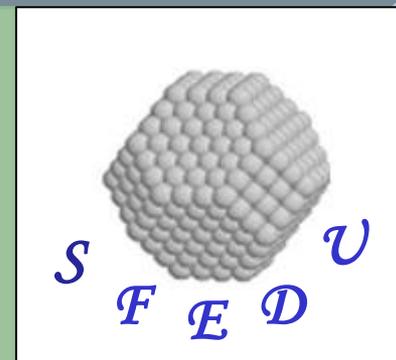
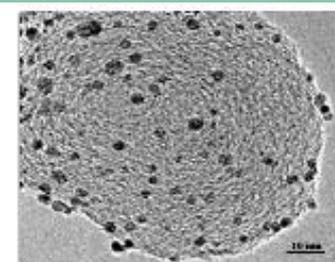
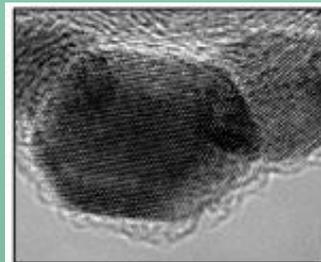
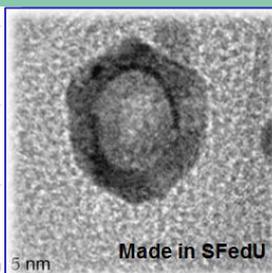
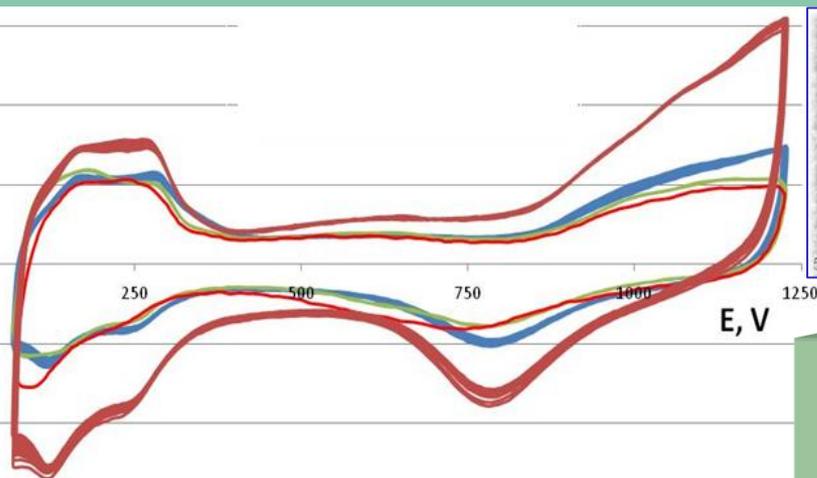


Южный федеральный университет
НОЦ «Химия и физика функциональных и
наноструктурных неорганических материалов»



Pt/C и Pt-M/C (M=Co, Ni, Cu, Ag) нанесенные
электрокатализаторы: синтез в жидкой
фазе, микроструктура, активность



Гутерман Владимир Ефимович
27.02.2013 г

Содержание

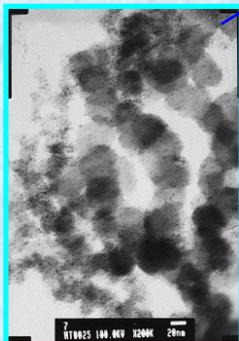
- 1. Фундаментальные и прикладные аспекты, междисциплинарность исследования. Направления совершенствования и методы исследования платиносодержащих электрокатализаторов.**
- 2. Методы синтеза и управление микроструктурой наноструктурного электрокатализатора. Жидкофазный боргидридный синтез.**
- 3. Размер кристаллитов и наночастиц. Влияние агломерации на микроструктуру синтезируемых Pt/C и Pt_xM/C электрокатализаторов.**
- 4. Активность, удельная площадь поверхности, коррозионно-морфологическая стабильность катализаторов.**
- 5. Катализаторы на основе наночастиц со структурой «оболочка – ядро».**

Типы электрокатализаторов низкотемпературных ТЭ (с точки зрения природы и структуры материала)

Электрокатализаторы ТЭ

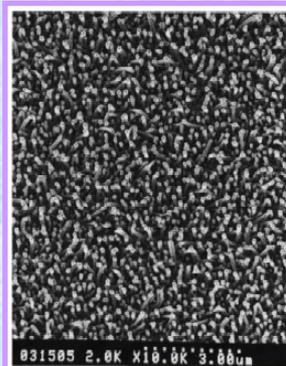
Катализаторы на основе Pt

Наночастицы Pt
и ее сплавов



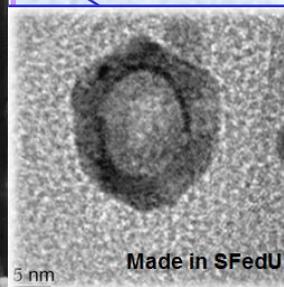
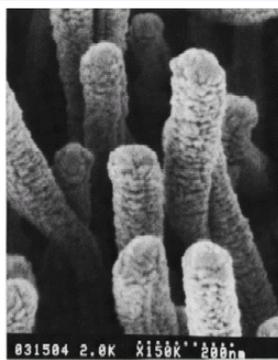
Xiaoliang Cheng et al,
J. Power Sources, 79
(1999), 75-81.

Высокодисперсные
катализаторы на
С- или ином
носителе



J. B. Stahl, M. K. Debe, and P. L.
Coleman, J. Vac. Sci. Technol. A 14(3),
1761-1765.

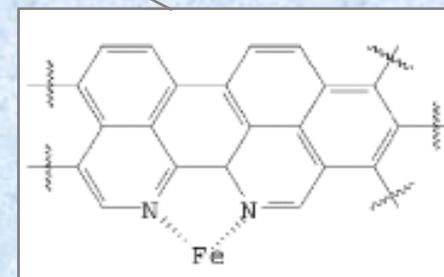
Катализаторы
с особой
структурой



Т.А. Ластовина,
В.Е. Гутерман,
С.С. Манохин,
Альтернативная
энергетика и
экология, 2011, 9,
111 - 115.

Бесплатиновые катализаторы

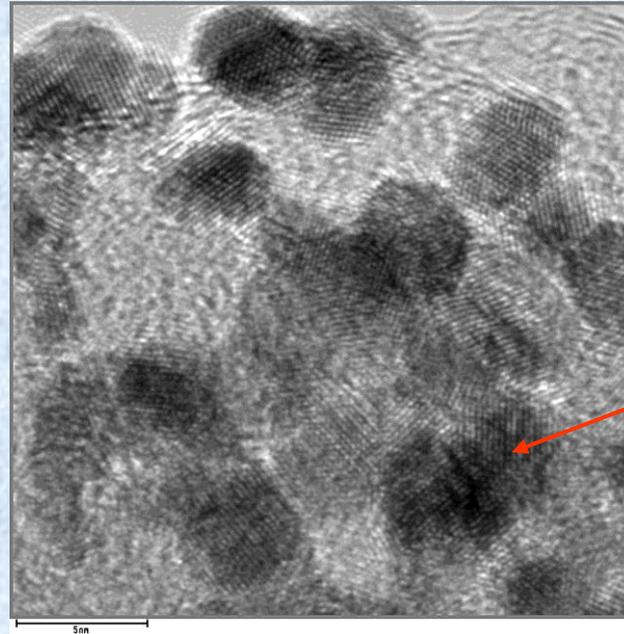
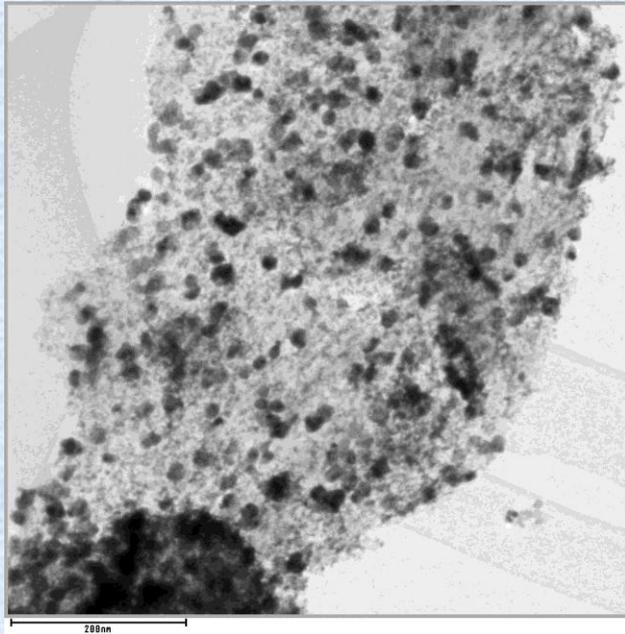
Органометал-
лические
комплексы



Hubert A. Gasteiger*, Shyam
S. Kocha, Bhaskar Sompalli,
Frederick T. Wagner
J. Power Sources, 2004.

Металлы, сплавы
и
неорганические
соединения

Pt/C нанокатализатор



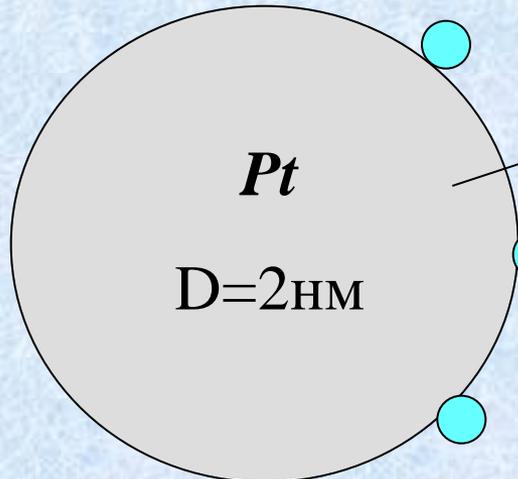
Электронно-микроскопические фотографии (ПЭМ) платинированного углерода

Pt

Графитизированный углерод
 $S \sim 80 - 1800 \text{ м}^2/\text{г}$

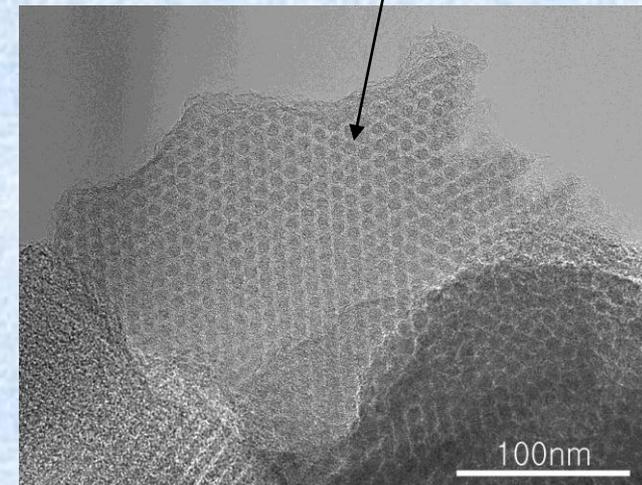
200 nm

5 nm



Соотношение размеров наночастицы *Pt* и молекулы *O₂*

O_2
 $\sim 0,12 \text{ нм}$



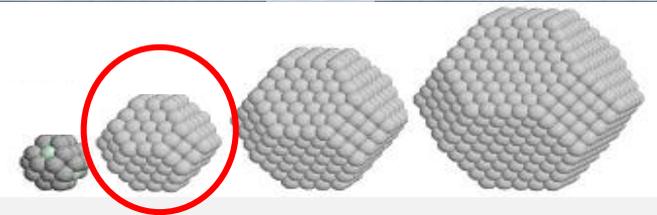
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ РАБОТЫ

I. Разработка методов управления составом, структурой и формой моно- и биметаллических платиносодержащих наночастиц, формируемых на поверхности углеродных носителей, с целью повышения каталитической активности этих материалов в реакциях электровосстановления кислорода, электроокисления водорода и простых органических молекул.

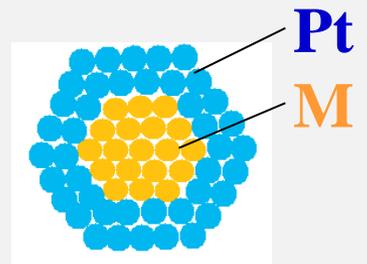
II. Поиск физико-химических параметров и их соотношений, чувствительных к особенностям структурной организации нанокompозитов и позволяющих прогнозировать их каталитическую активность в реакциях электровосстановления кислорода, электроокисления водорода и простых органических молекул.

III. Развитие методов исследования наноструктурных металлуглеродных материалов для определения их состава, микроструктуры, изучения особенностей эволюции в процессах взаимодействия с компонентами окружающей среды.

1. Оптимизация размера НЧ
(2-3 нм наночастицы?)

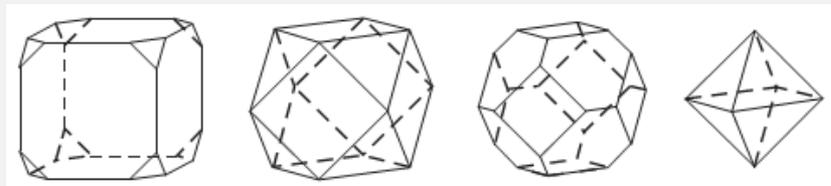


2. Pt-сплавы вместо чистой Pt (уменьшение масс. доли Pt, влияние на электронную структуру, усиление адгезии к С, и др. эффекты) \uparrow УА



3. Core-shell M@Pt/C катализаторы
(масс-активность Pt \uparrow)

4. Контроль формы наночастиц \uparrow УА



Активность в РЭВК:
Pt (100) < Pt(111) < Pt(110) в HClO₄

5. Новые типы материалов-носителей (нановолокна, оксиды и др. неорг. материалы) (возможны различные позитивные эффекты + \uparrow стабильности)

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ЭТАП

МЕТОД

ЧТО ОПРЕДЕЛЯЕМ

Аттестация
состава
и микро-
структуры

Рентгеновская
дифрактометрия

Фаз. состав, $D_{\text{ср}}^{\text{ОКР}}$,
*размерное распределение
ОКР*

Рентгенофлуоресцент-
ный анализ

Соотношение Pt : М

Термический анализ

Массовая доля Pt_xM ,
*особенности пространств.
распределения НЧ?*

ПЭМ

$D_{\text{ср}}^{\text{НЧ}}$, размерное распре-
деление НЧ, особенности
пространств. распредел-я НЧ

ЦВА в атмосфере Ar,
ЭХ десорбция СО

ЭХПП и особенности
пространств. расп-я НЧ

ЭТАП

МЕТОД

ЧТО ОПРЕДЕЛЯЕМ

**Оценка
стабиль-
ности**

Постобработка в агрессивной среде с последующей аттестацией состава/структуры

ЦВА (500 – 1500 циклов развертки потенциала)

ЦВА в атмосфере O_2 , хроновольтамперометрия на ВДЭ

Коррозионно-морфологическая устойчивость к внешним воздействиям.

**Исследо-
вание ЭК
активнос-
ти**

Изучение кинетики РВК и др., оценка удельной каталитической активности и масс-активности

Методы получения катализаторов

**(«снизу-вверх» - нуклеация и рост зародышей новой фазы;
«сверху-вниз» - диспергирование фазы)**

- электрохимическое осаждение;**
- электрохимическое диспергирование (воздействие переменного тока на блочную платину);**
- электродиспергирование (электроэксплозия);**
- магнетронное напыление, химическое и физическое вакуумное напыление;**
- химическое осаждение (восстановление):**
 - а) карботермические методы (высокая t^0)**
 - б) жидкофазные методы (полиольный, боргидридный и др.);**
 - в) коллоидные методы (мицеллы, эмульсии и др.)**

Как происходит формирование НЧ металла при ЖФ синтезе?



Изменение состава и природы компонентов смешанного растворителя

Различная смачиваемость поверхности углерода

Изменение состава/устойчивости коорд. соединений Pt

Изменение растворимости веществ

Изменение работы по образованию новой поверхности

Изменение адсорбции соединений Pt на С

Изменение вязкости раствора и коэффициентов объемной диффузии его компонентов

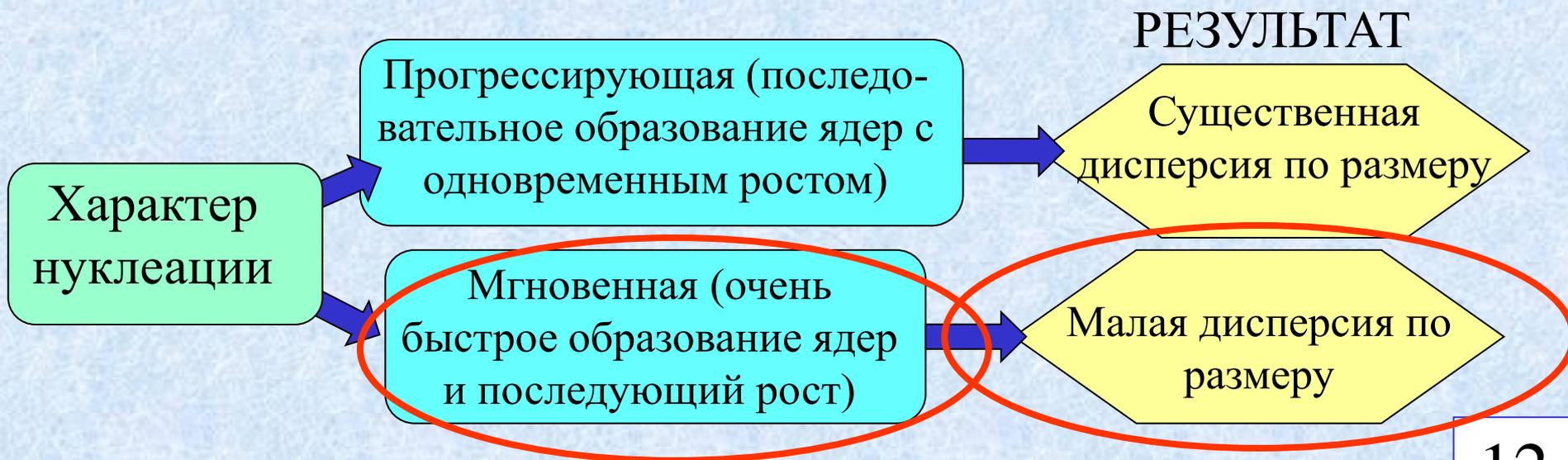
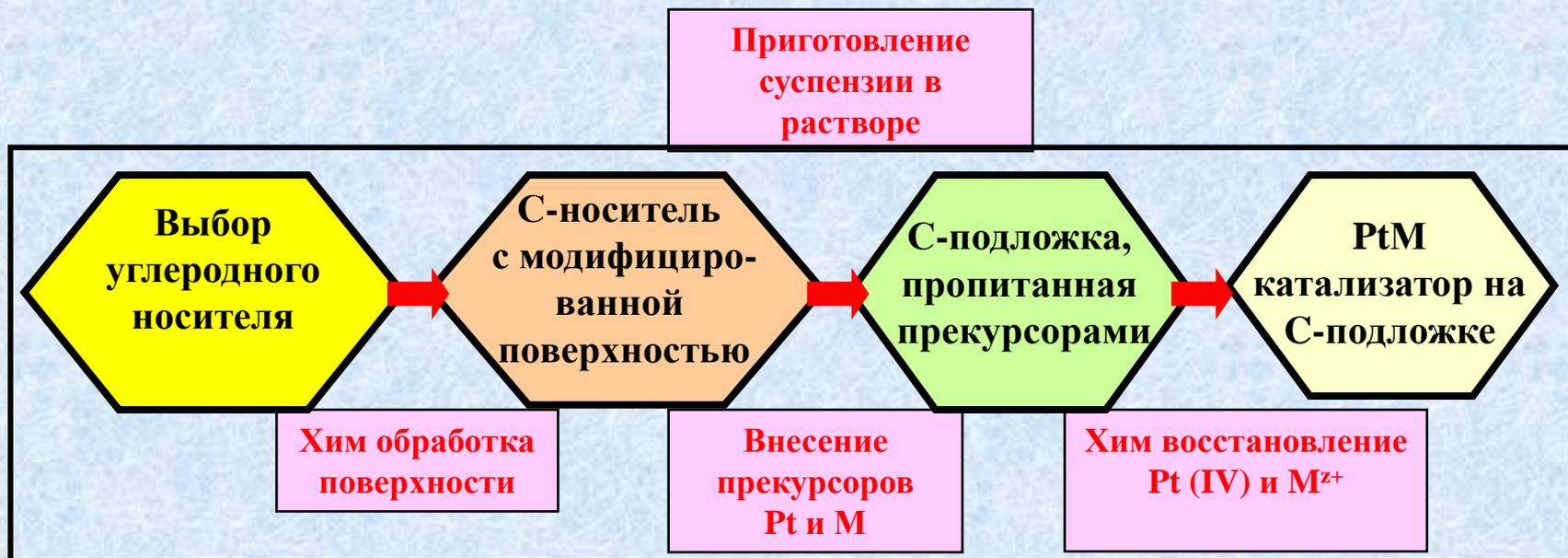
Изменение Red/Ox потенциалов

Изменение механизма образования-роста ядер Pt

Изменение адсорбции компонентов раствора на поверхности НЧ Pt

Изменение кинетики роста ядер Pt

Технологическая цепочка боргидридного синтеза



Влияние типа углеродного носителя на размер кристаллитов

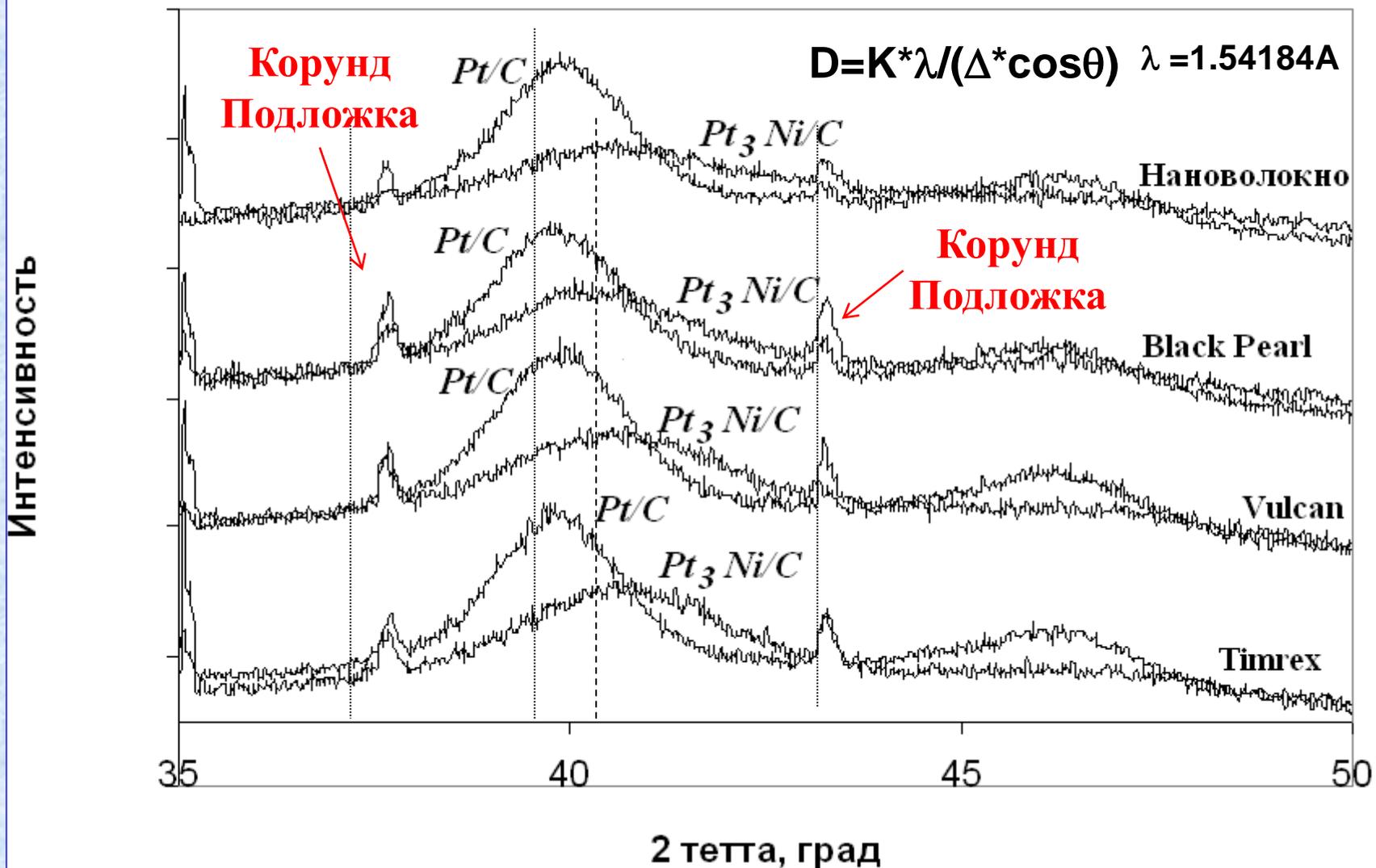


Рис. Дифрактограммы *Pt/C* и *Pt₃Ni/C* электрокатализаторов, синтезированных на разных типах углеродных носителей

Боргидридный метод (+ $NaBH_4$)

Основные факторы

Влияние температуры

Влияние pH

Влияние природы и состава растворителя



Уравнение

а

sθ)

4A

Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. с. 1147-1152.
Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высочина Л.Л., Боргидридный синтез Pt_xNi/C электрокатализаторов и исследование их активности в реакции электровосстановления кислорода

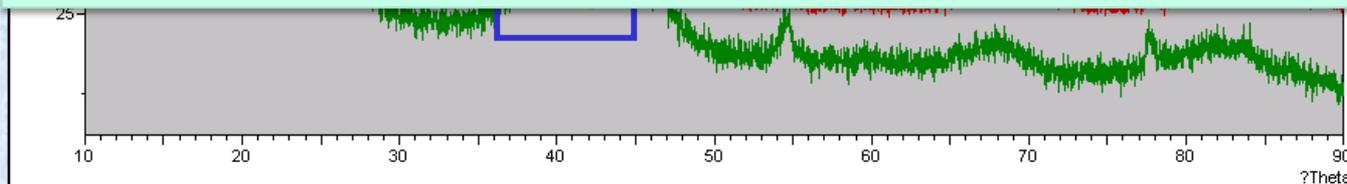
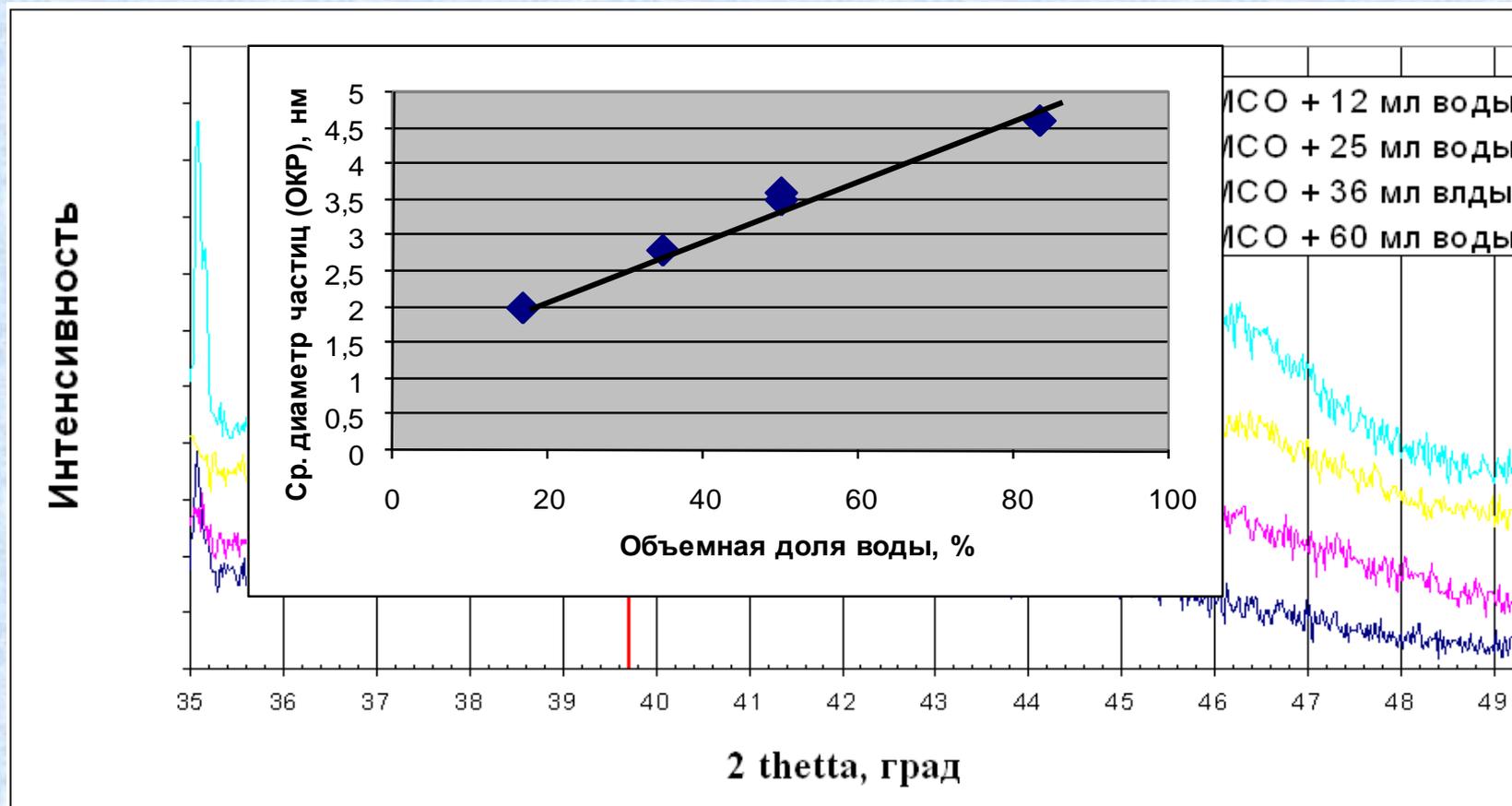


Рис. Дифрактограммы Pt_3Ni/C материалов, полученных боргидридным методом из $H_2O - DMF$ и $H_2O - ЭГ$ растворов

Влияние состава двухкомпонентного растворителя

Боргидридный синтез Pt/C в растворе на основе смеси ДМСО – Н₂О



При этом массовая доля платины в катализаторе практически не зависит от состава растворителя.

Может ли состав $H_2O:X$ растворителя влиять на состав Pt-Ni сплава?

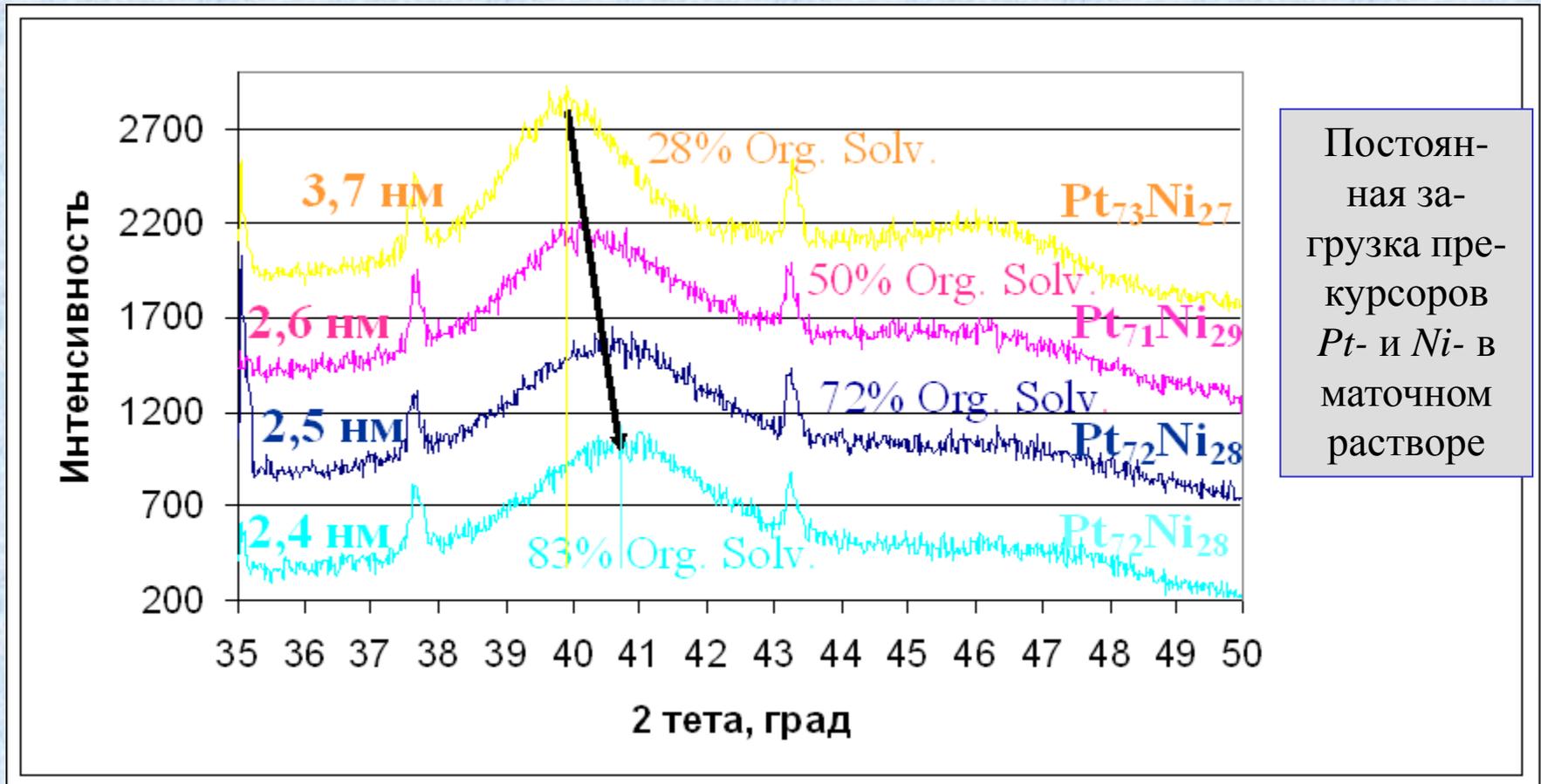


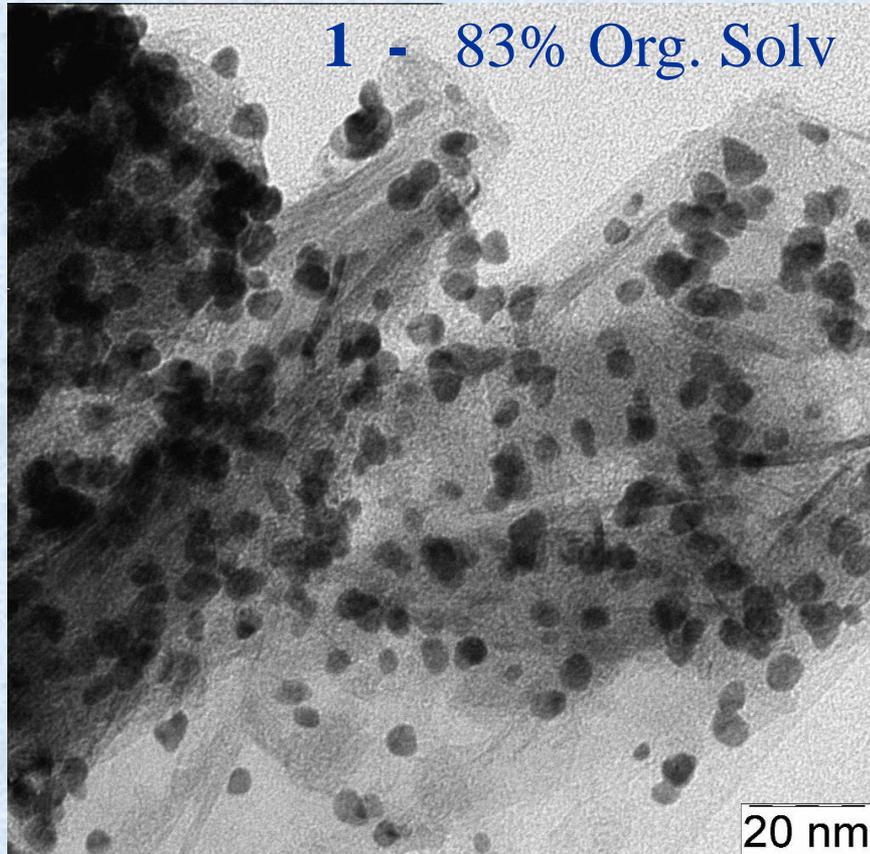
Рис. Дифрактограммы Pt_3Ni/C электрокатализаторов, синтезированных боргидридным методом в системах на основе $H_2O - Gl$ растворителя разного состава. $\omega(Pt)_{теор} = 30\%$ масс.

По данным XRD

$$D_{cp} = 2,5 \text{ nm}$$

$$D_{cp} = 3,7 \text{ nm}$$

1 - 83% Org. Solv



2 - 28% Org. Solv

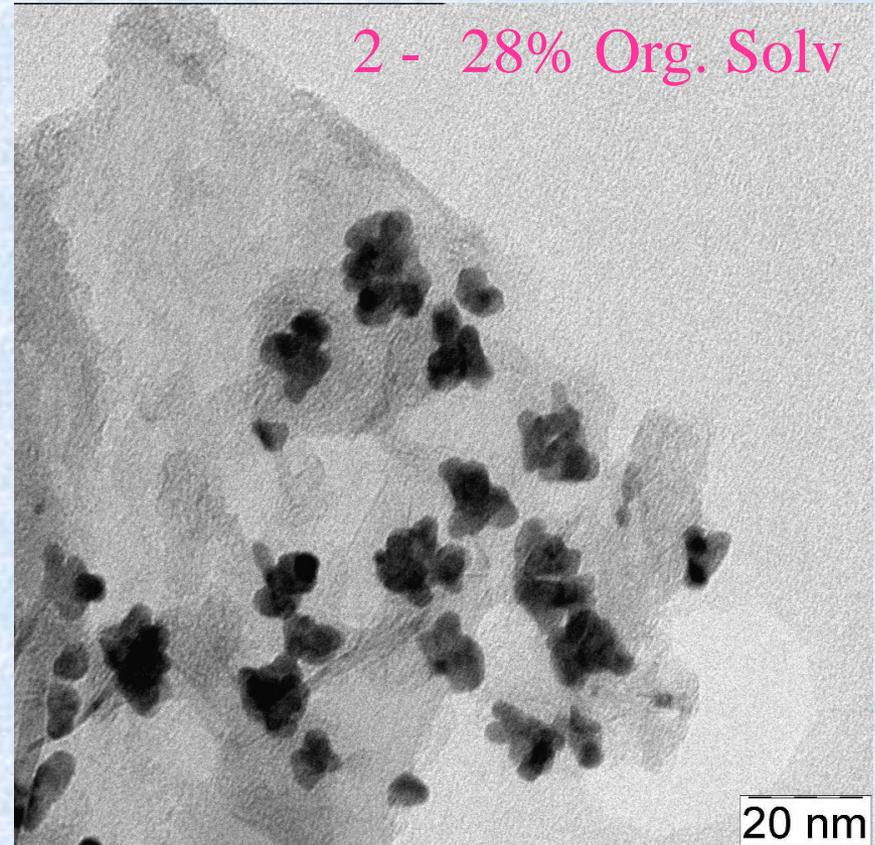


Рис. Микрофотографии образцов двух Pt₃Ni/C полученных из растворов водно-органического растворителя разного состава

Но! Малый размер наночастиц не является достаточным условием для получения электрокатализаторов с высокой удельной поверхностью.

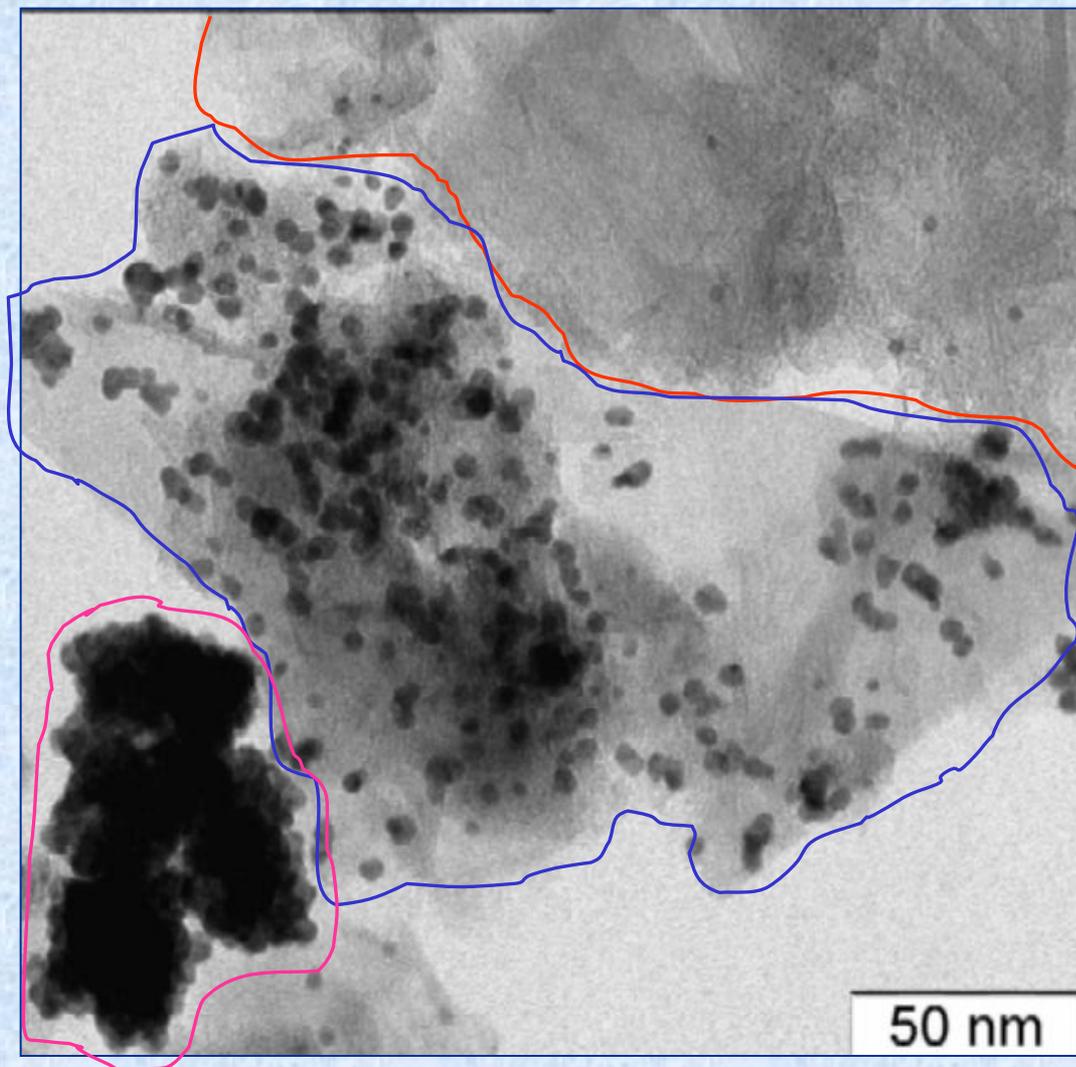


Рис. Микрофотография частицы Pt_3Ni/C электрокатализатора.

В зависимости от условий синтеза и свойств углеродного носителя $Pt(Me)/C$ электрокатализатор может содержать микрочастицы с существенно разной локальной загрузкой Pt

Неорганические материалы, 2009, т.45, в.5, с.552 - 559.

Гутерман В.Е., Беленов С.В., Дымникова О.В., Ластовина Т.А., Константинова Я.Б., Пруцакова Н.В., Влияние состава водно - органического растворителя при боргидридном синтезе на состав и структуру Pt/C и Pt_xNi/C электрокатализаторов

Неорганические материалы, 2009, т. 45, в.7., с. 829- 834.

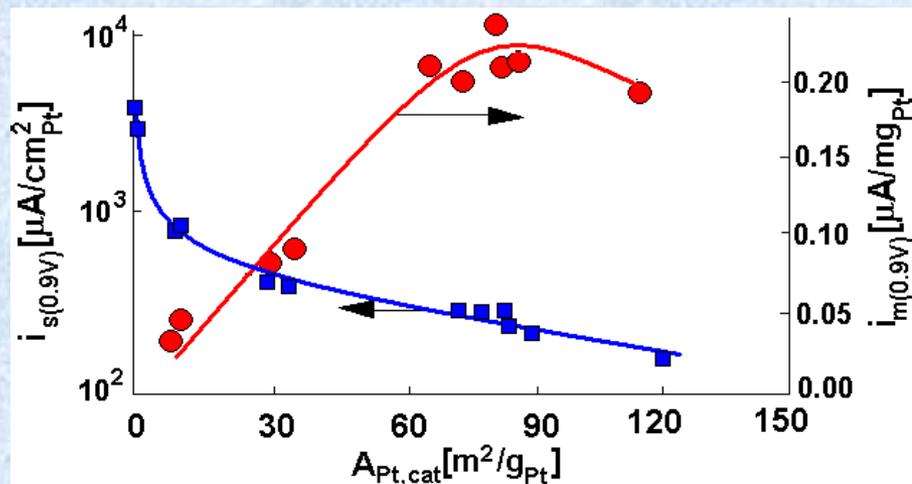
А.В. Гутерман, Е.Б. Пахомова, В.Е. Гутерман, Ю.В. Кабиров, В.П. Григорьев, Синтез наноструктурированных катализаторов Pt_xNi/C и Pt_xCo/C и их активность в реакции электровосстановления кислорода

*Гутерман В.Е., Беленов С.В., Гутерман А.В., Пахомова Е.Б.,
Способ получения катализатора для топливного элемента,
Патент на изобретение, № 2367520, 20.09.2009 г.*

Вопросы:

- ❖ Возможно ли в процессе синтеза одновременно контролировать различные параметры, определяющие микроструктуру и активность PtхМ/С катализаторов?
- ❖ Насколько стабильны состав и микроструктура «идеального» катализатора?

Дискуссионный вопрос:
зависит ли удельная каталитическая активность
платины [$\text{A}/\text{m}^2_{\text{Pt}}$] от размера наночастиц?

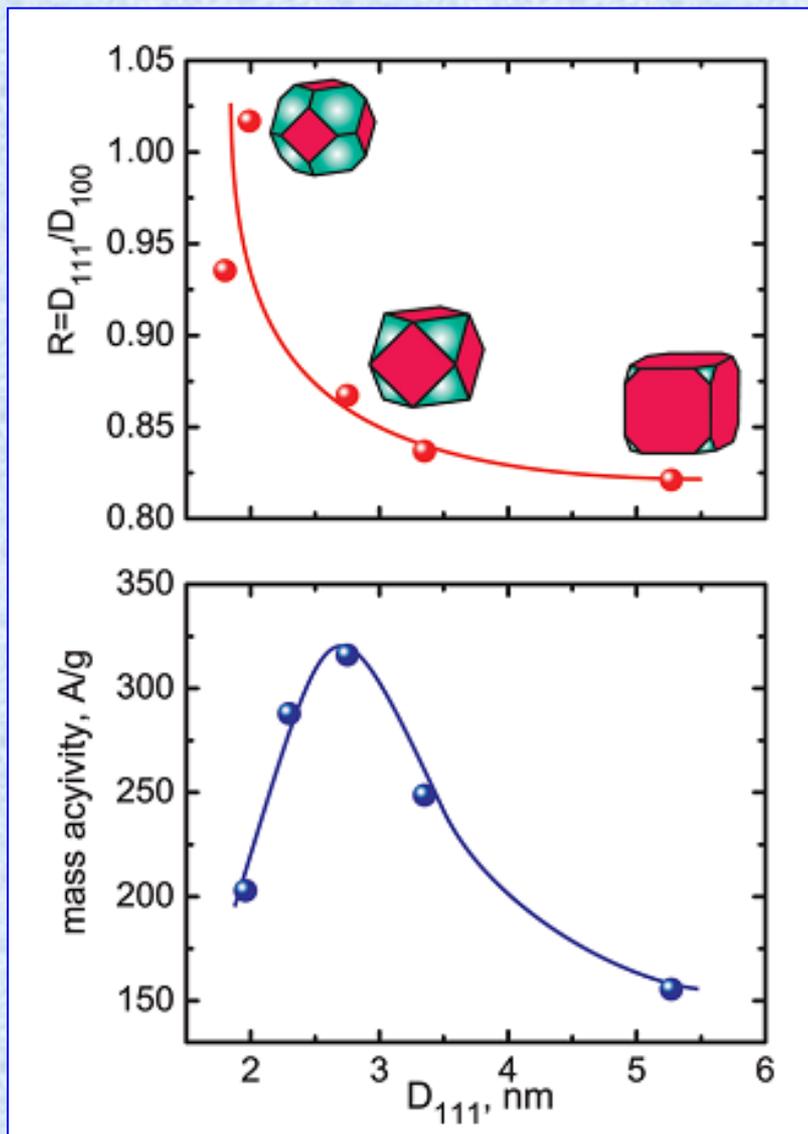


Площадь поверхности Pt растет с уменьшением размера наночастиц, однако **удельная каталитическая активность** при этом уменьшается. **Антибатное влияние** двух этих факторов обуславливает **наличие оптимального размера наночастиц**, примерно 2.0 - 4 nm (PEMFC/PAFC).

?

В ряде работ факт влияния размера наночастиц Pt на удельную активность трактуется как ошибка, связанная с неучетом явлений агломерации наночастиц и/или адсорбции компонентов электролита на гранях нанокристаллов.

Размер и форма наночастиц могут быть СВЯЗАНЫ



Фактор анизотропии R (верхняя панель) и масс-активность Pt/C катализатора в РЭВК при $E=0.7$ В (нижняя панель), как функции среднего размера кристаллитов в направлении $\langle 111 \rangle$, D_{111} .

THE JOURNAL OF
PHYSICAL CHEMISTRY C

I. N. Leontyev, S. V. Belenov, V. E. Guterman, etc., Catalytic activity of carbon supported Pt/C nano-electrocatalysts. Why reducing the size of Pt nanoparticles is not always beneficial. **Journal of Physical Chemistry**, 2011, V. 115, i.13, pp 5429–5434.

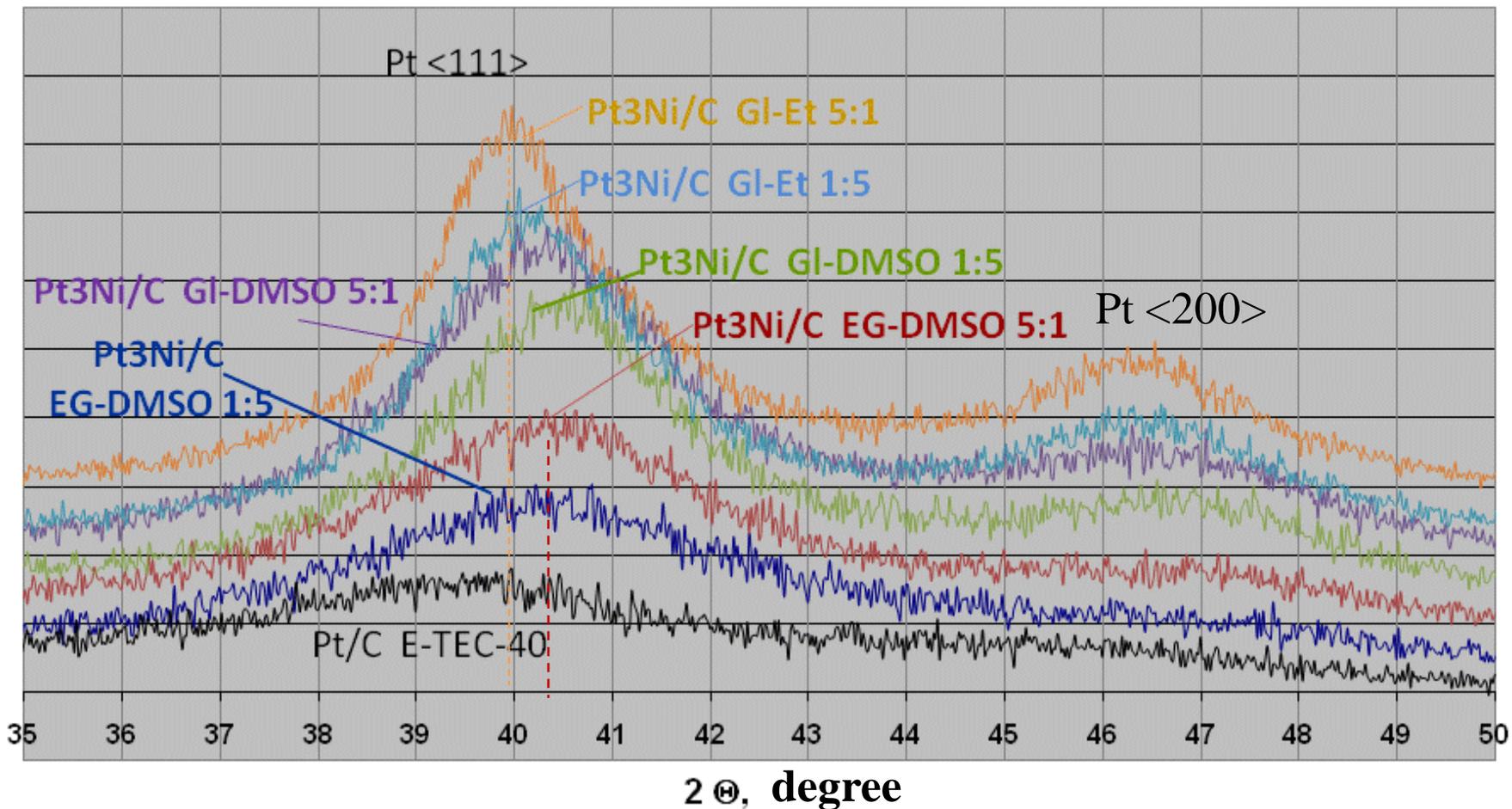


Рис. Фрагменты рентгенограмм Pt₃Ni/C материалов синтезированных из систем на основе 2х-компонентных органических растворителей

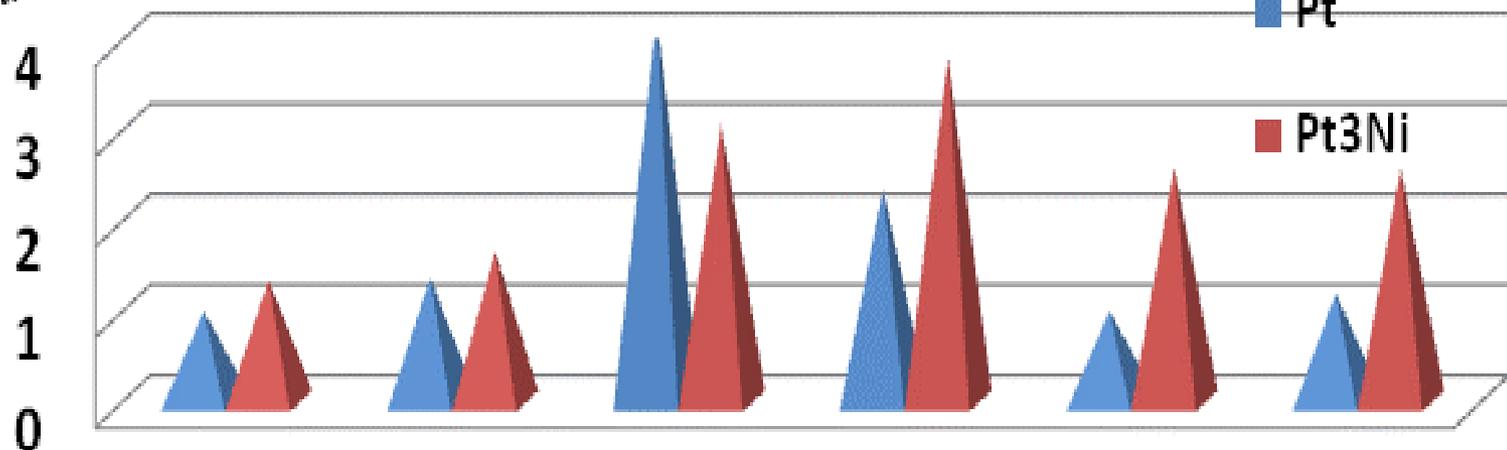
Cell parameter values for Pt and Pt3Ni nanoparticles

Pt3Ni

Pt

Average nanoparticles size, nm

D_{av} , nm



Pt

Pt3Ni

EG-DMSO 1:5

EG-DMSO 5:1

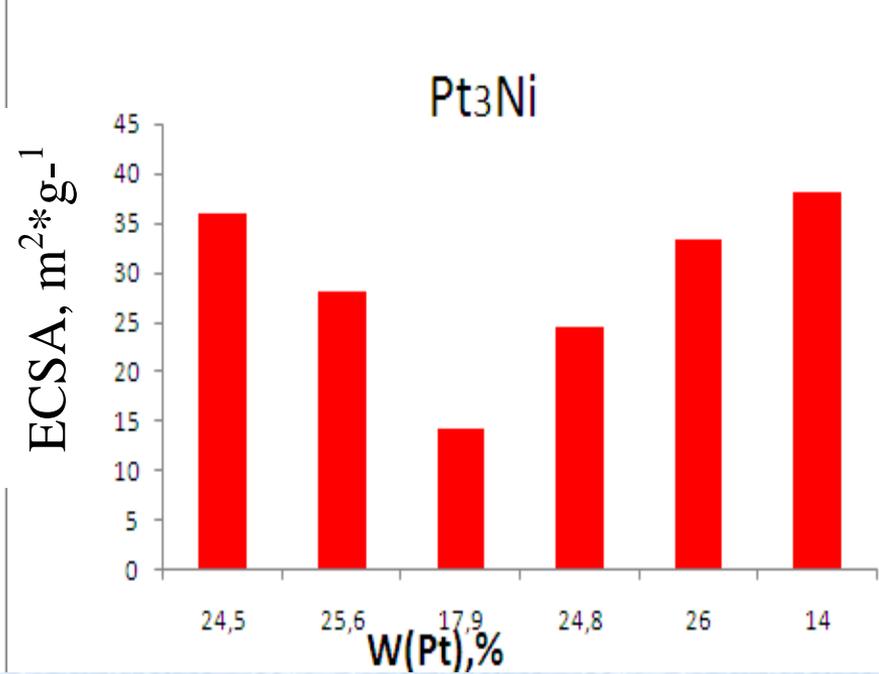
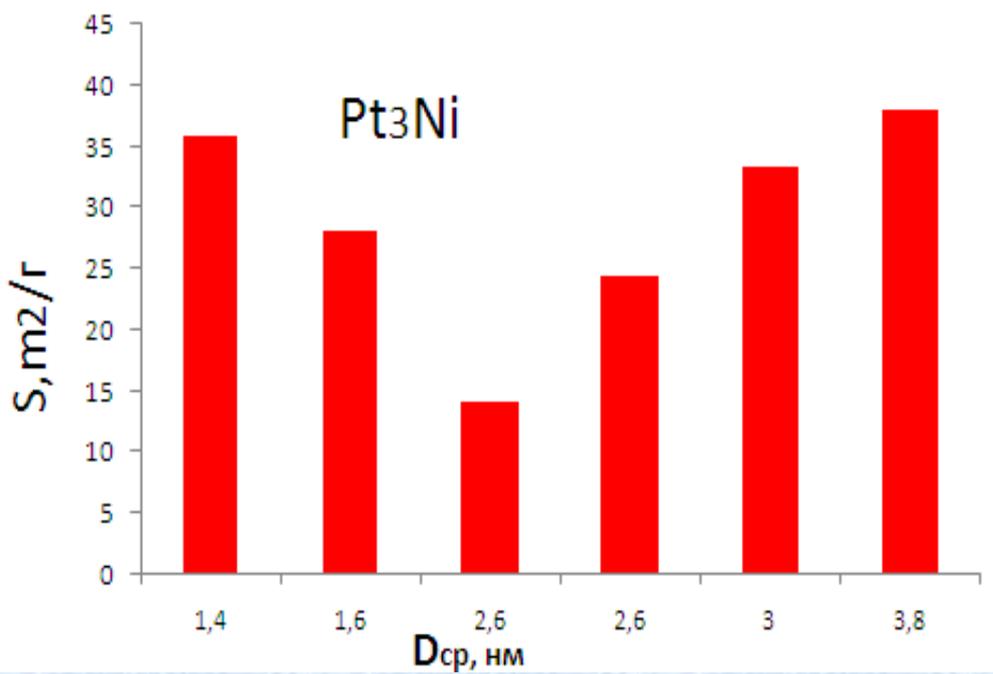
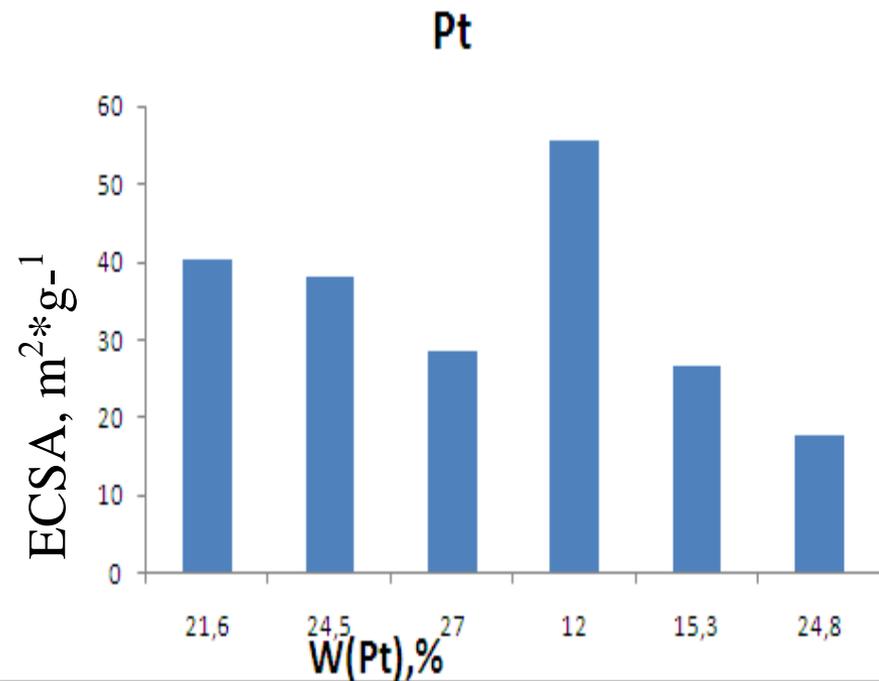
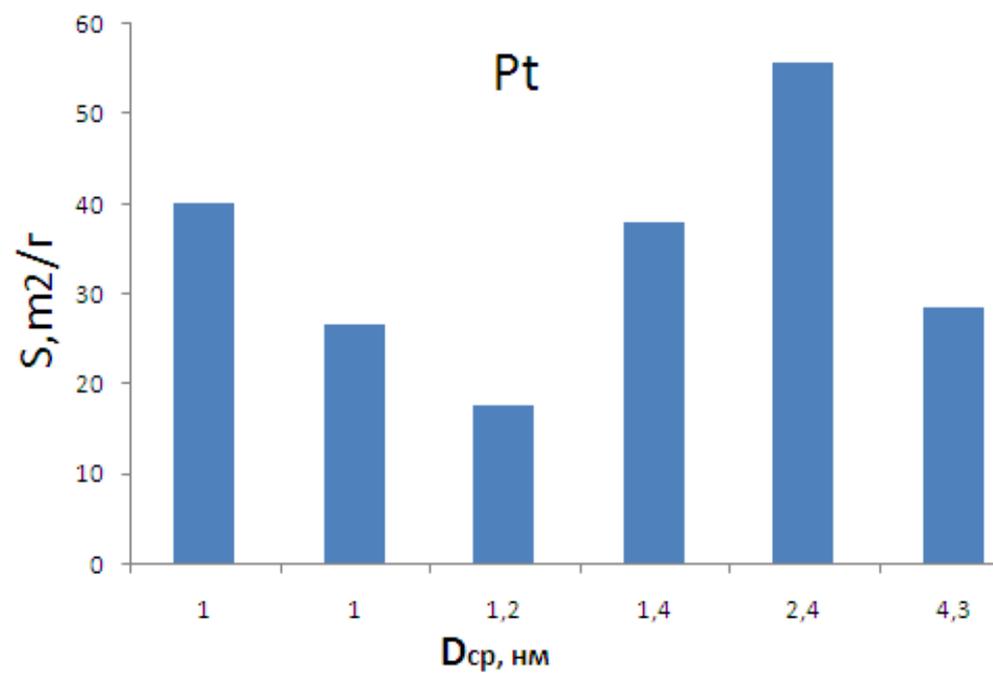
GI-Et 1:5

GI-Et 5:1

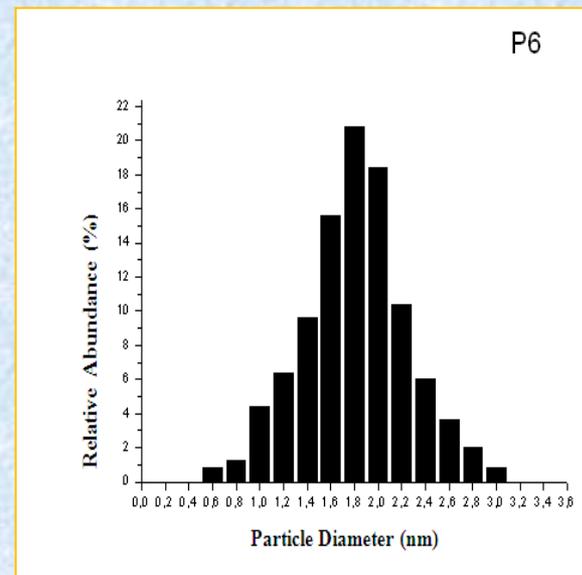
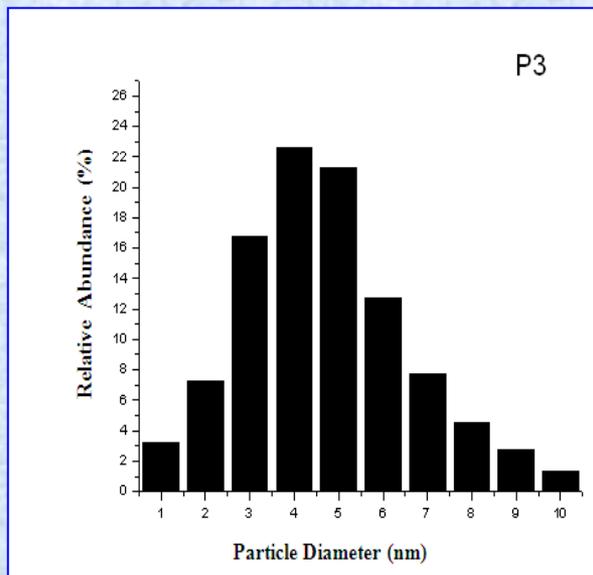
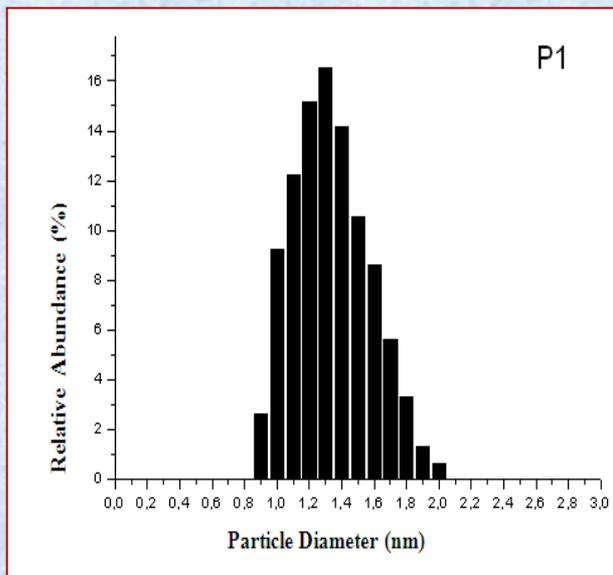
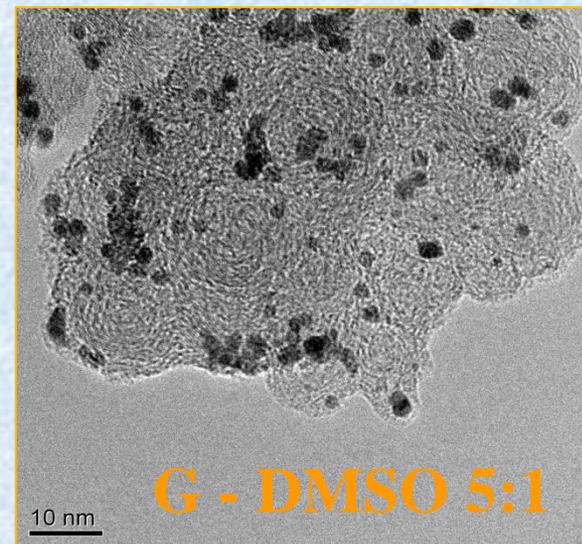
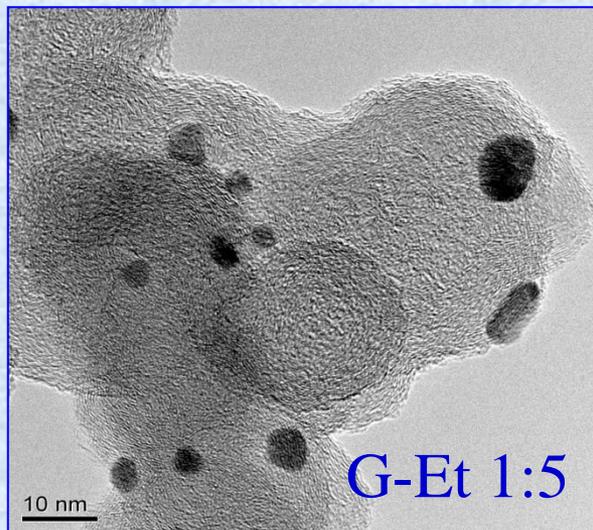
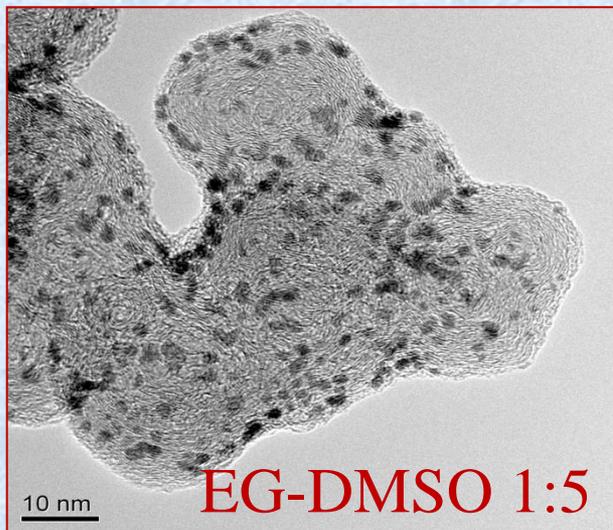
GI-DMSO 1:5

GI-DMSO 5:1

Pt3Ni

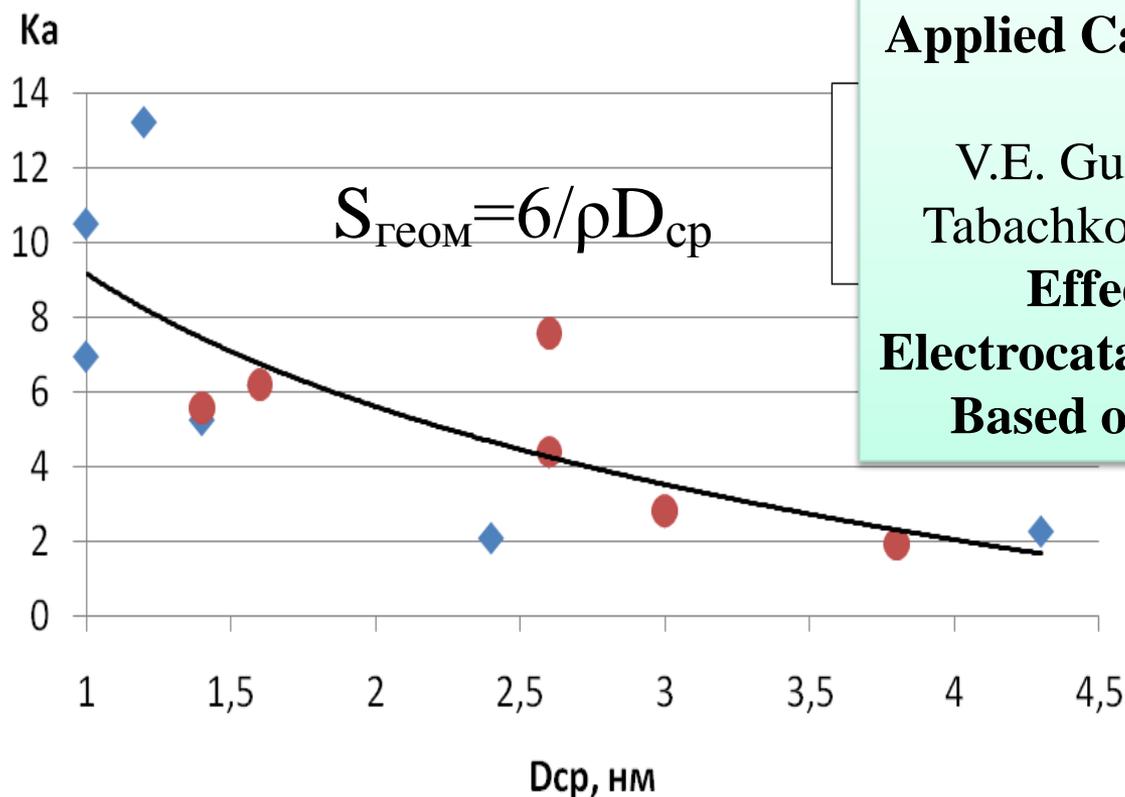


ПЭМ микрофотографии некоторых синтезированных Pt/C катализаторов



Ожидаемое соответствие между D_{cp} и ЭХП катализаторов не наблюдается

Главная причина: при уменьшении размера частиц усиливается их агломерация



Applied Catalysis A: General, 2013, Vol. 453, p. 113-120.

V.E. Guterman, A.Y. Pakharev, N.Y. Tabachkova, Microstructure and Size Effects in Pt/C and Pt3Ni/C

Electrocatalysts Synthesised in Solutions Based on Binary Organic Solvents

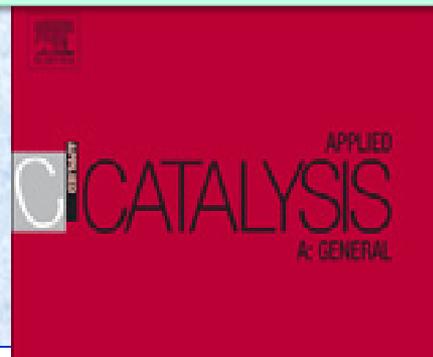


Рис. Зависимость $K_a = S_{геом}/ЭХП$ от среднего размера кристаллитов

Особенности структуры и дисперсия размерного распределения наночастиц Pt₃Co

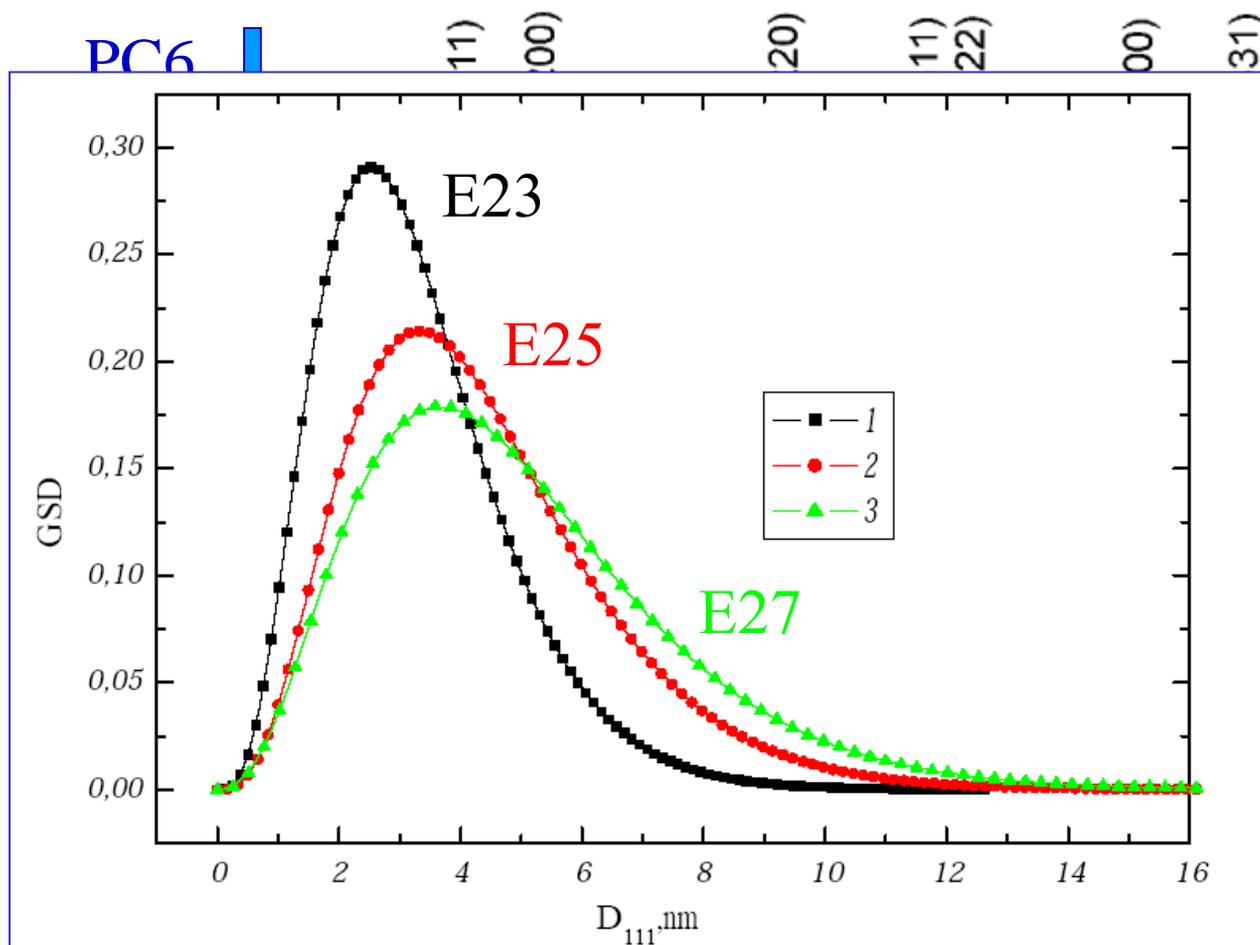


Fig. 3. XRD patterns of carbon-supported Pt-Co/C catalysts (samples PC3–PC6)

Journal of Alloys and Compounds, 500 (2010) 241-246.

I.N. Leontyev, V.E. Guterman, *etc.*, **XRD and electrochemical**

Applied Catalysis A: General 357 (2009) 1–4.

I.N. Leontyev, D.Yu. Chernyshov, *etc.*,

Particle size effect of carbon supported Pt-Co alloy electrocatalysts prepared by the borohydride method:

XRD characterization

Природа легирующего
компонента, микроструктура,
каталитическая активность и
стабильность Pt_xM/C
электрокатализаторов

Можно ли влиять на микроструктуру Pt_xM/C катализатора меняя природу M?

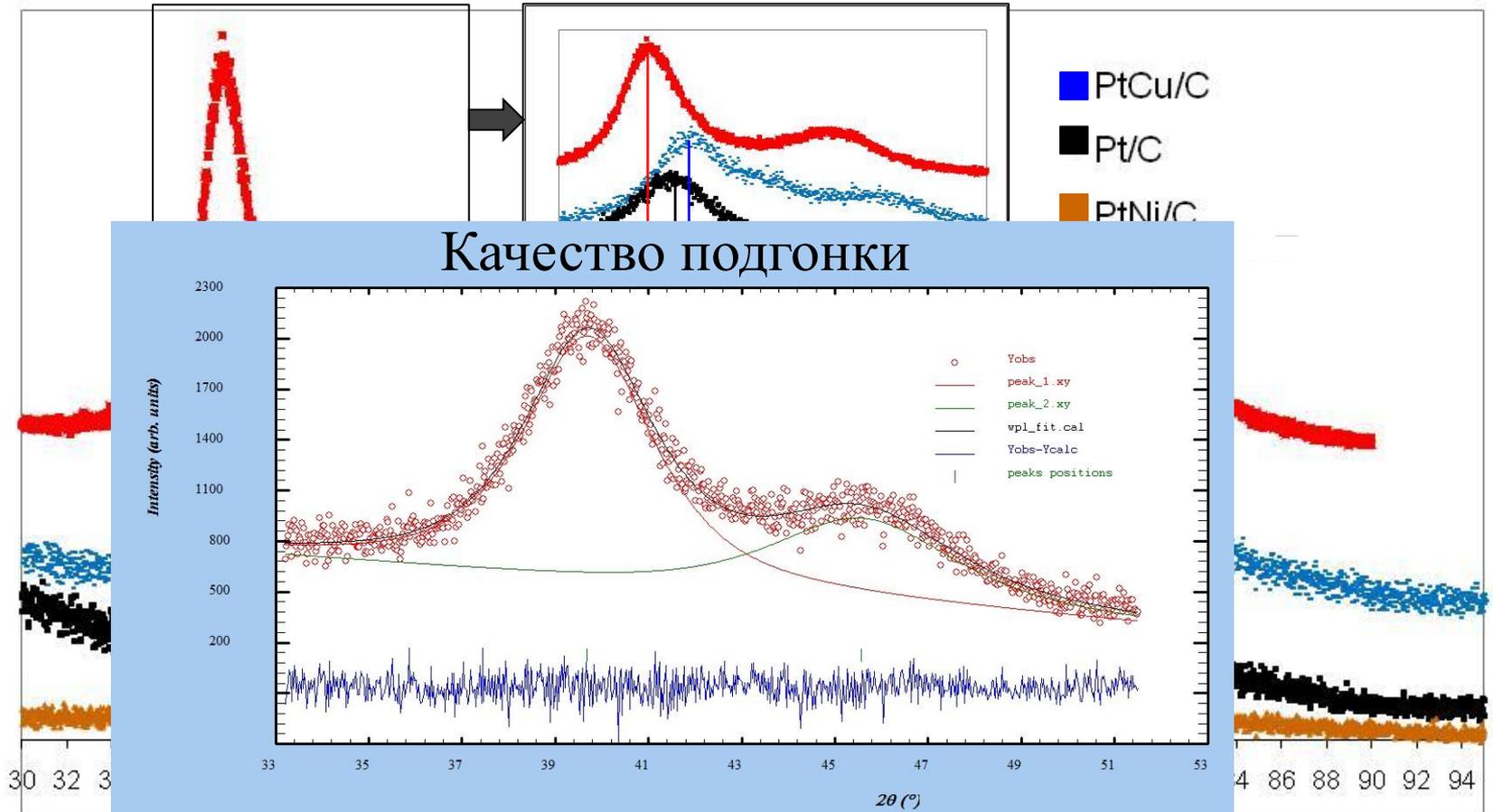


Рис. Рентгеновские дифрактограммы PtM/C катализаторов

2 θ, degree

Табл. 2. Некоторые параметры синтезированных катализаторов

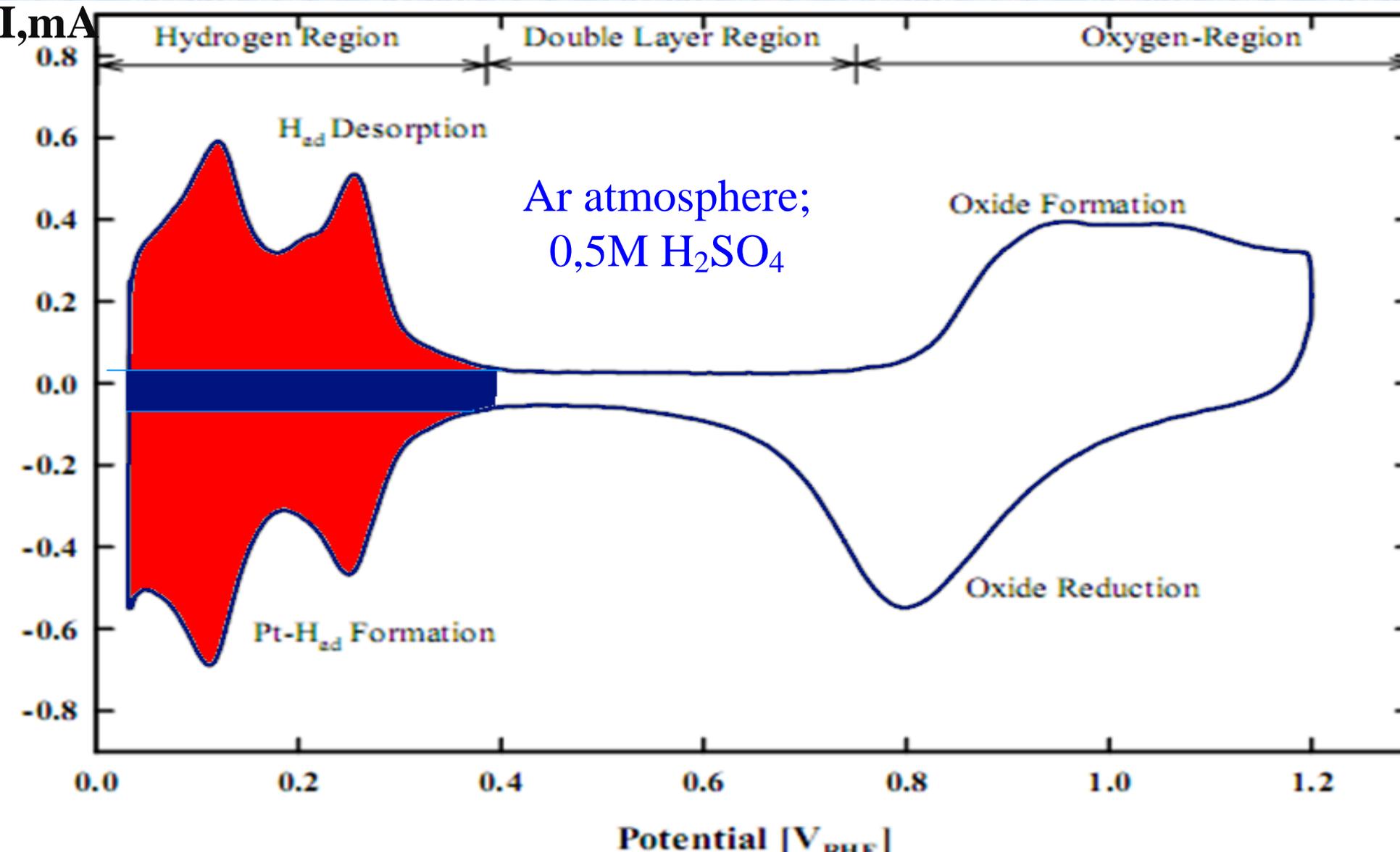
| Образец | СОСТАВ | | | Масс. доля металлов, % | | 2 Θ , град | a, nm | D _{ср} , нм |
|---------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------|-------------------|---------------|----------------------|
| | Фазовый состав | Pt:M соотн. (РФЛАН) | Pt:M соотн. в сплаве (3-н Вегарда) | Теор. | Практ | | | |
| Pt/C | Pt, C | - | - | 30 | 31 | 39,65 | 0,3934 | 2,1 |
| PtNi/C | Pt(Ni)*, C | Pt₄₂Ni₅₈ | Pt₆₁Ni₃₉ | 35 | 33 | 41,50 | 0,3808 | 1,6 |
| PtCu/C | Pt(Cu)*, CuO, C | Pt₄₆Cu₅₄ | Pt₈₂Cu₁₈ | 30 | 30,2 | 40,27 | 0,3876 | 2,0 |
| | | | | | | CuO: 42,51 | 0,2464 | - |
| PtAg/C | Pt(Ag)*, C | Pt₅₉Ag₄₁ | Pt₅₁Ag₄₉ | 31 | 32 | 39,02 | 0,4003 | 3,6 |

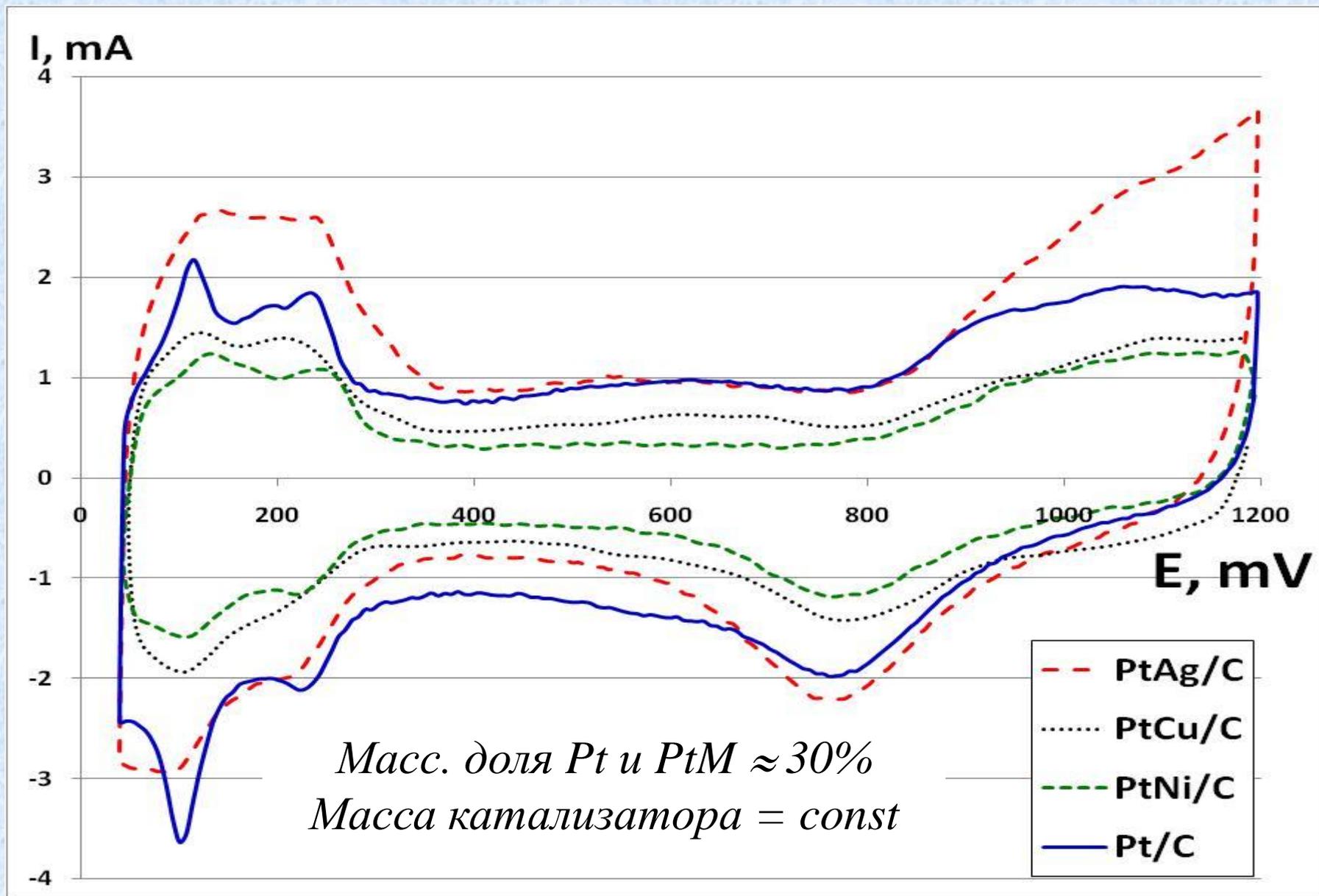
* - твердый раствор на основе Pt

D_{ср} убывает в ряду PtAg/C > Pt/C ≥ PtCu/C > PtNi/C

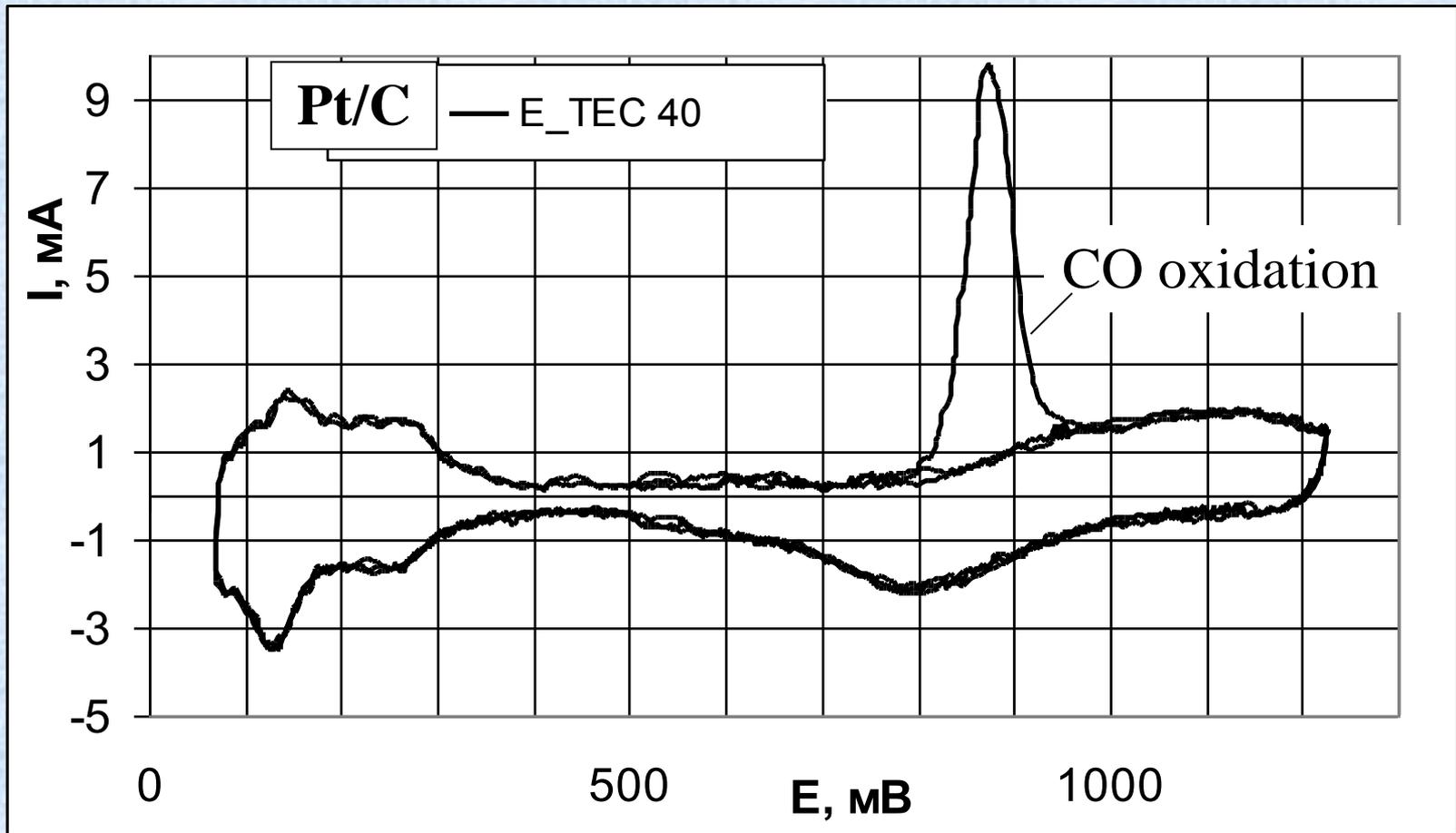
Увеличивается ли ЭХП катализатора?

$$S_H = Q_H (\mu C / cm^2) / 210 (\mu C / cm^2_{Pt}) * L_{Pt} (g_{Pt} / cm^2)$$



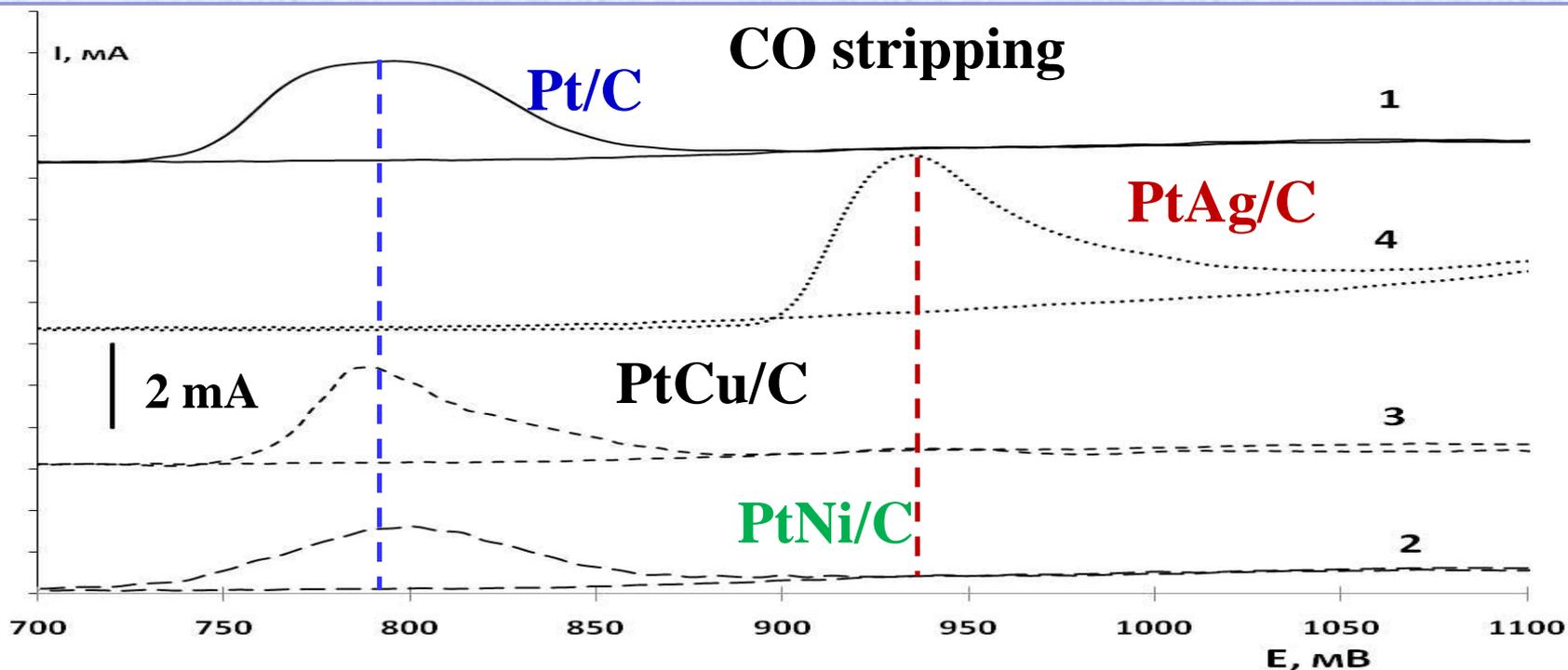


Циклические вольтамперограммы Pt/C и PtM/C катализаторов.
 1MН₂SO₄. Ar. 100 мВ*с⁻¹. 3й цикл.



$$S_{CO} = \frac{Q_{CO} (\mu C / cm^2)}{420 (\mu C / cm^2_{Pt}) * L_{Pt} (g_{Pt} / cm^2)}$$

CO stripping



| Образец | $E_{\text{начальн окисления CO}}$, мВ | $E_{I=\text{max}}$ $E_{\text{начальн окисления CO}}$, мВ | ЭХП катализатора, $\text{м}^2/\Gamma_{\text{Pt-M}}$ (в скобках- $\text{м}^2/\Gamma_{\text{Pt}}$) | | |
|---------------|--|---|--|----------------|----------------|
| | | | S_{EA}^a | S_{EA}^{a+c} | S_{EA}^{CO} |
| Pt/C | 730±10 | 795±10 | 21 | 25 | 25 |
| PtNi/C | 740 ±20 | 805 ±20 | 21 (27) | 20 (26) | 16 (21) |
| PtCu/C | 750±10 | 785±10 | 22 (29) | 22 (29) | 18 (24) |
| PtAg/C | 895±10 | 940±10 | 39 (61) | 43 (69) | 39 (62) |

ЕСЛИ

$D_{cp} \downarrow$ PtAg/C > Pt/C \geq PtCu/C > PtNi/C ,

то почему

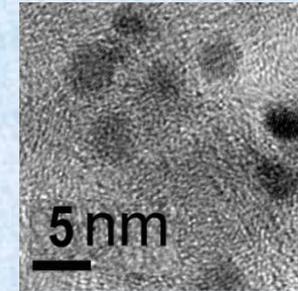
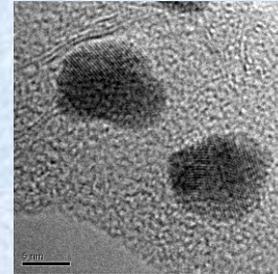
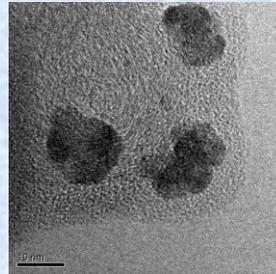
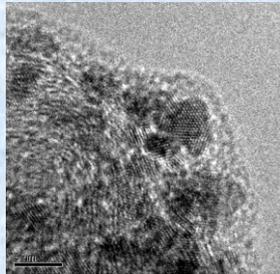
$\Delta_{AHP} \uparrow$ PtNi/C \approx PtCu/C < Pt/C \ll PtAg/C ?

ГЛАВНЫЕ ПРИЧИНЫ:

- 1. Уменьшение размера кристаллитов усиливает их агломерацию. Агломерация минимальна для Pt/C и, особенно, для PtAg кристаллитов.**
- 2. Поверхностный слой PtAg наночастиц может быть обогащен атомами Pt (Ag core - Pt shell структура?).**

Электрохимия, 2011, т. 47, в.8, с. 997 – 1004. Гутерман В.Е, Беленов С.В., Ластовина Т.А. и др. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности Pt-M/C электрокатализаторов

Результаты электронно-микроскопического исследования



Pt/C

PtNi/C

PtCu/C

PtAg/C

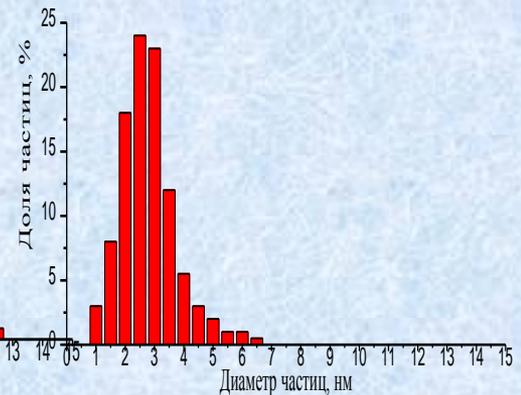
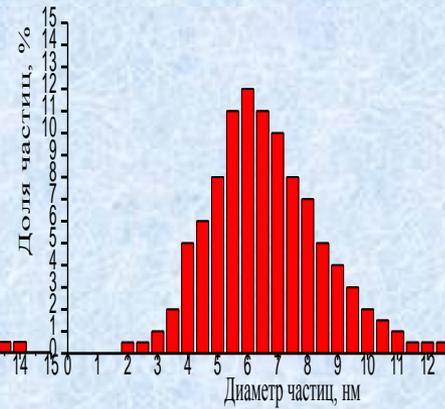
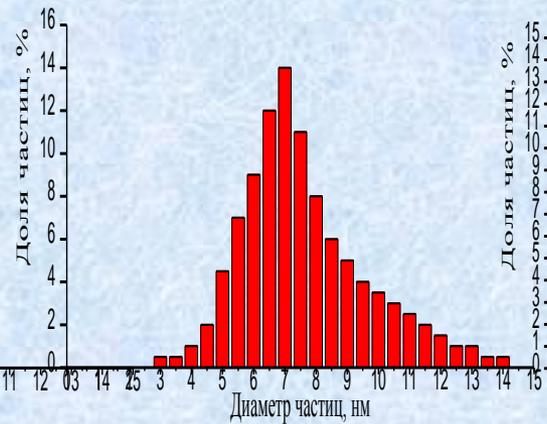
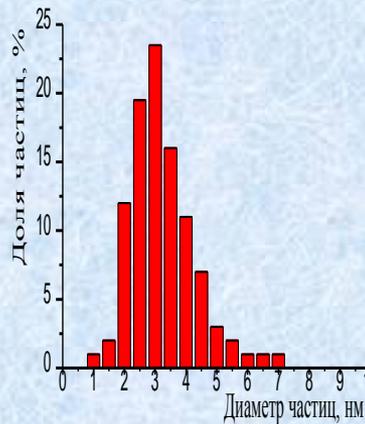


Рис. Электронно-микроскопические фотографии и гистограммы распределения наночастиц по размерам

Влияние постобработки на состав-структуру электрокатализаторов

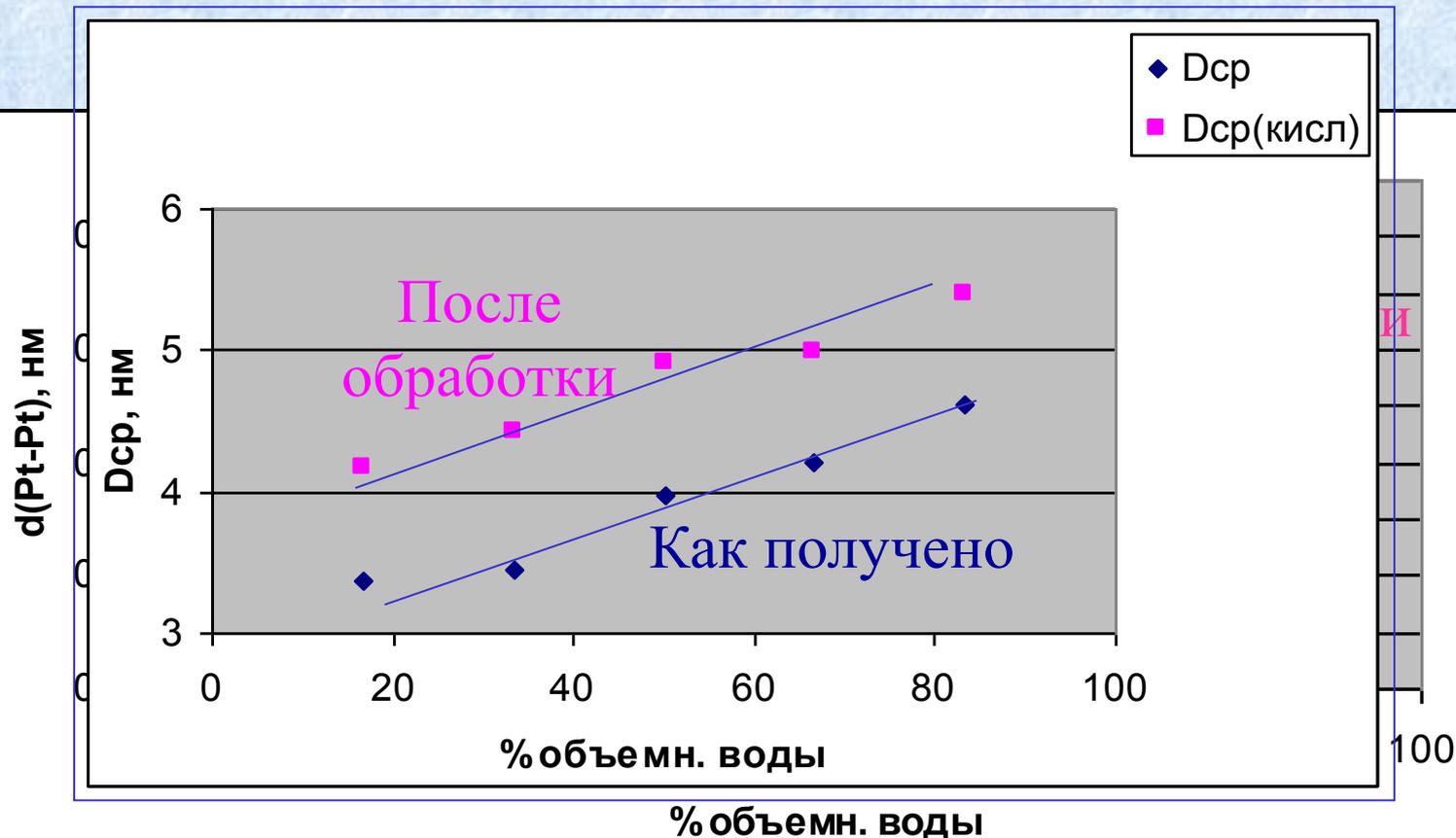
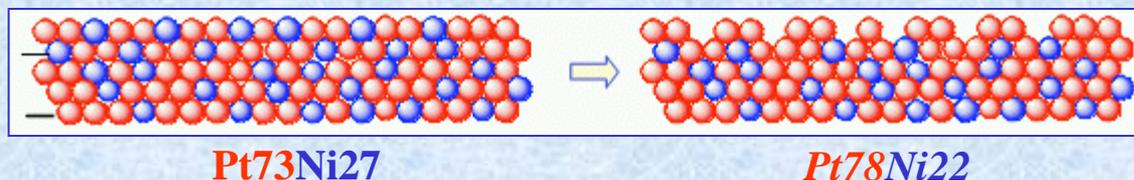


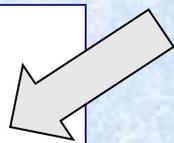
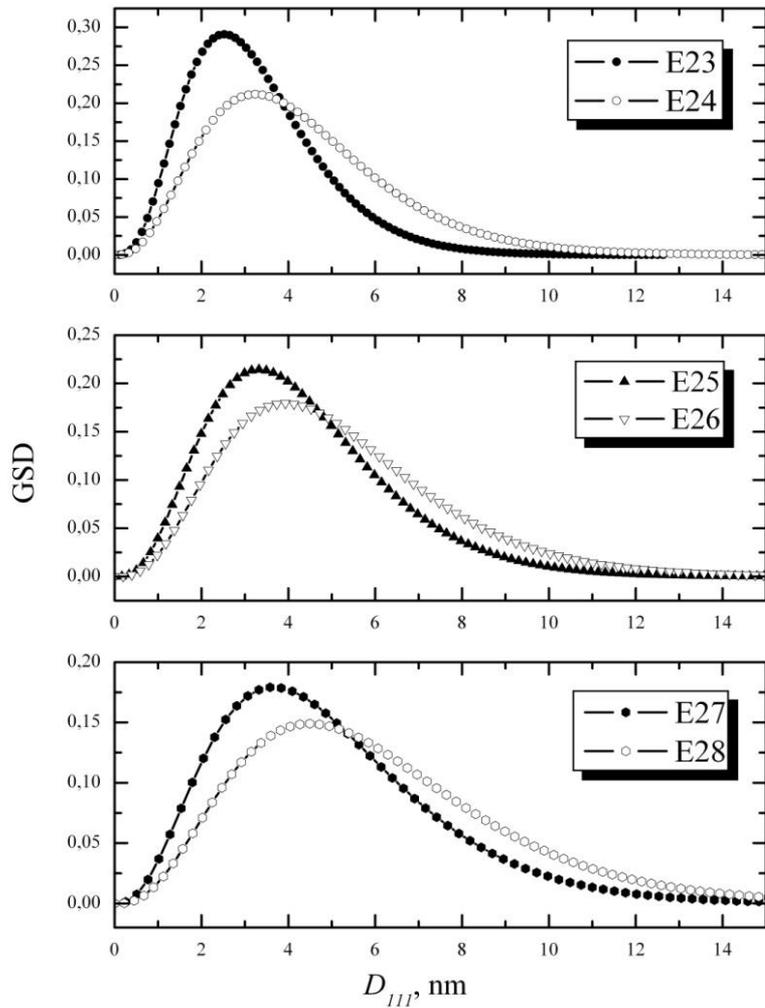
Рис. Влияние содержания H_2O воды в смешанном растворителе на средний размер наночастиц Pt_3Co на межатомное расстояние в решетке Pt_3Co/C

Стабильность Pt-Ni/C катализаторов разного состава

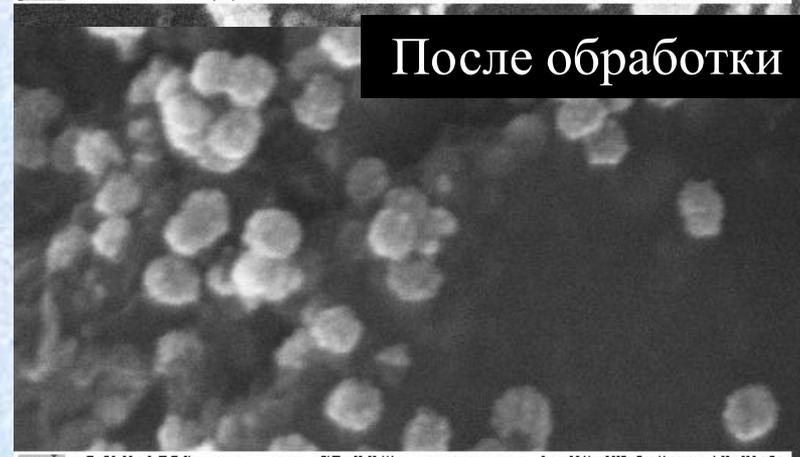
| Электрокатализатор (Теор. состав) | Массовая доля металлов, % масс. | | Фактическое соотношение Pt - Ni | Постоянная крист. решетки, нм | d_{Pt-Pt} , нм | D_{cp} , нм | Примечания |
|--------------------------------------|-----------------------------------|------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------|---|
| | % масс Pt по загрузке прекурсоров | По результатам анализа | | | | | |
| Pt_3Ni/C | 30 | 30 | $Pt73Ni27$ | 3,8368 | 0,2217 | 2,7 | |
| Pt_3Ni/C | 30 | 29 | $Pt74Ni26$ | 3,8278 | 0,2211 | 2,6 | |
| Pt_3Ni/C | 30 | 33 | $Pt73Ni27$ | 3,8266 | 0,2209 | 2,5 | |
| Pt_3Ni/C | 30 | 33 | $Pt78Ni22$ | 3,8501 | 0,2225 | 3,2 | После кипячения в 1М H_2SO_4 ($\Delta D=20\%$) |
| Pt_2Ni/C | 30 | 28 | $Pt65Ni35$ | 3,8330 | 0,2214 | 2,9 | |
| $PtNi/C$ | 30 | 42 | $Pt49Ni51$ | 3,8220 | 0,2208 | 2,6 | |
| $PtNi/C$ | 30 | 38 | $Pt77Ni23$ | 3,8637 | 0,2232 | 3,8 | После кипячения в 1М H_2SO_4 ($\Delta D= 48\%$) |



Влияние «кислотной обработки» на гистограммы распределения наночастиц Pt₃Co по размеру



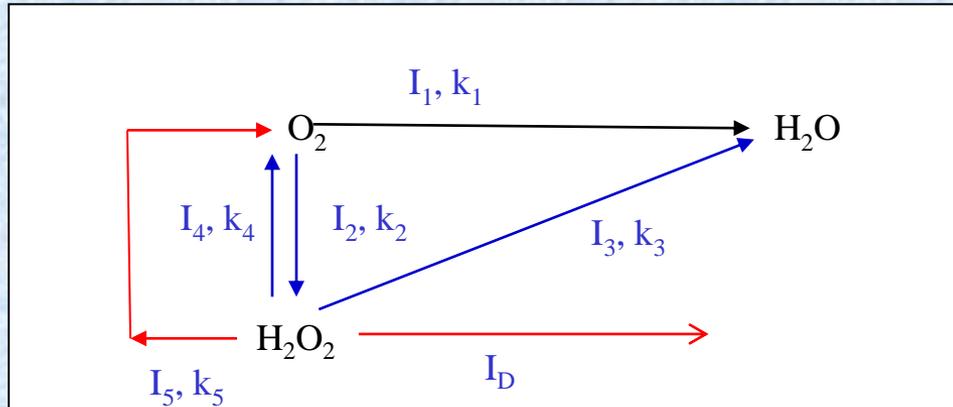
LEO LEO 1530 Mag 411.26 K X FHT = 20.00 kV Signal A InLens Date: 28 Nov 2007 Gun Voltage = 1.03e06 mBar
Serial No. = 1530 24 00 20 nm WD = 10 mm Output 10 Display:File Time: 16:05:17 Noise Reduction = 1 um In. Run



LEO LEO 1530 Mag 290.29 K X FHT = 20.00 kV Signal A InLens Date: 27 Nov 2007 Gun Voltage = 1.03e06 mBar
Serial No. = 1530 24 00 20 nm WD = 9 mm Output 10 Display:File Time: 16:05:17 Noise Reduction = 1 um In

Механизм многостадийной реакции электровосстановления O_2

зависит от природы металла электрода и в случае платины и ее сплавов может быть представлен упрощенной схемой



где I_i - скорость i -того процесса;
 k_i - константа скорости i -того процесса;
 I_D - скорость диффузии перекиси водорода в объем раствора.

Параллельное протекание реакции восстановления кислорода до пероксида водорода (I_2) с его последующим окислением до воды (I_3) приводит к существенному снижению потенциала кислородного электрода под током (равновесные потенциалы реакций

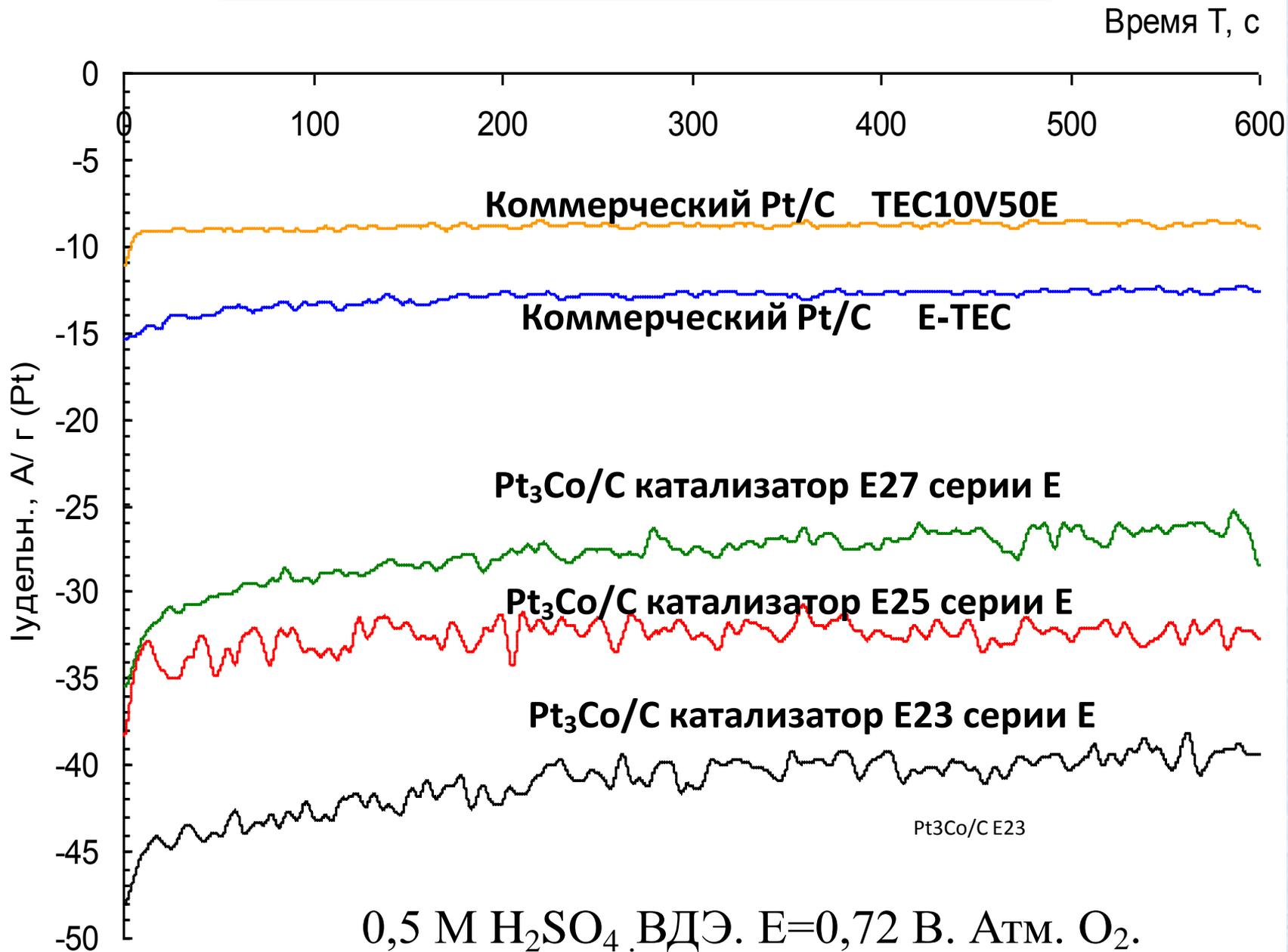
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$$
$$O_2 + 2H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O_2$$

равны, соответственно, 1,23 В и 0,68 В

Протекание побочной реакции разложения перекиси водорода (I_5) с промежуточным образованием активных радикалов OH^* , OOH^* вызывает коррозионное разрушение катализатора и других компонентов мембранно-электродного блока.

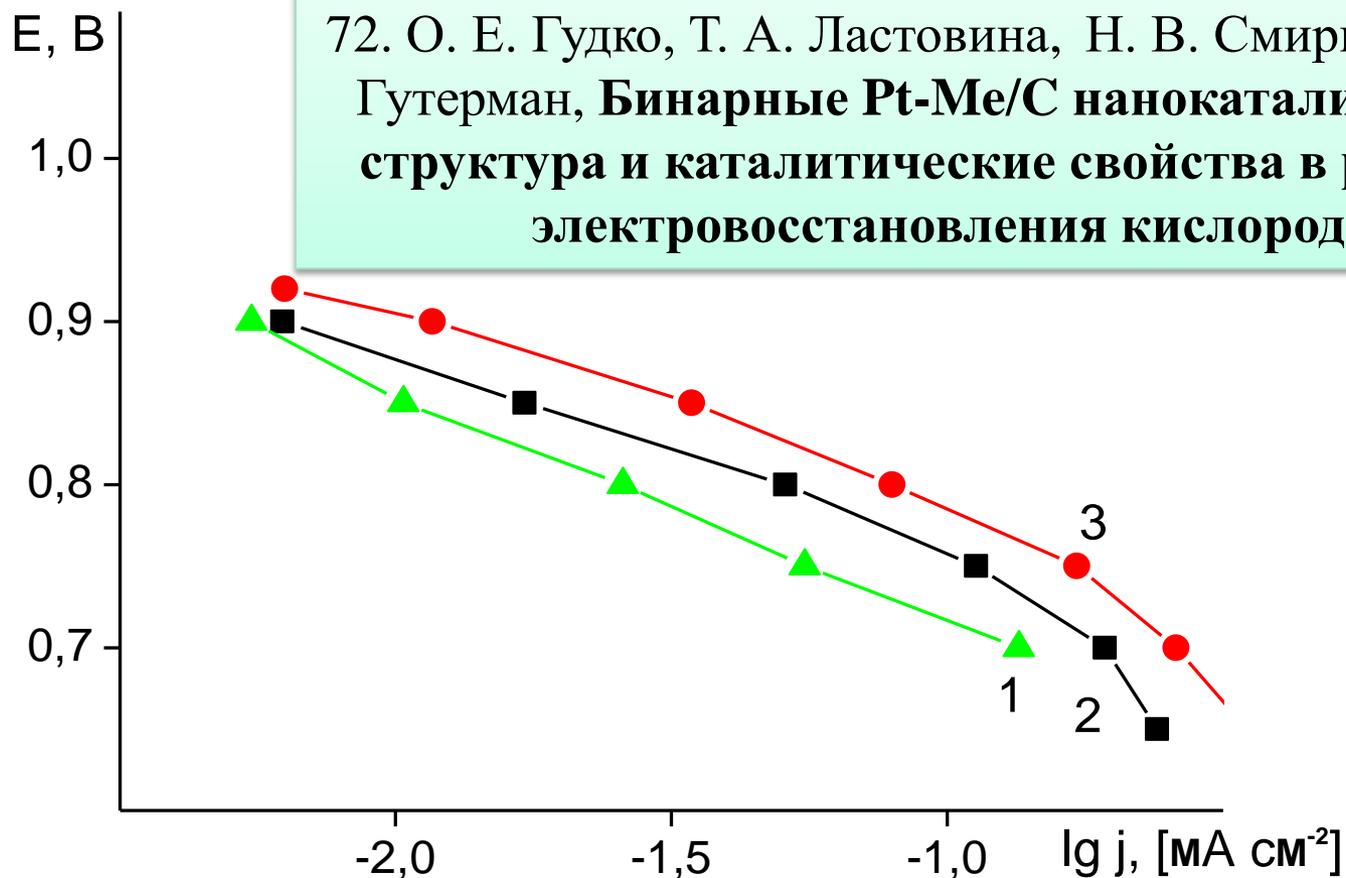
Механизм и кинетика восстановления кислорода сильно зависят от состава/свойств поверхности металла, в т.ч. от наличия прочно адсорбированных кислородсодержащих или иных частиц.

Ток электровосстановления кислорода



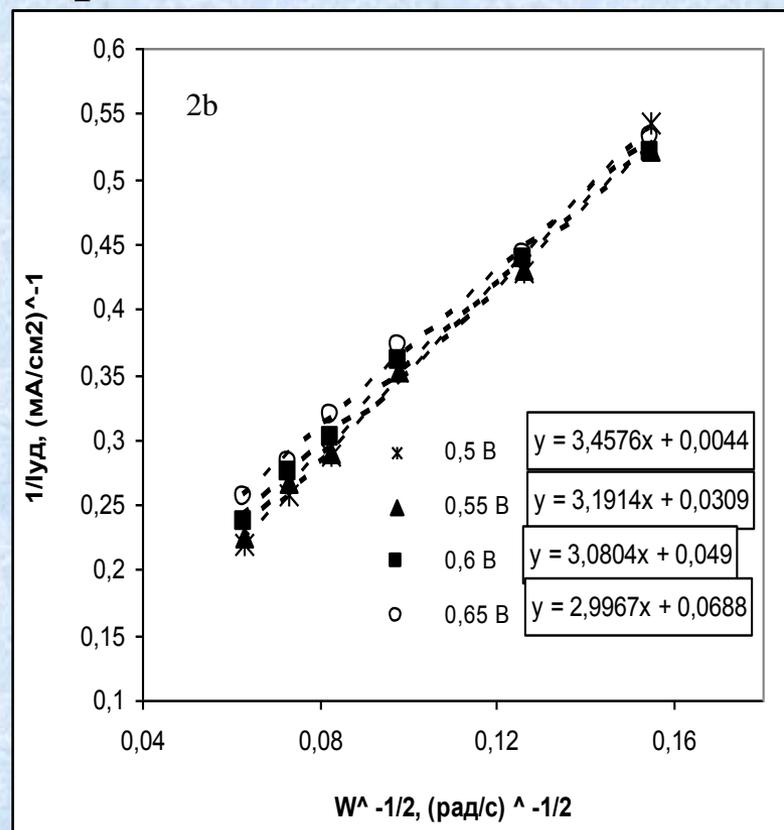
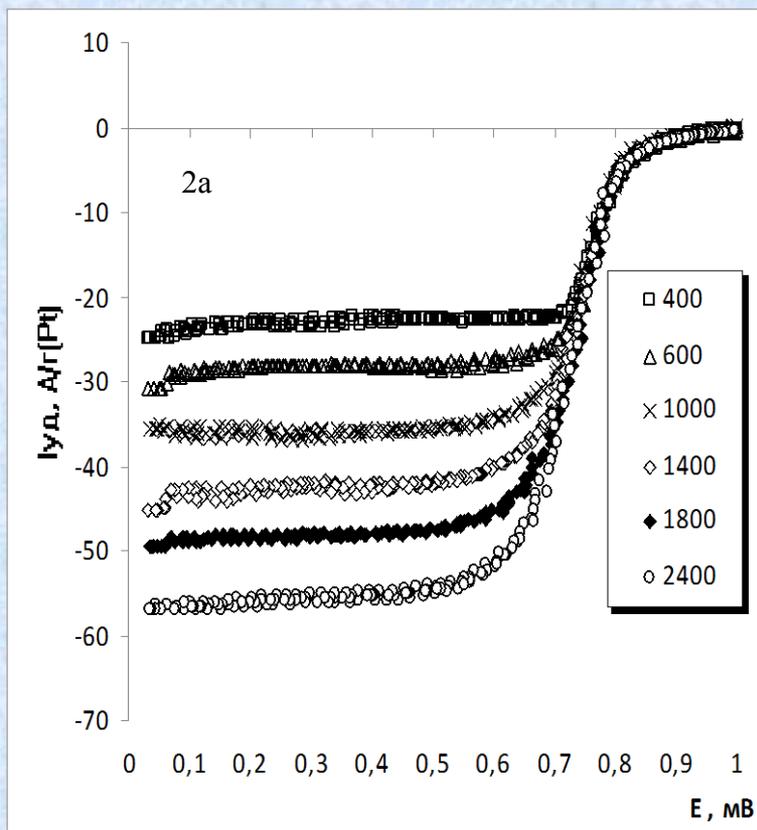
An estimation of electrocatalyst activity

Российские нанотехнологии, 4, (2009) в. 5-6, с. 68 – 72. О. Е. Гудко, Т. А. Ластовина, Н. В. Смирнова, В. Е. Гутерман, **Бинарные Pt-Me/C нанокатализаторы: структура и каталитические свойства в реакции электровосстановления кислорода**



Steady-state polarisation curves for ORR. 0,5 M H₂SO₄. Pt/C (1), Pt₃Ni/C (2), Pt₂Co/C (3) electrodes. $\omega = 600 \text{ s}^{-1}$. $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.

Потенциодинамические кривые электровосстановления O_2 измеренные при различных скоростях вращения дискового электрода (а) и зависимости Коутецкого-Левича (б) для Pt_3Ni/C катализатора. 0,5 М H_2SO_4 .



Уравнение Коутецкого – Левича:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d = 1/i_k + 1/Z\omega^{0,5}, \quad \text{где } Z = 0,62 nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c$$

Таблица. Сводные результаты электрохимических исследований электровосстановления кислорода на Pt/C катализаторах. ВДЭ.

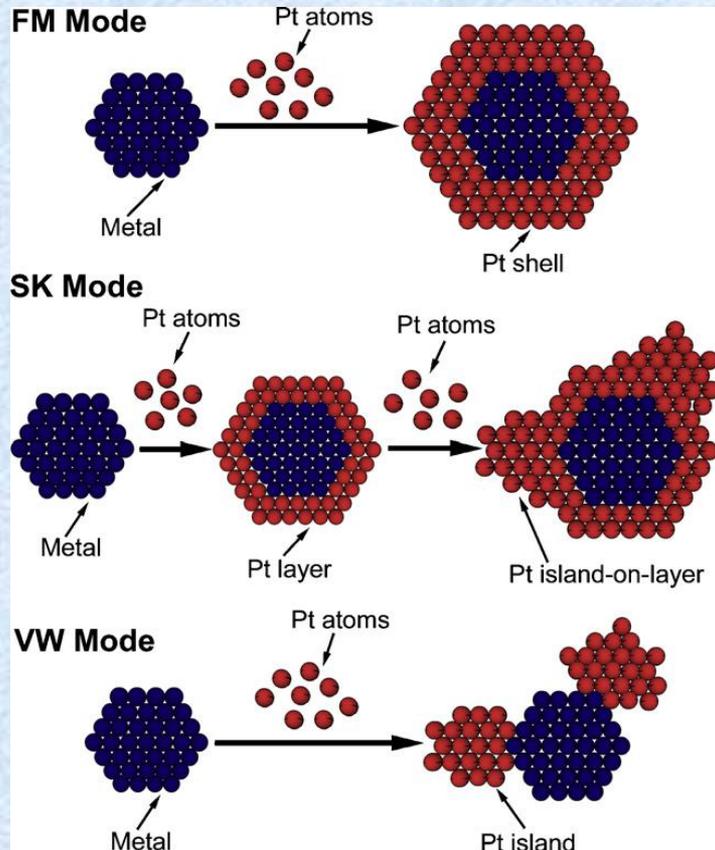
| Наименование катализатора | Загрузка Pt, % | $S_{\text{эx}}, \text{M}^2/\Gamma_{\text{Pt}}$ | $D_{\text{cp}}, \text{нм}$ | $(\text{A}/\Gamma_{\text{Pt}})$ | $j_{\text{удел}} (\text{A}/\text{M}^2_{\text{Pt}})$ | Число электронов, n |
|---------------------------|----------------|--|----------------------------|---------------------------------|---|---------------------|
| | | | | 61,37 | 1,705 | |

Альтернативная энергетика и экология, 2011, в. 9, с. 105 – 110.

С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, **Состав, структура и коррозионная стабильность PtNi/C электрокатализаторов с различной микроструктурой**

| | | | | | | |
|-------------|------|------|-----|-------|--------------|-----|
| TEC10v30e | 28,4 | 43,2 | 2,6 | 54,92 | 1,271 | 3,8 |
| PG50 | 30 | 25 | 2,8 | 37,54 | 1,501 | 4,0 |

Биметаллические наночастицы с неоднородным распределением компонентов как основа катализатора



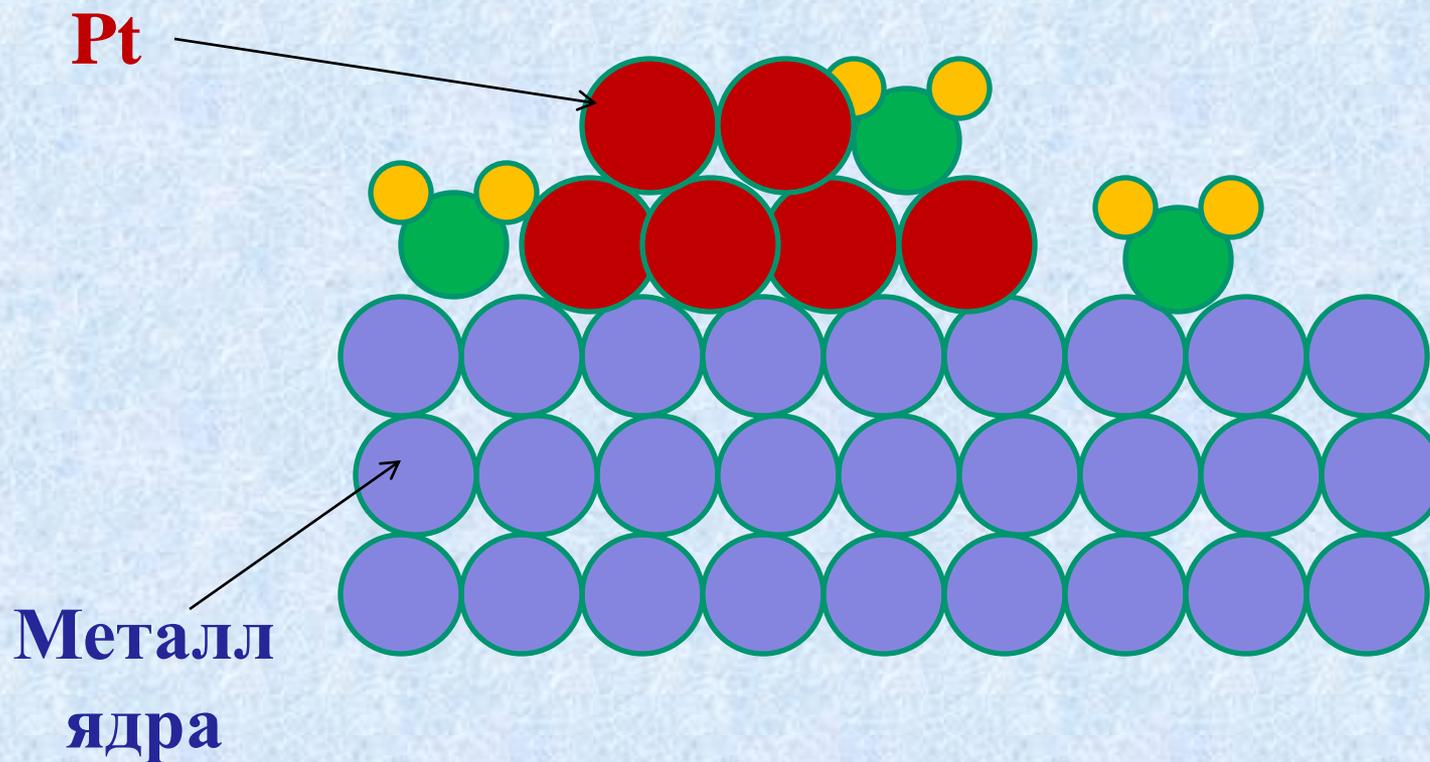
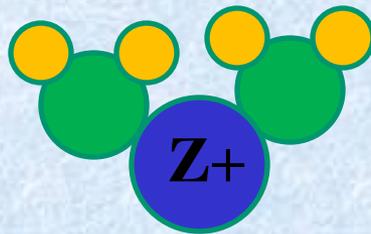
Попытка получения M@Pt частиц может иметь разные результаты (рис.). Цель – получение структуры 1 (рис.).

Последовательное осаждение ядра и Pt оболочки может привести к полезным эффектам: усиление адгезии частиц к носителю, повышение устойчивости границы раздела к окислению, существенное снижение загрузки Pt в сочетании с ростом удельной активности.

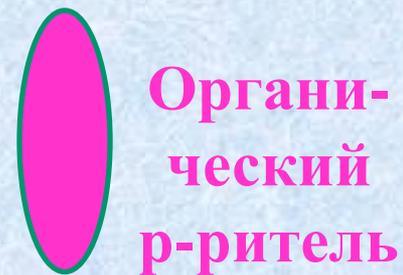
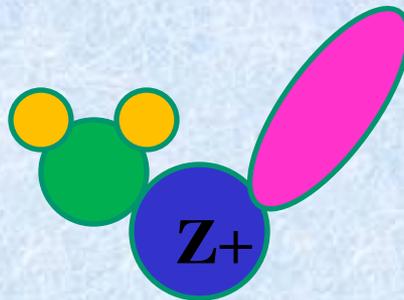
ПРОБЛЕМЫ:

1. Как синтезировать большинство наночастиц с core-shell структурой?
2. Как доказать, что большинство наночастиц в катализаторе обладают core-shell структурой?

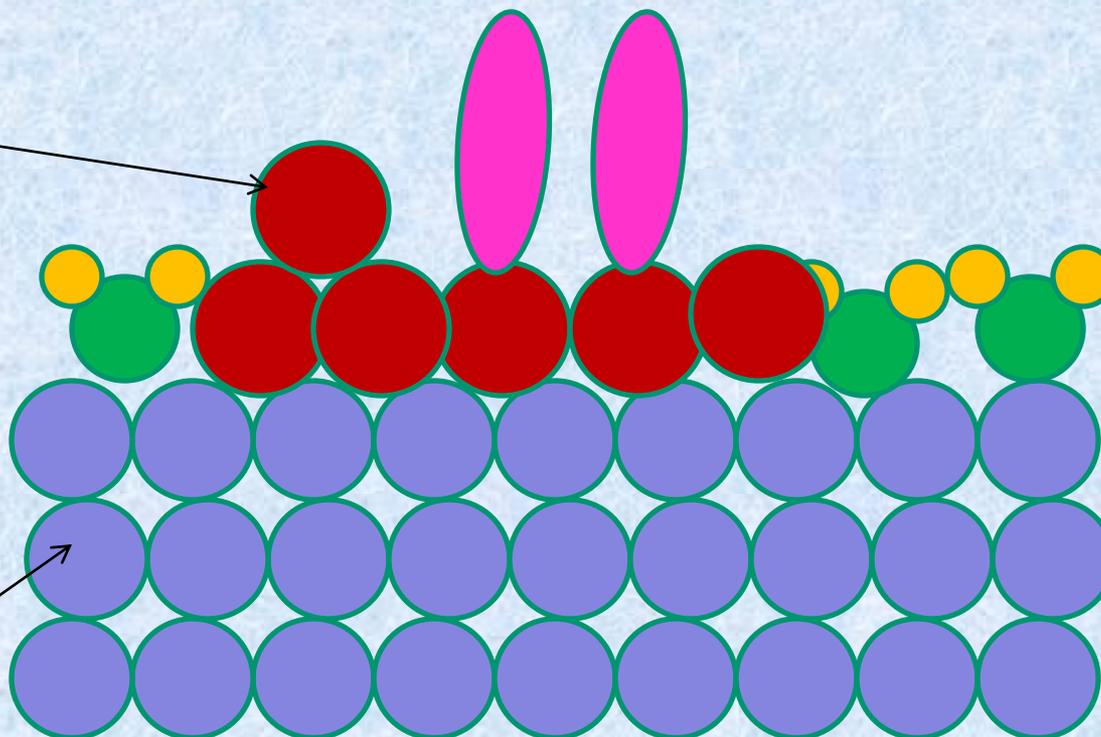
**Какова роль
органического
соразтворителя?**



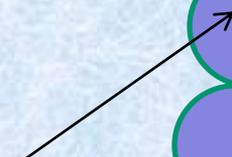
Рост двумерных зародышей

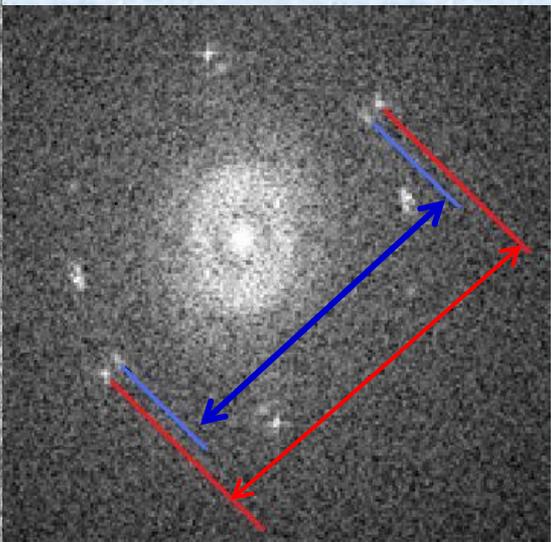
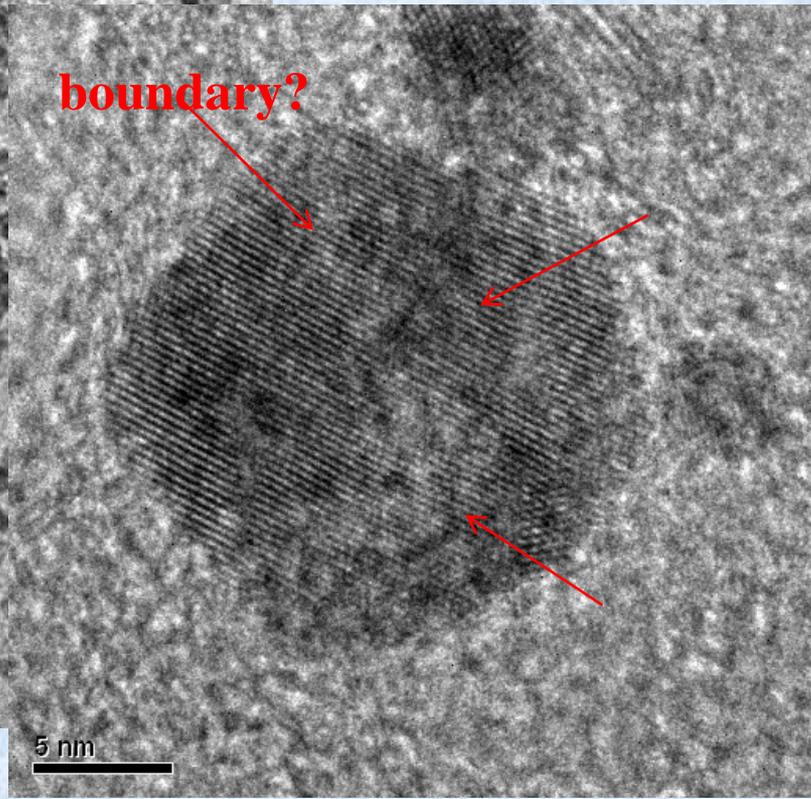
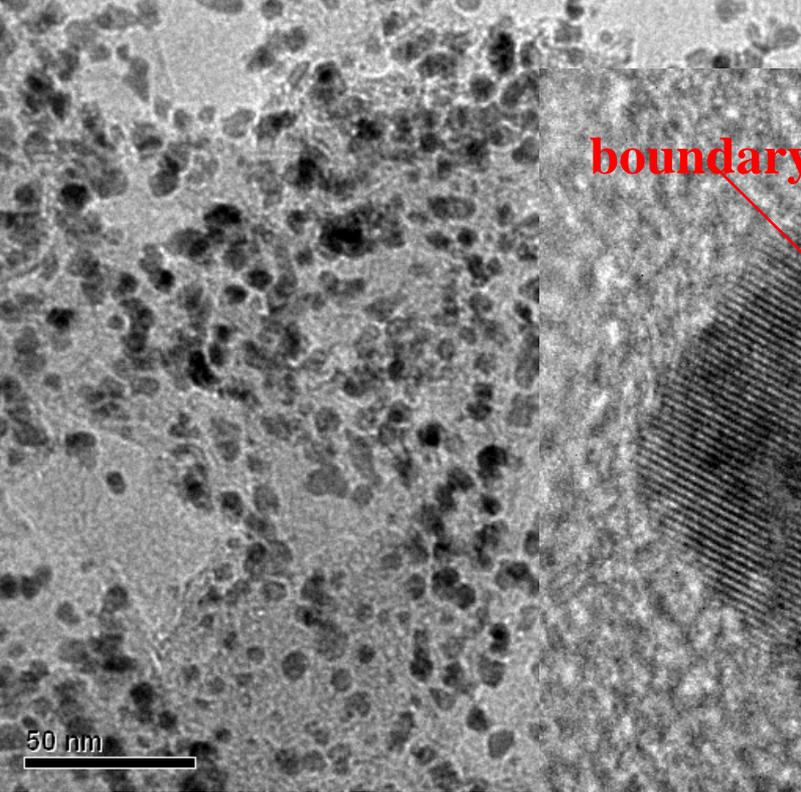


Pt



Металл
ядра

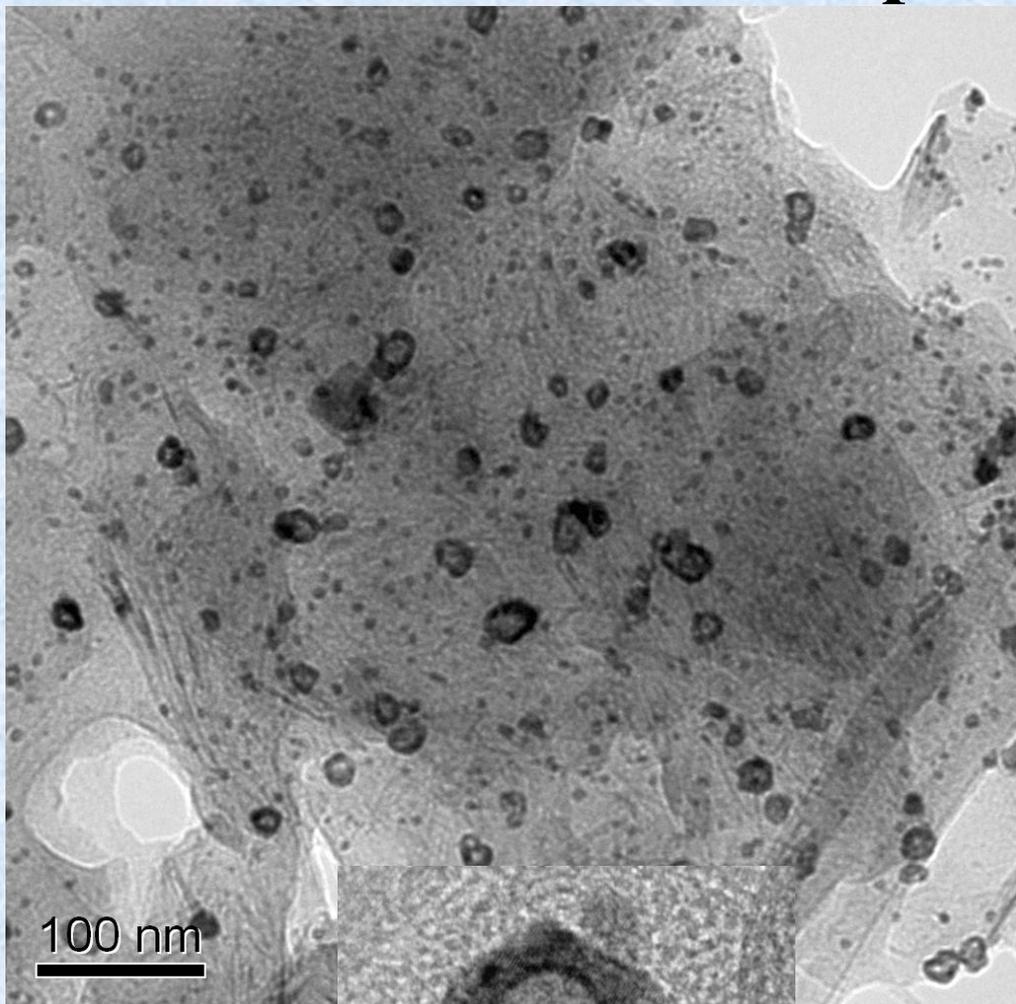




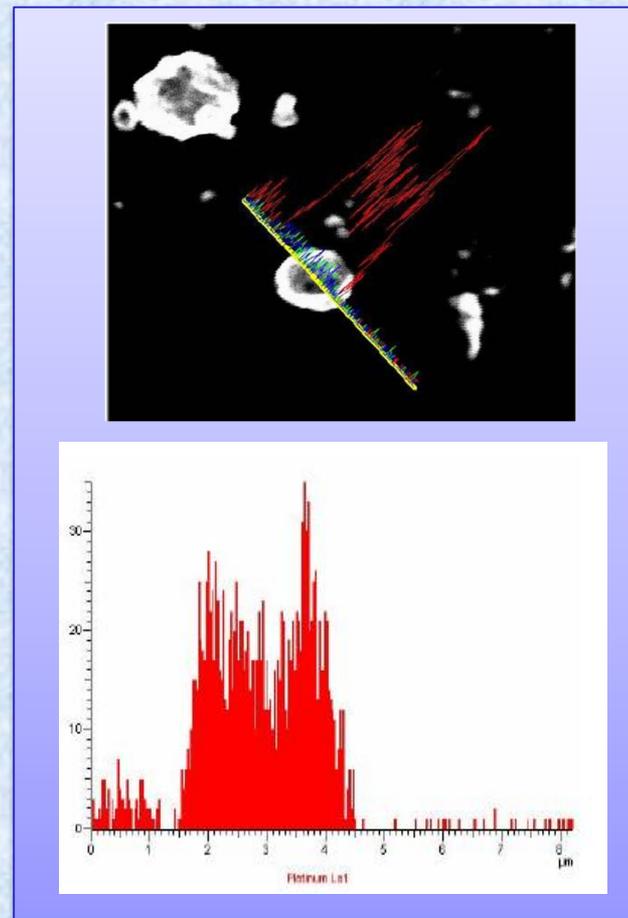
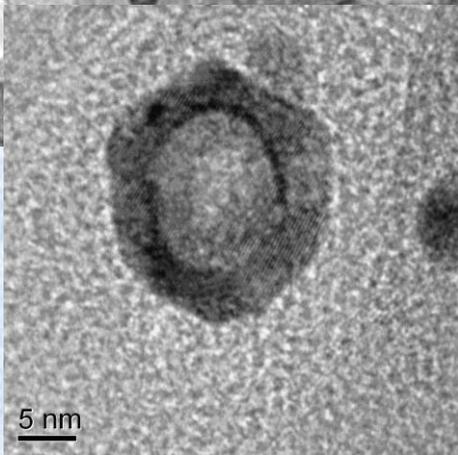
Две фазы в одной наночастице

**Фотографии высокоразрешающей ПЭМ
и электронограмма наночастицы
Cu@Pt/C электрокатализатора**

Cu@Pt/C после обработки в кислоте



Cu@Pt/C

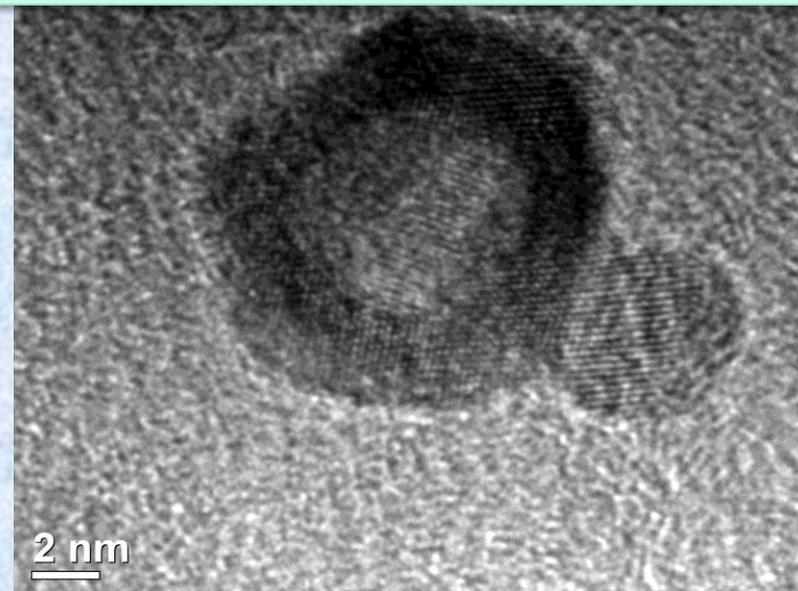
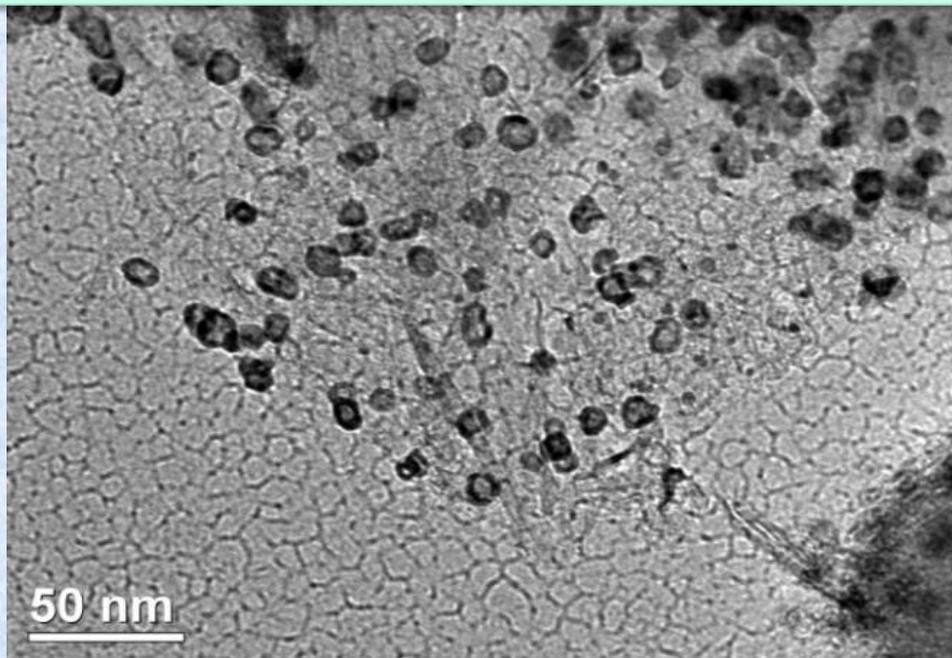


**Cu@Pt/C после обработки
в 1 М H₂SO₄ при 100°C в
течение 1 часа**

$\text{Cu}_2@\text{Pt}/\text{C}$

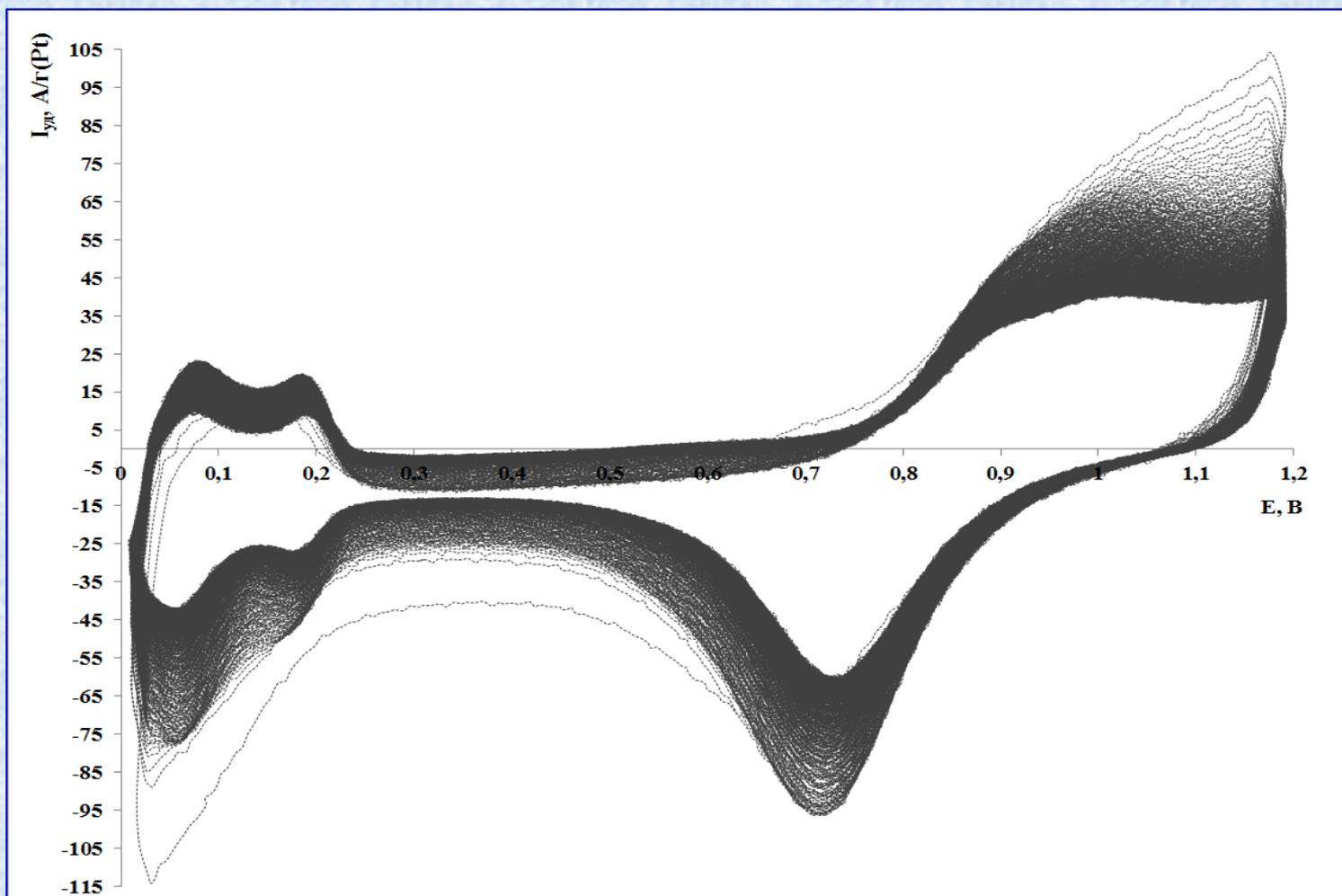
Альтернативная энергетика и экология, 2011, в.9, с. 111 - 115.

Т.А. Ластовина, В.Е. Гутерман, С.С. Манохин, Влияние постобработки на состав, микроструктуру и электрохимически активную площадь поверхности $(\text{CuPt}_{0,1})_2@\text{Pt}/\text{C}$ электрокатализаторов



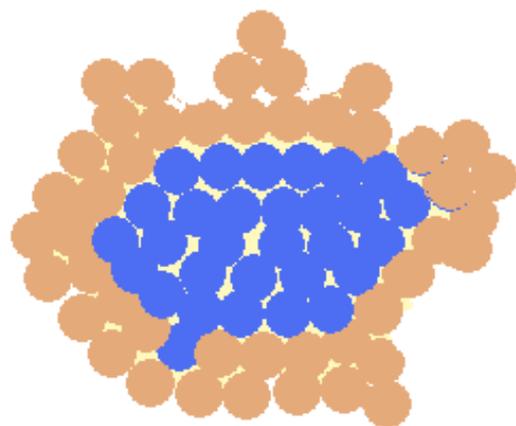
TEM microphotographs of $\text{Cu}_2@\text{Pt}_{1,1}/\text{C}$
after acid treatment

Деградация PtCu/C катализаторов

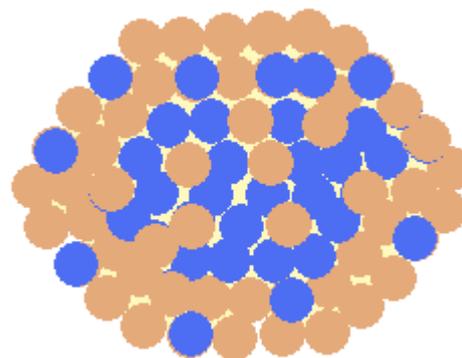
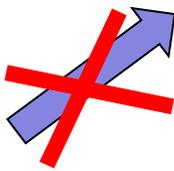


**Циклические вольтамперограммы Pt-Cu/C
электрокатализатора. 1000 циклов. 0,5 М Н₂SO₄. Ar.**

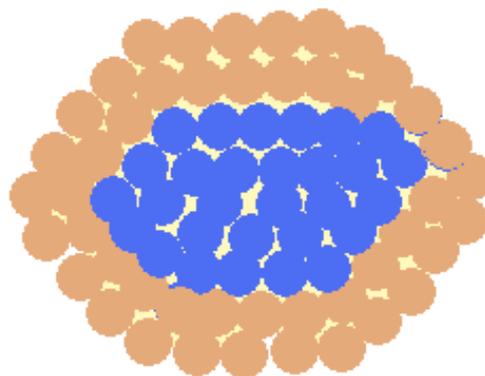
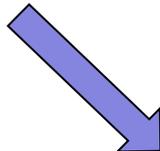
Термообработка?



t °C



Сплавление

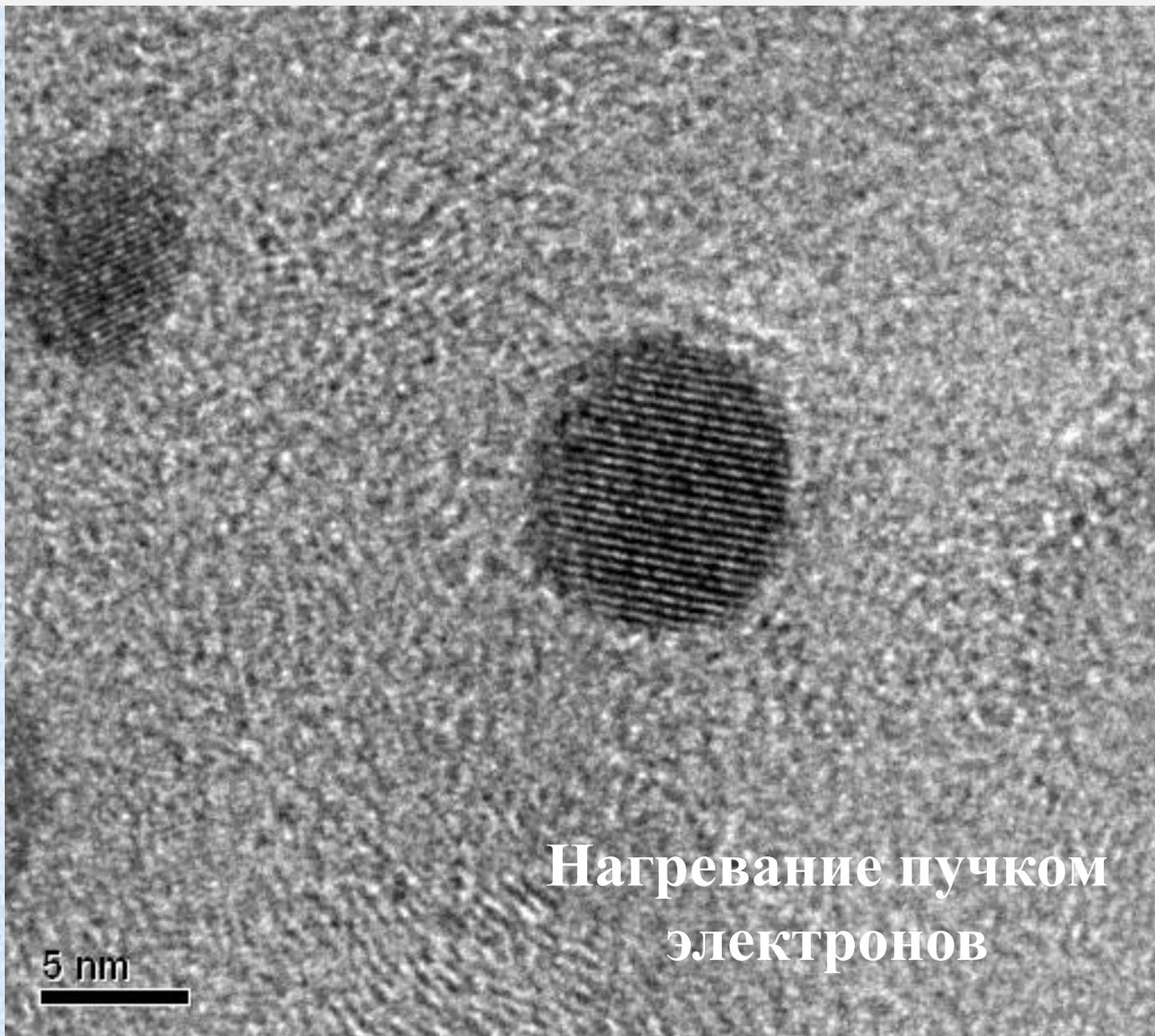


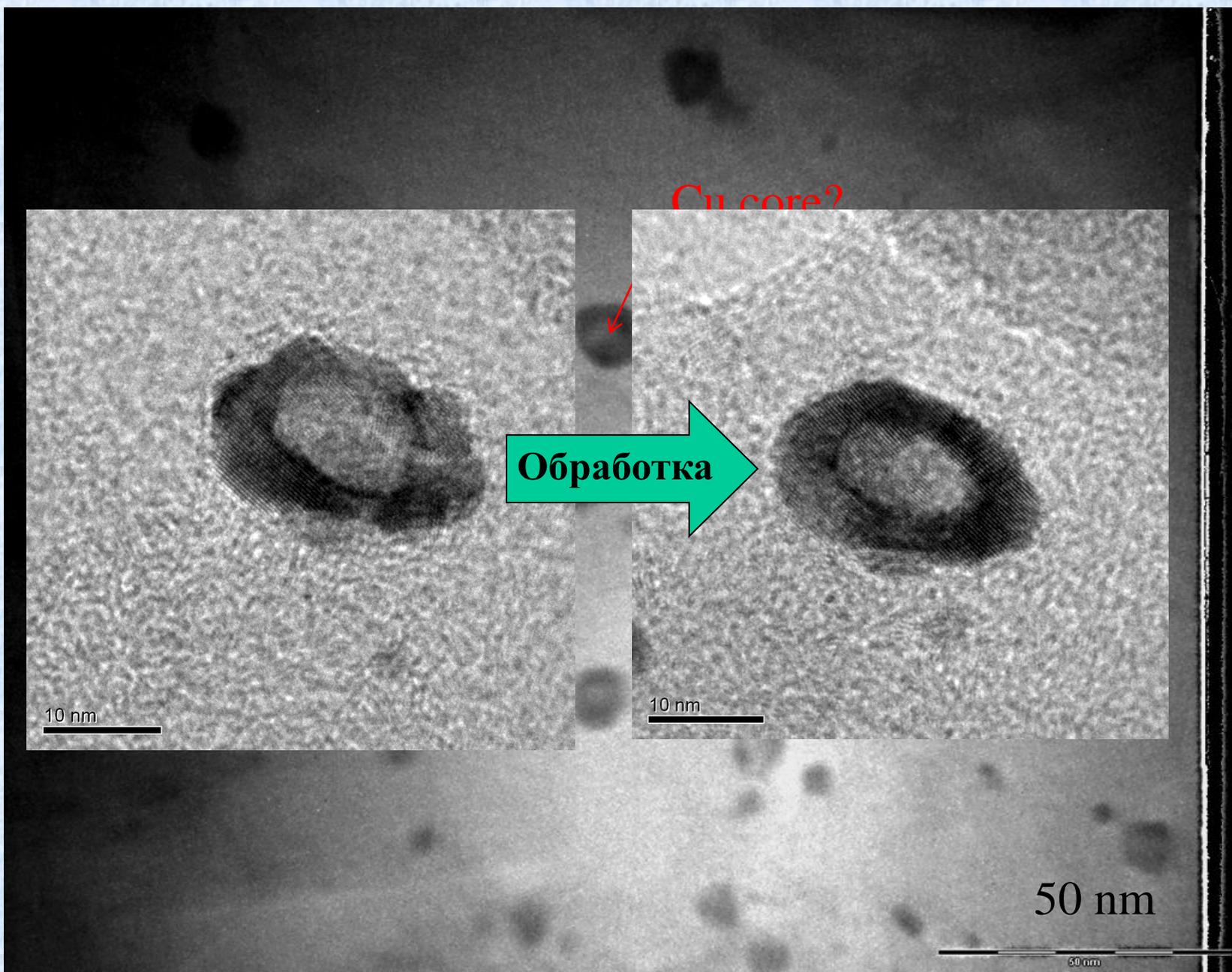
Оптимизация
оболочки



Необходимо найти оптимальные условия обработки в агрессивной среде (природа и концентрация кислоты, t , τ) и термообработки (t , τ).

Из жизни наночастиц





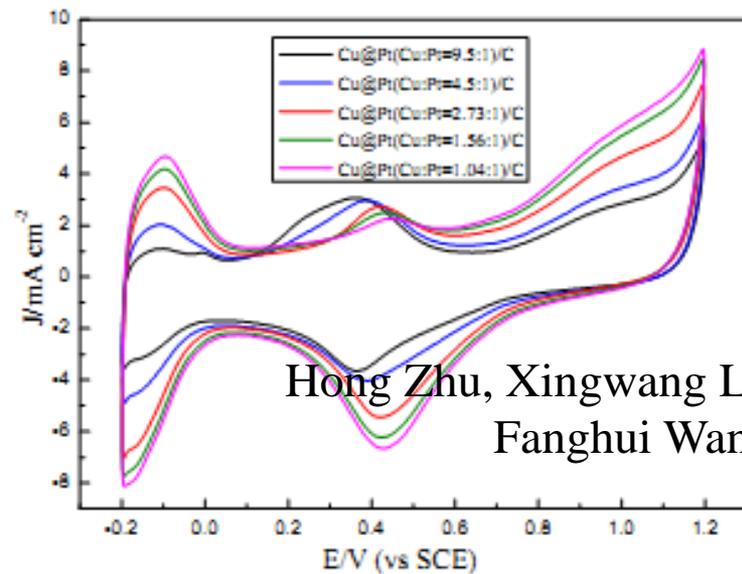
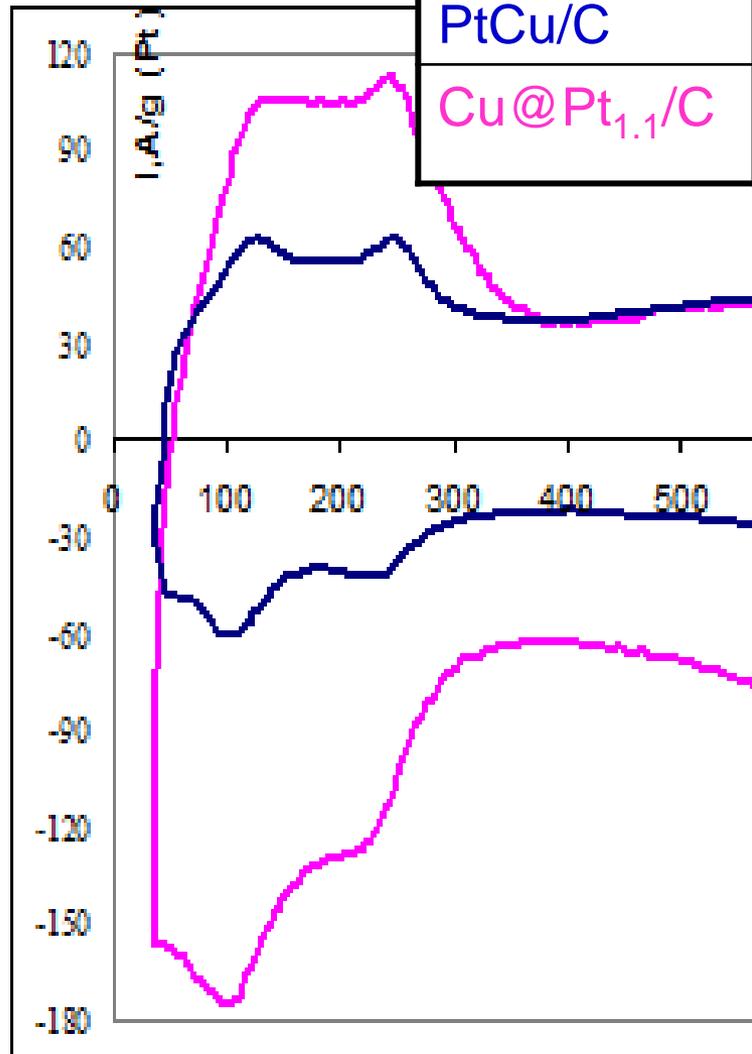
ПЭМ микрофотографии Cu@Pt/C электрокатализатора

Sample

ECSA, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
(PtCu)

PtCu/C

Cu@Pt_{1.1}/C

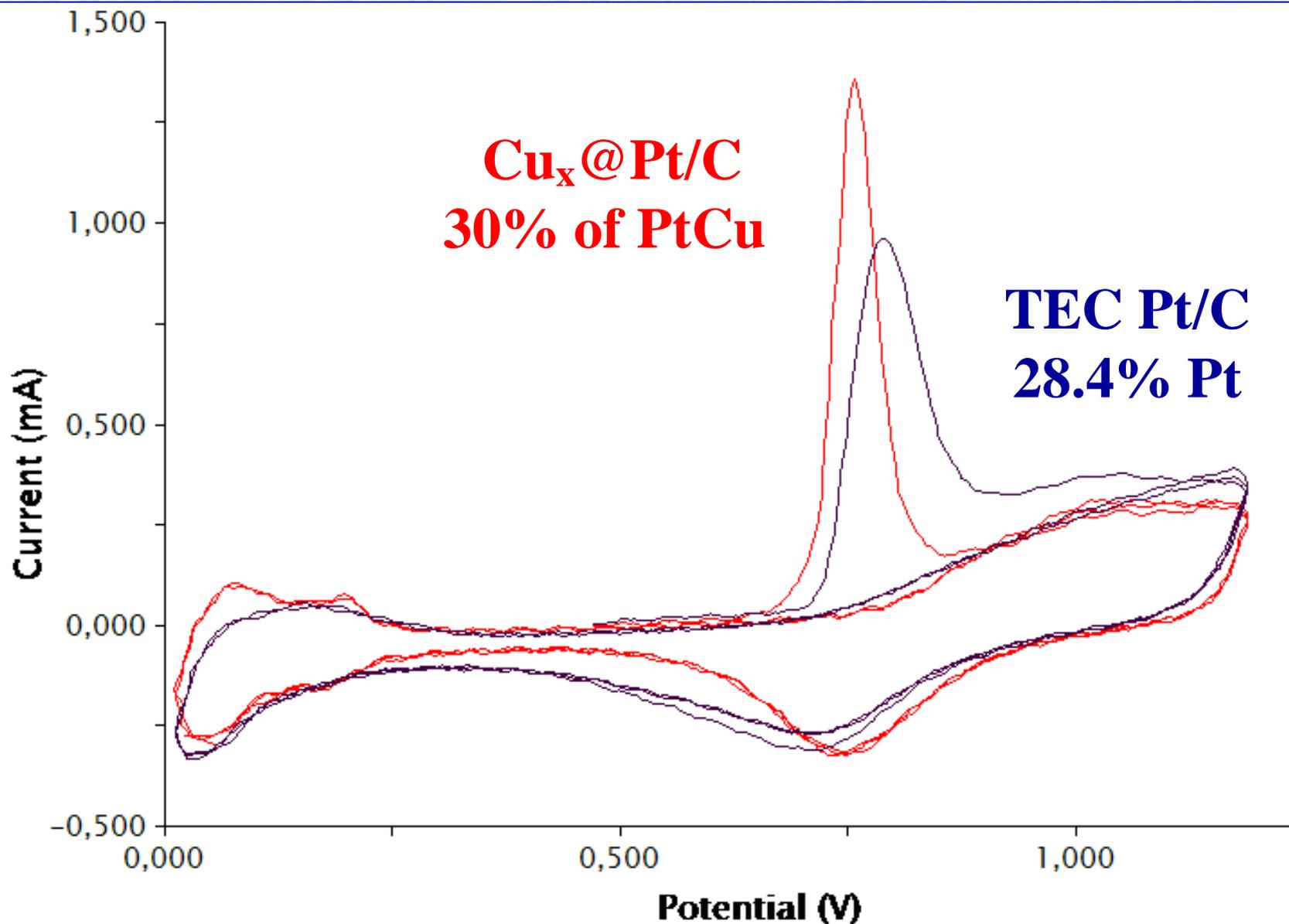


Hong Zhu, Xingwang Li,
Fanghui Wang

Fig. 5 – Cyclic voltammograms for different ratios of Cu to Pt in core-shell catalysts as measured in N_2 -purged $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at room temperature. Sweep rate: 100 mV s^{-1} .

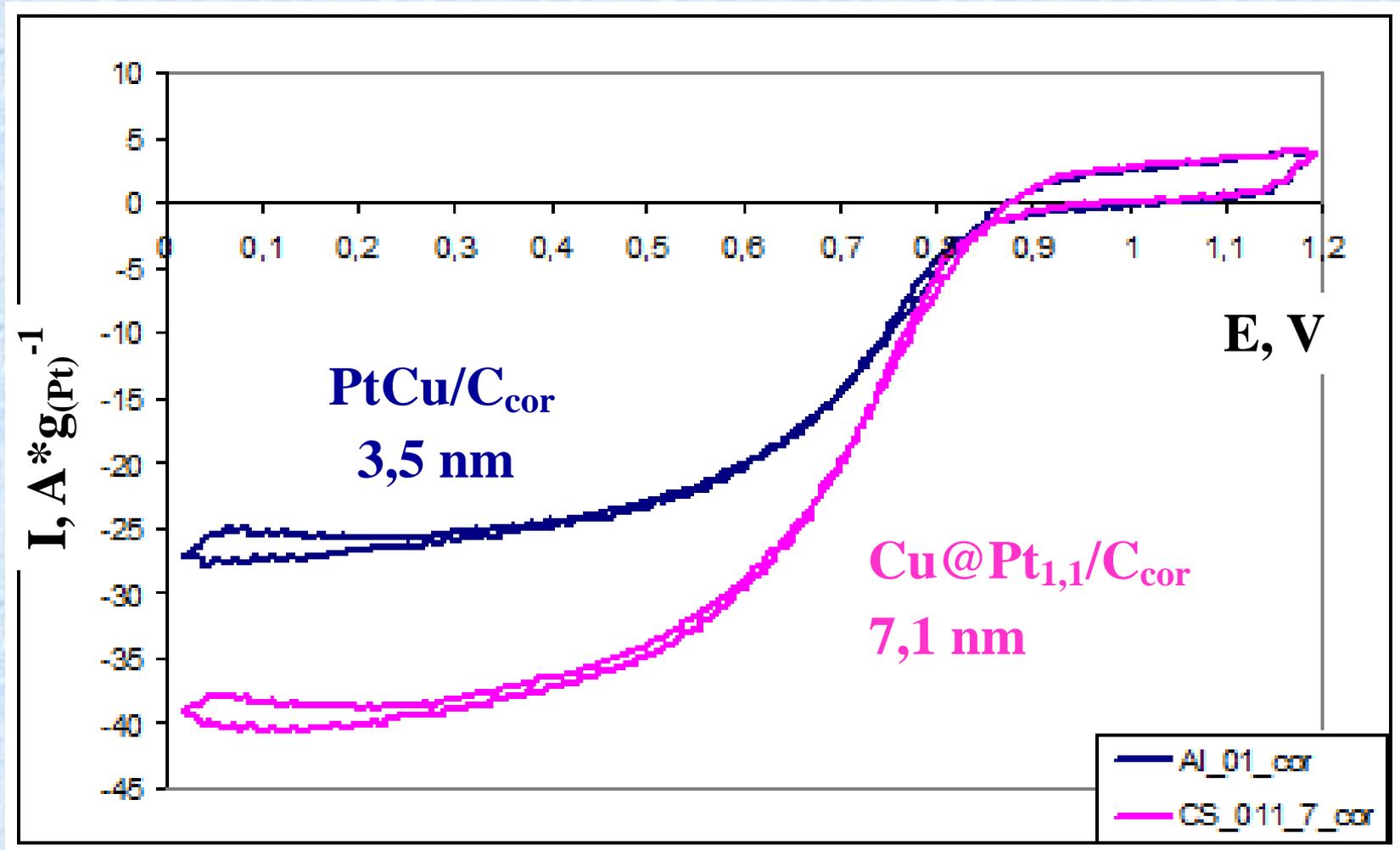
CS_010_1
CS_09_1

Инертная атмосфера(Ar), 1 М H_2SO_4 , скорость развертки потенциала $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Стационарный электрод. 5^й цикл.

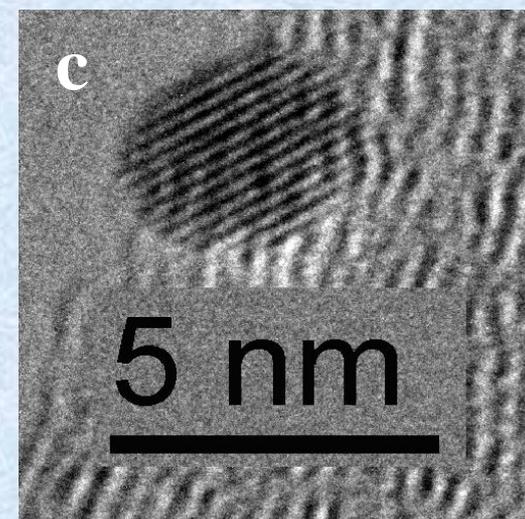
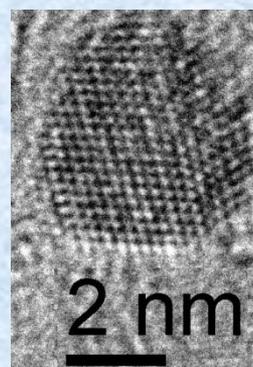
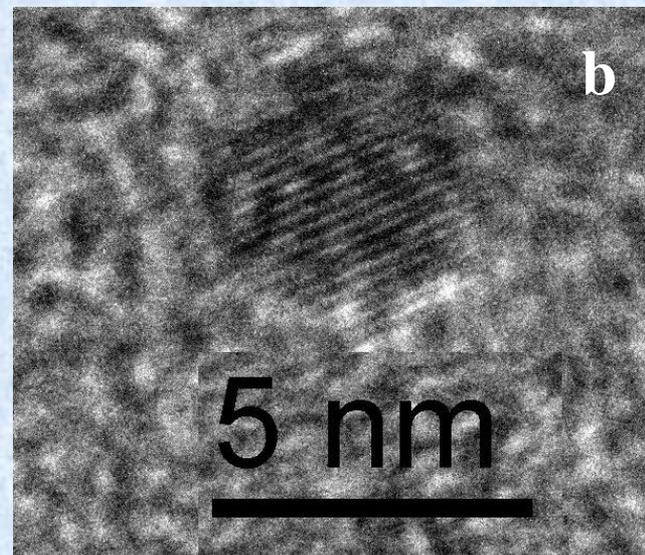
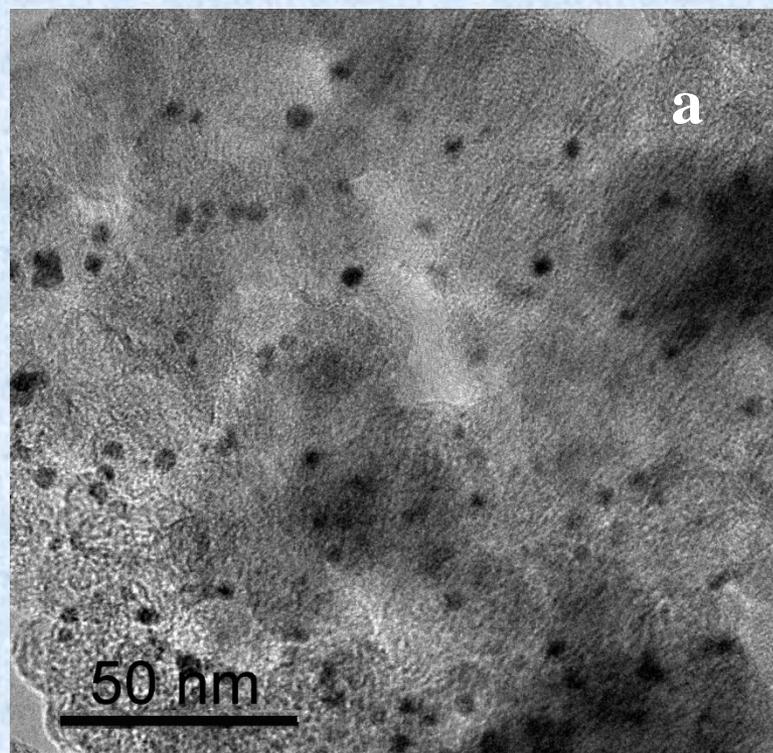


Электроокисление CO. Атмосфера Ar, 1 М H_2SO_4 , скор. развертки потенциала $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Неподвижный электрод.

Cyclic voltammetry of Pt-Cu/C catalysts

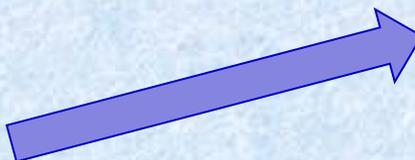


O_2 saturated 1 M H_2SO_4 . Potential scan rate $-20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,
electrode rotation speed -1500 min^{-1} . 5th cycle.



ПЭМ микрофотографии PtAg/C (a, b) и Ag@Pt/C (c) катализаторов

Не удастся «увидеть» ядро и оболочку

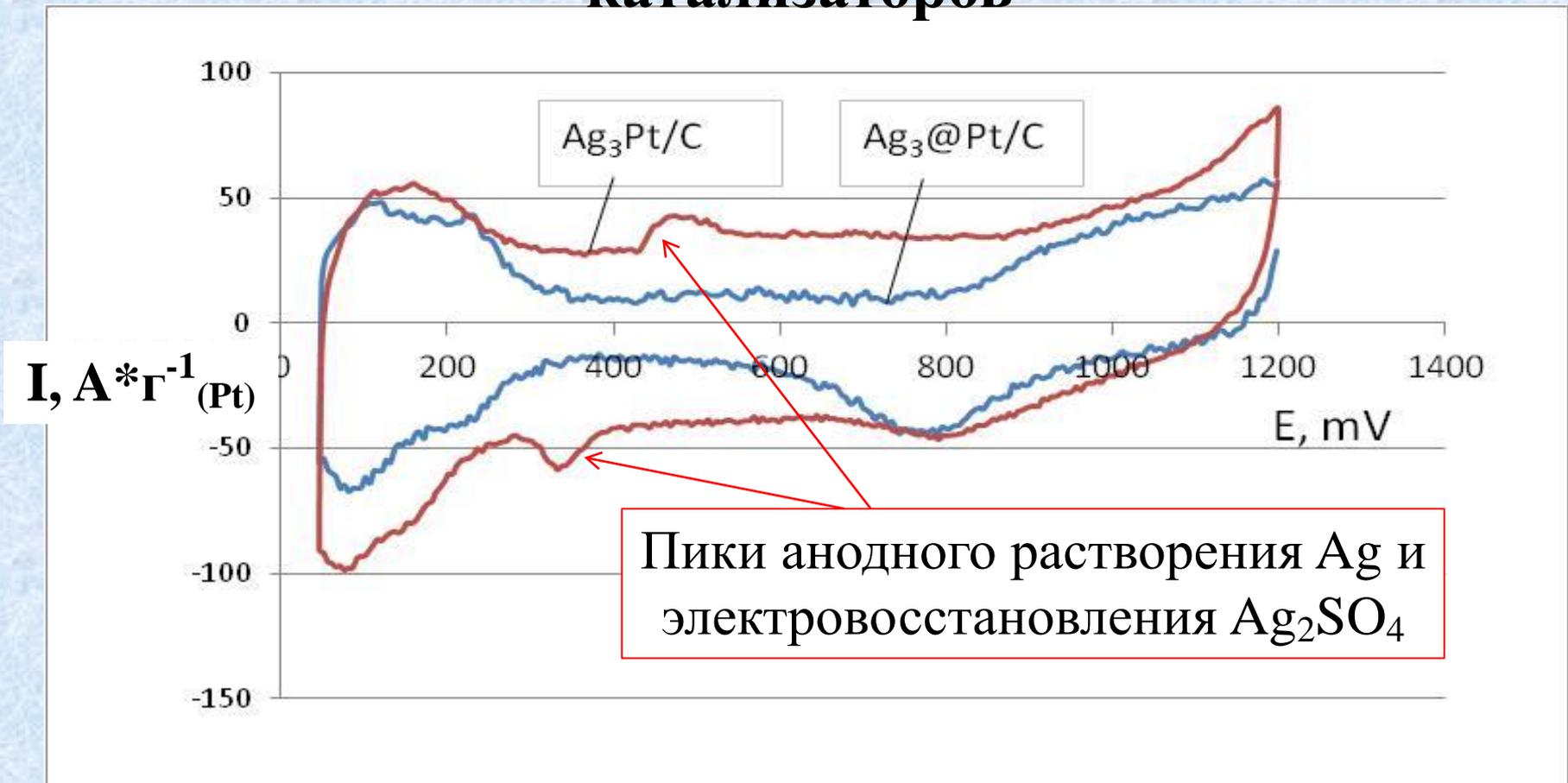


Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии Pt-Ag/C материалов до и после обработки в кислоте*

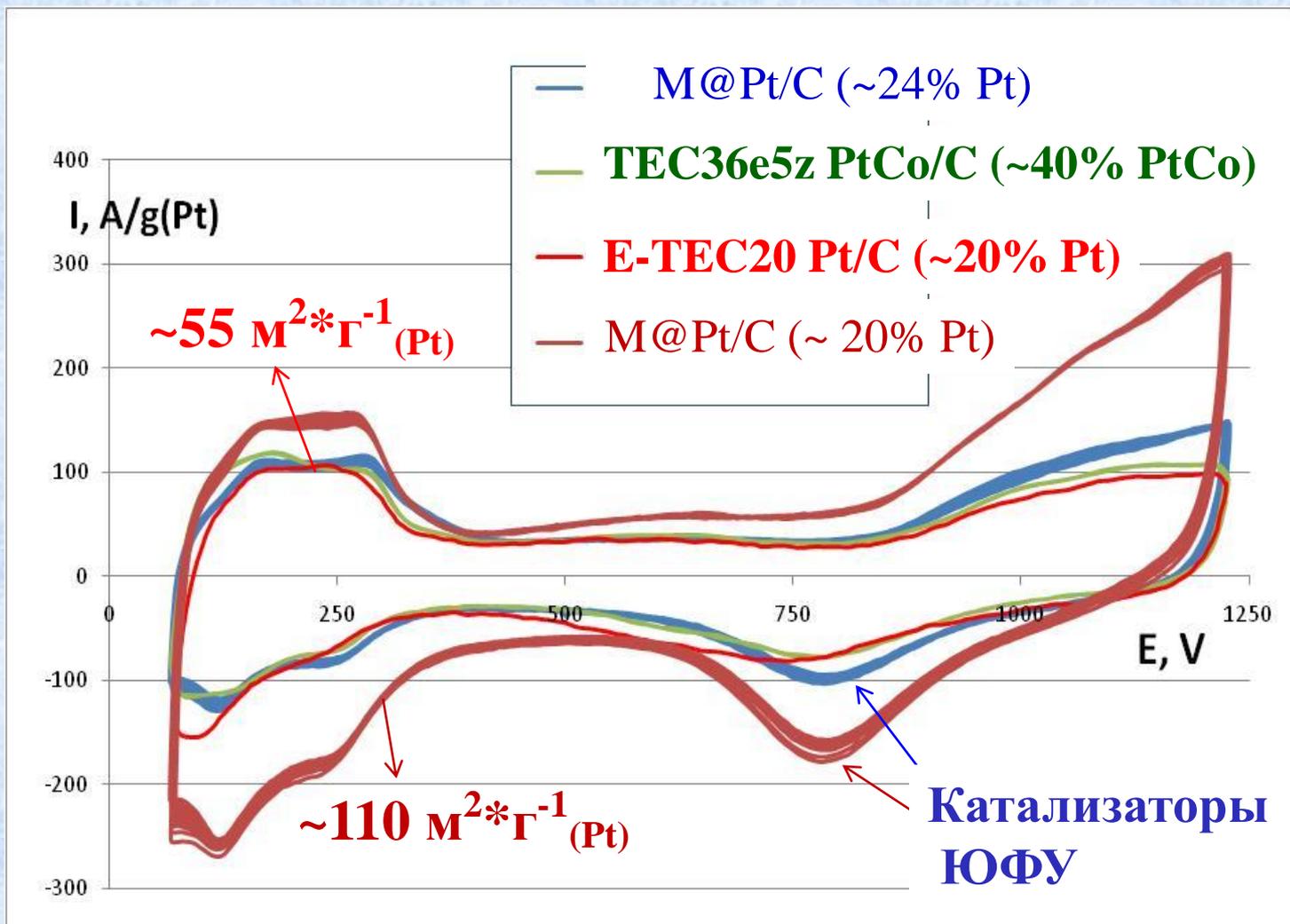
| Образец | Состав поверхности, данные XAS | Загрузка металлов, % масс. (гравиметрия) | Параметр ячейки, нм | Ср. диаметр НЧ, нм |
|--|--------------------------------|--|---------------------|--------------------|
| PtAg/C | $Pt_{1,2}Ag_1/C$ | 34,6 | 0,4025 | 3,8 |
| PtAg/C обраб. в 1M HClO ₄ (1 час, 90 °C) | $Pt_{1,4}Ag_1/C$ | 22,7 (-12%) | 0,4011 | 4,1 |
| $Ag_{0,9}@Pt_{1,1}/C$ | $Pt_{2,54}Ag_1/C$ | 21,4 | 0,4030 | 3,4 |
| $Ag_{0,9}@Pt_{1,1}/C$ обраб. в 1M HClO ₄ (1 час, 90 °C) | $Pt_{2,17}Ag_1/C$ | 15,8 (-6%) | 0,3986 | 3,4 |

*Исследование проведено А.Т. Козаковым, А.В. Никольским, К.А. Гуглевым, лаборатория "Физика поверхности и гетероструктур" НИИФ ЮФУ.

Циклические вольтамперограммы Pt-Ag/C катализаторов



Атмосфера Ar, 1 M H_2SO_4 , скор. развертки потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Неподвижный электрод. 5^й цикл.



Циклические вольтамперограммы двух наших M@Pt/C core-shell и двух коммерческих (Pt/C and PtCo/C) катализаторов. 1M H₂SO₄. Ar. 100 мВ*с⁻¹.



В работе представлены данные, полученные совместно с сотрудниками кафедры нанотехнологий фф и НИИФ ЮФУ, МИСИС и др.



Исследования были поддержаны ООО ИНКОРМЕТ, РФФИ (гранты 08-08-0869а, 10-03-00474а, 11-08-00499а), МОН РФ, внутренними грантами ЮФУ.

Благодарю за внимание !



Вопросы?