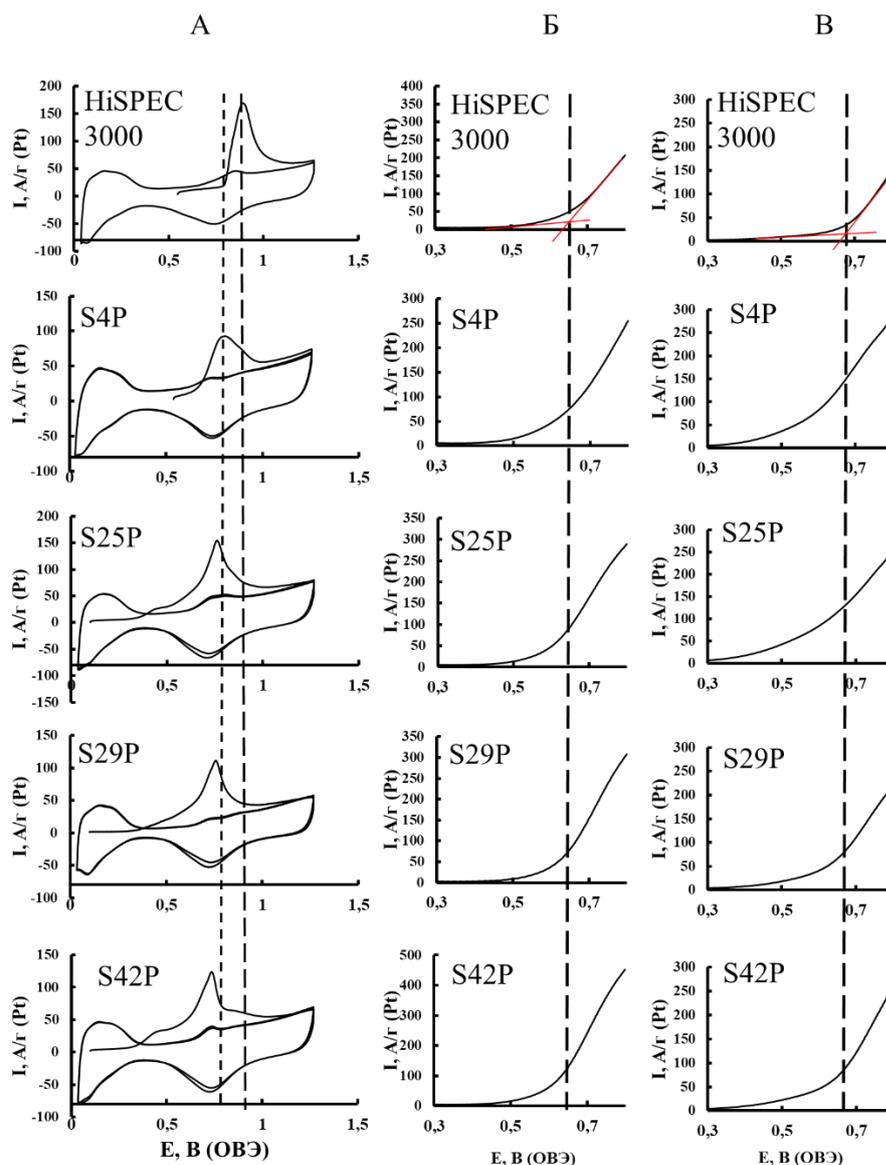


Рисунок 15 - Циклические вольтамперограммы окисления хемосорбированного СО (А) и фрагменты вольтамперограмм, характеризующие начало окисления метанола (Б) и этанола (В) на Pt/(SnO₂/C) и HiSPEC 3000 катализаторах. Пунктирными линиями на рис. 15А отмечены потенциалы начала окисления СО и максимума окисления СО для Pt/C катализатора. Красными линиями обозначены касательные

Наличие оксидной компоненты в составе катализатора способствует также снижению потенциалов начала окисления метанола и этанола (Рисунок 15 Б и В).

Таким образом, в результате проделанной работы было показано, что использование оксидно-углеродного носителя позволяет увеличить активность платиносодержащего катализатора в реакциях электроокисления спиртов. Оптимальным является содержание SnO_2 около 30 % масс. При таком составе активность в реакции электроокисления спиртов сочетается с высокой толерантностью к продуктам их окисления.

ВЫВОДЫ:

1. Разработан оригинальный метод получения дисперсных М/С (М=Cu, Ag, Pt) и MO_x/C (М=Sn, Cu) материалов посредством электроосаждения металла на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Методом электрокристаллизации из углеродной суспензии получены Pt/С электрокатализаторы, содержащие 9 - 14 % масс. Pt, а также наноструктурные SnO_2/C материалы, содержащие до 42% масс. оксида олова (IV) в виде наночастиц размером ~ 2.9 нм.

2. Синтезированы оксидные наноструктурные материалы SnO_2 и TiO_2 , характеризующиеся площадью поверхности и средним размером кристаллитов 122 $\text{м}^2/\text{г}$ / 3-4 нм и 104 $\text{м}^2/\text{г}$ / 21 нм, соответственно. Нанесением наночастиц Pt на поверхность этих материалов получены электрокатализаторы, проявляющие высокую коррозионно-морфологическую стабильность, существенно превышающую стабильность Pt/С аналогов, особенно в режиме «жесткого» стресс-тестирования (диапазон потенциалов 0.6 – 1.4 В). Добавление углеродной сажи к Pt/ MO_2 (М = Sn, Ti) катализаторам приводит к увеличению доли электроактивных частиц платины и, как следствие, к повышению значений ЭХАП и масс-активности в РВК. При этом добавка углеродного носителя не приводит к снижению устойчивости к деградации.

3. Химическим восстановлением Pt(IV) на частицах электролитически полученного SnO_2/C носителя синтезированы Pt/(SnO_2/C) катализаторы, в которых НЧ платины сохраняют электрический контакт с углеродом благодаря малому размеру НЧ диоксида олова. Площадь электрохимически активной поверхности платины в большинстве Pt/(SnO_2/C) катализаторов, содержащих 20% масс. Pt, близка к 90 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$. Модификация углеродного носителя наночастицами оксида олова позволила повысить коррозионно-морфологическую стабильность катализаторов в условиях вольтамперометрического стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В и позитивно повлияла на активность в РВК при использовании носителей, содержащих 25-29% масс. SnO_2 .

4. По сравнению с Pt/С аналогами, Pt/(SnO_2/C) катализаторы демонстрируют более высокую активность при электроокислении метилового и этилового спиртов, и оксида углерода (II). При этом потенциал начала окисления

спиртов и СО сдвигается в область меньших потенциалов по сравнению с Pt/C материалами.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Новомлинский И.Н. Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель / Новомлинский И.Н., Гутерман В.Е., Даниленко М.В., Волочаев В.А. / Электрохимия. 2019. Т. 55. № 7. С. 885 – 896.
2. Novomlinskiy I.N. A novel electrochemical method for the preparation of Pt/C nanostructured materials / I.N. Novomlinskiy, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko, V.E. Guterman // Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly. 2019. V.150. I. 4, pp. 631–637.
3. Меньщиков В.С. Электроокисление метанола на PtM/C (M = Ni, Co) и Pt/(SnO₂/C) катализаторах / Меньщиков В.С., Беленов С.В., Гутерман В.Е., Новомлинский И.Н., Невельская А.К., Никулин А.Ю. // Электрохимия. 2018. Т. 54. № 11. С. 915-927.
4. Новомлинский И.Н. Новый электрохимический метод получения наноструктурных Pt/C материалов / Новомлинский И.Н., Волочаев В.А., Цветкова Г.Г., Гутерман В.Е. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. № 1. С. 112-119.
5. Alekseenko, A.A. Obtaining and study of Pt(Cu)/C electrocatalysts with low platinum content / A.A. Alekseenko, S.V. Belenov, V.A. Volochaev, I.N. Novomlinskiy, V.E. Guterman // Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Springer Proceedings in Physics. Advanced Materials. – 2017. – P. 3–14.
6. Гутерман В.Е., Новомлинский И.Н., Алексеенко А.А., Беленов С.В., Цветкова Г.Г., Балакшина Е.Н. Способ получения катализатора с наноразмерными частицами платины // Патент на изобретение RUS 2616190 07.06.2016.
7. Гутерман В.Е., Новомлинский И.Н., Скибина Л.М., Мауэр Д.К. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе // Патент на изобретение RUS 2656914 19.09.2017.
8. Новомлинский И.Н., Гутерман В.Е. Программа экспресс-оценки активности катализаторов в реакции восстановления кислорода // Программа для ЭВМ RUS 2019610530 11.01.2019.
9. Новомлинский И.Н., Даниленко М.В., Герасимова И.А., Гутерман В.Е. Влияние состава композиционного носителя на функциональные характеристики Pt/(SnO₂-C) электрокатализаторов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018) Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием. 2018. - С. 150-151.
10. Новомлинский И.Н., Гебретсадик В.И., Беленов С.В., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Лянгузов И.В., Скибина Л.М. Электроосаждение металлов на высокодисперсный углеродный носитель: поиск оптимальных условий // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2015) Материалы VII Всероссийской конференции с международным участием. 2015. - С.110-112.

11. Новомлинский И.Н., Даниленко М.В., Герасимова И.А., Гутерман В.Е. Влияние состава оксидно-углеродного носителя на функциональные характеристики электрокатализаторов // Материалы 14-го Международного Совещания (Конференции) "Фундаментальные проблемы ионики твердого тела", Черноголовка, 9-13 сентября 2018 г.. 2018. С.132.

12. Новомлинский И.Н., Михейкина Е.Б., Гутерман В.Е. Получение композиционных платиновых электрокаталитических материалов на смешанном углеродно-оксидном носителе // сборник трудов российской конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Изд. Политехнического университета СПб. 2013. С. 88-90.

13. Novomlinskij I.N., Gerasimova I.A., Volochaev V.A., Guterman V.E. Electrocatalysts for fuel cells on a mixed carbon-oxide support // "Сборник тезисов докладов X Международной конференции молодых учёных по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017» 4-7 апреля 2017 г. Санкт-Петербург". 2017. С. 51.

14. Novomlinskij I.N., Gerasimova I.A., Guterman V.E. Composite SnO₂/C carrier, obtained by electrochemical method and supported platinum catalysts // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi, 23-28 May 2017. С. 263.

15. Новомлинский И.Н. Платина, нанесенная на углеродные нанотрубки, как катализатор для топливных элементов // Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'16) Труды международной научно-технической конференции. // 2016. С. 397-401.