

УДК 544.65

Cu@Pt/C КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2016 А. А. Алексеенко, С. В. Беленов, В. А. Волочаев, И. Н. Новомлинский, В. Е. Гутерман

*Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru*

Поступила в редакцию 29.08.2016 г.

Аннотация. Комбинированным методом синтеза, который совмещает гальваническое замещение и химическое восстановление металлов, получены наноструктурные Cu@Pt_x/C катализаторы с низким содержанием платины ($x=0.8$), в состав которых входят наночастицы с архитектурой «оболочка — ядро». Катализаторы характеризуются высокими значениями электрохимически активной площади поверхности платины — 80—100 м²/г (Pt), более высокими активностью в реакции электровосстановления кислорода и стабильностью по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором HiSPEC3000.

Ключевые слова: электрокатализатор, электрокатализ, наночастицы платины, гальваническое замещение, оболочка-ядро, реакция электровосстановления кислорода, топливный элемент.

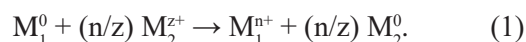
ВВЕДЕНИЕ

Получение электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ), обладающих заданными характеристиками, является актуальной задачей современной электрохимической энергетики [1, 2]. Поиск способов оптимизации имеющихся методов синтеза — одно из перспективных направлений в области получения и исследования таких катализаторов [2, 3]. При этом важно добиться снижения стоимости платиносодержащих катализаторов, например, за счет оптимизации их состава, повышения активности, увеличения стабильности, снижения стоимости производства.

Состав, размер, форма и тонкая структура (архитектура) наночастиц (НЧ) Pt и ее сплавов являются важнейшими параметрами, которые влияют на основные характеристики катализаторов [4—7]. Получение электрокатализаторов на основе систем, содержащих биметаллические НЧ со структурой «оболочка-ядро», в первую очередь, рассматривается как возможность снижения содержания дорогостоящей платины в конечном материале [3, 6]. В то же время установлены эффекты промотирующего влияния металла ядра на каталитическую активность платиновой оболочки в некоторых реакциях [3, 6, 8]. Как правило, подобное влияние достоверно зафиксировано при наличии платиновой оболочки малой толщины [6, 8].

Существуют различные способы получения электрокатализаторов на основе НЧ «оболочка — ядро» посредством химического восстановления прекурсоров. В работах [6, 9, 10] авторы применяли последовательное химическое восстановление платины (IV) на предварительно сформированных ядрах d-металла (Cu, Ni, Ag, Pd, Co). При использовании подобных методик, как правило, формируются биметаллические НЧ с толстой (многослойной) Pt-оболочкой [6, 9]. В таких НЧ трудно ожидать наличие промотирующего влияния ядра на каталитическую активность Pt-оболочки, а массовая доля драгоценного металла в катализаторе весьма велика. Кроме того, в ходе реализации химического восстановления трудно контролировать рост и управлять толщиной образующейся Pt-оболочки [6, 9, 10].

В ряде публикаций для получения НЧ со структурой «оболочка-ядро» авторы предлагают использовать метод гальванического замещения [11—17]. При контакте НЧ благородного металла M_1 ($M_1 = \text{Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Co}$) с ионами благородного металла (M_2^{z+}) происходит реакция [11—13, 16—18]:



Протекание реакции возможно при выполнении условия: $E_p(M_2^{z+}/M_2^0) \gg E_p(M_1^{n+}/M_1^0)$, где E_p — равновесные потенциалы соответствующих пар ион-металл [11, 18]. В ходе процессов гальванического

замещения атомы Pt частично замещают атомы M. При этом могут образовываться как 2D [12, 13, 17—19], так и 3D-структуры [5, 14, 17, 18], накопление которых приводит к формированию тонкой оболочки Pt (вплоть до монослоя) на поверхности d-металла. Полученные таким образом тонкослойные НЧ «оболочка — ядро» часто характеризуются высокой активностью [5, 13, 17], однако возможность их длительного функционирования в качестве электрокатализатора вызывает сомнения вследствие малой толщины, а, следовательно, низкой защитной способности оболочки по отношению к металлу ядра. В большинстве работ, авторы которых описывают метод гальванического замещения, замену атомов металла на атомы платины проводят в субмикронных слоях d-металлов, размер таких частиц велик [11, 15—19]. Кроме того, в большом числе исследований [14, 16, 18, 19] синтез проводят в органической среде со стабилизаторами и без углеродного носителя. Поэтому не вполне понятно, какие характеристики будут демонстрировать материалы с такими НЧ, осажденными на поверхности углеродного носителя.

Отметим также, что одним из возможных методов улучшения характеристик M@Pt/C катализаторов может быть их термическая постобработка [20—23]. При проведении такой обработки существенную роль, по-видимому, может играть выбранный температурный режим [21—23].

В целом, вопросы о способах получения Pt-M наночастиц с неоднородным распределением компонентов, пригодных для создания высокоактивных и относительно стабильных электрокатализаторов, об оптимальной толщине Pt-оболочки и способах управления её толщиной по-прежнему остаются актуальными.

В настоящей работе изучена возможность использования комбинированного метода синтеза, совмещающего гальваническое замещение (ГЗ) меди на платину и химическое восстановление (ХВ) Pt(IV) до Pt(0) для получения биметаллических наночастиц со структурой Cu-ядро — Pt-оболочка. При разработке методики синтеза мы исходили из предположения, что в ходе первой стадии (ГЗ) на поверхности медных ядер происходит формирование тонкой, возможно дефектной платиновой оболочки. Доосаждение рассчитанного количества платины на втором этапе (ХВ) должно приводить к залечиванию дефектов и формированию более плотной оболочки. Кроме того, как уже отмечалось в литературном обзоре, проведение термической постобработки синтезированного материала может привести к повышению кристалличности, снижению дефектности и, как следствие, к усилению защитной способности Pt-оболочки по отношению к ядру НЧ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначально путем восстановления CuSO_4 в углеродной (Vulcan XC-72) суспензии свежеприготовленным раствором NaBH_4 был получен наноструктурный Cu/C материал, далее обозначенный как A_1 . Массовая доля меди в образце, определенная методом термогравиметрии, составляла 12.5 %. Сформированные таким образом НЧ меди использовались далее в качестве ядер. Результаты рентгенографического исследования показали наличие фазы меди в сочетании с небольшим количеством оксида меди (I) (рис. 1). Проведенный по уравнению Шеррера расчет подтвердил наличие частиц (кристаллитов) меди со средним размером 10—11 нм.

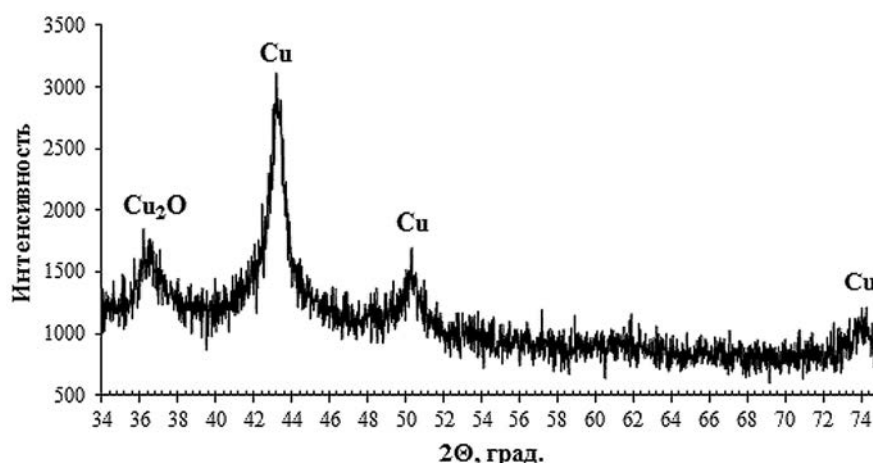
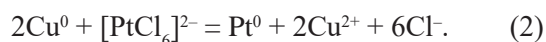
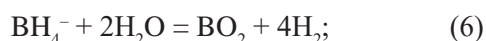
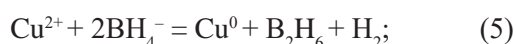
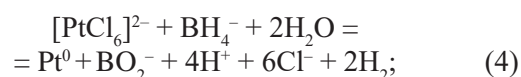
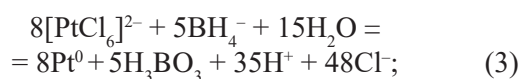


Рис. 1. Рентгенограмма синтезированного Cu/C материала A_1

На следующей стадии проводили гальваническое замещение части меди на платину, добавляя порцию $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ к суспензии Cu/C в растворе этиленгликоля:



Затем добавляли вторую порцию раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и избыток свежеприготовленного раствора NaBH_4 для довосстановления Pt(IV) и ионов Cu^{2+} , перешедших в раствор на предшествующей стадии синтеза в результате реакции (2). Известно, что при восстановлении Pt(IV) и Cu^{2+} боргидридом натрия могут протекать реакции (3), (4), (5) [24—26]. Параллельно могут протекать побочные реакции разложения боргидрида натрия, сопровождающиеся выделением водорода (реакции 6, 7) [25]:



Суспензию выдерживали при постоянном перемешивании, после чего $\text{Cu}@/\text{Pt}/\text{C}$ отделяли фильтрованием, многократно промывали бидистиллированной водой и высушивали над P_2O_5 в течение суток (образец А). Две порции полученного образца в течение часа подвергали постобработке в атмосфере аргона при температурах 250 и 350 °С (далее образцы поименованы, как A_{250} и A_{350}).

В качестве образца сравнения получали также $\text{Cu}@/\text{Pt}/\text{C}$ материал методом химического восстановления, как это описано в [9]. В этом случае синтез также проводили с использованием предварительно полученных медных ядер (Cu/C). В качестве восстановителя Pt(IV) до Pt^0 использовали боргидрид натрия. После добавления восстановителя суспензию при перемешивании выдерживали в течение 1 часа при комнатной температуре, фильтровали, промывали $\text{Cu}@/\text{Pt}/\text{C}$ бидистиллированной водой, после чего высушивали над P_2O_5 в течение суток (образец В).

Синтез образцов согласно вышеописанным методикам повторяли не менее трех раз, что позволило оценить воспроизводимость характеристик полученных $\text{Cu}@/\text{Pt}/\text{C}$ материалов.

Массовую долю металлов в электрокатализаторах определяли методом гравиметрии по массе несгоревшего при нагревании до 800 °С остатка, с учетом окисления меди до оксида меди II. Электрохимическое поведение полученных образцов сравнивали между собой, а также с поведением коммерческого Pt/C электрокатализатора HiSPEC3000 (Johnson Matthey, 20 % Pt).

Для определения соотношения металлов в образцах использовали метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на спектрометре Shimadzu EDX-800HS. Условия проведения анализа: напряжение на трубке — 50 кВ; ток — 15—25 мкА; диапазон химических элементов по периодической таблице Менделеева от Ti до U; время набора 100 сек. Обработка полученных рентгеновских флуоресцентных спектров проводилась с использованием программного обеспечения DXF-700E (Version 1.00 Rel.017) к спектрометру.

Съемку рентгенограмм проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с геометрией по Бреггу—Брентано (θ - θ), $\text{CuK}\alpha$ — излучение ($\lambda = 0.15405618$ нм). Измерения проводили при комнатной температуре. Образцы тщательно перемешивали и помещали в кювету глубиной 1.5 мм или на бесфоновую подложку. Съемку проводили в интервале углов 15—55 градусов с шагом 0.02 градуса и скоростью от 8 до 0.5 градусов в минуту, в зависимости от поставленной задачи. Средний размер кристаллитов металлической фазы определяли по уравнению Шеррера для более интенсивного пика (111), как это описано в [27]. Отметим, что к размерам кристаллитов, рассчитанным по полуширине пика $\langle 111 \rangle$ для $\text{Cu}@/\text{Pt}/\text{C}$ материалов, следует относиться с осторожностью, поскольку этот пик фактически может представлять собой наложение отражений двух фаз на основе меди и платины, составляющих ядро и оболочку наночастиц.

Фотографии просвечивающей электронной микроскопии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком, после чего наносили полученную суспензию на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, которую в течение 20 минут высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Электрохимические измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке при температуре 25 °С. Электролит — 0.1 М раствор HClO_4 , насыщенный аргоном. Потенциалы в работе при-

ведены относительно стандартного водородного электрода. Исследуемый катализатор наносили на торец ВДЭ в виде каталитических «чернил», как это описано в [27].

Перед началом электрохимических исследований проводили стандартизацию электрода, задавая 100 циклов развертки потенциала в диапазоне от -0.03 до 1.2 В со скоростью 200 мВ/с. Затем регистрировали 2 цикла вольтамперограмм на неподвижном электроде со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Расчет площади электрохимически активной поверхности платины (S_0) проводили для второй циклической вольтамперограммы (ЦВА) по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с учетом вклада токов заряжения двойного электрического слоя, как это описано в [27].

Для оценки активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) проводили измерение серии вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 0.020 до 1.2 В и скоростью развертки 20 мВ/с при скоростях вращения электрода $400, 900, 1600, 2500$ об/мин.

В качестве метода оценки стабильности электрокатализатора был выбран метод вольтамперометрического циклирования в трехэлектродной ячейке в диапазоне потенциалов 0.5 — 1.0 В со скоростью развертки 100 мВ/с. Циклирование проводили в 0.1 М растворе HClO_4 в атмосфере Ar при 25 °С в течение 5000 циклов, при этом после каждых 500 циклов регистрировали две циклические вольтамперограммы (скорость развертки потенциала 20 мВ/с, диапазон потенциалов — 0.03 до 1.2 В). По второй ЦВА проводили расчет площади поверхности (S) так, как это описано ранее. Стабильность оценивали по величине степени деградации ($D, \%$) путем расчета соотношения S_{5000}/S_0 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фактический состав полученных металлуглеродных материалов оказался близок к рассчитанному по загрузке прекурсоров: массовая доля металлов — 26 — 28 % масс. при содержании Pt — около 15 % масс. (табл. 1). Таким образом, состав металлической компоненты всех биметаллических материалов соответствует формуле $\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}$.

Таблица 1. Характеристики Cu@Pt/C материалов полученных комбинированным методом (А, А₂₅₀, А₃₅₀), химическим восстановлением (В) и коммерческого образца HiSPEC3000

| Образец | Состав, определенный методом РФА | Массовая доля металлической компоненты, % | | Средний размер кристаллитов, нм | S ₀ , м ² /г(Pt) | Степень деградации, D, % |
|------------------|----------------------------------|---|-------------|---------------------------------|--|--------------------------|
| | | Расчетная | Фактическая | | | |
| А | Pt _{0.8} Cu | 28.2 | 28 ± 0.8 | 2.7 ± 0.2 | 100 ± 10 | 34 |
| A ₂₅₀ | | | | 3.8 ± 0.3 | 89 ± 9 | 18 |
| A ₃₅₀ | | | | 4.5 ± 0.4 | 80 ± 8 | 33 |
| В | Pt _{0.8} Cu | 30.0 | 26 ± 0.8 | 2.3 ± 0.2 | 55 ± 5 | 20 |
| HiSPEC3000 | Pt | - | 20 | 2.2 ± 0.2 | 81 ± 8 | 33 |

Рентгеновские дифрактограммы полученных материалов имеют вид, характерный для платиновых и платинометаллических катализаторов на углеродном носителе [9, 12, 15]. Широкие пики на рентгенограммах Cu@Pt/C образцов подтверждают наличие наноразмерных платиносодержащих частиц (рис. 2). Сужение пиков на рентгенограммах образцов А₂₅₀ и А₃₅₀, подвергнутых термической обработке, обусловлено увеличением среднего размера кристаллитов от 2.7 до 4.5 нм (рис. 2, кри-

сты 2, 3; табл. 1). Смещение характерного для платины отражения (111) в сторону больших значений 2θ (в диапазон углов отражения 40 — 41 град.) в биметаллических катализаторах связано с влиянием атомов (фазы) меди. Подобные эффекты наблюдаются как в случае образования твердых растворов [12], так и при формировании НЧ с архитектурой Cu-ядро — Pt-оболочка [9, 10]. Асимметрия пиков в сравнении с отражениями Pt/C может быть обусловлена неоднородностью распре-

деления фаз меди и платины в НЧ. Появление на рентгенограммах термически обработанных образцов A_{250} и A_{350} небольших пиков в области 36.2 градуса говорит о наличии в них фазы оксида меди (I) (рис. 2, кривые 2, 4). По-видимому, небольшое количество аморфизированного оксида меди (I) изначально содержалось в образце А, а его термообработка привела к окристаллизации Cu_2O . Несмотря на то, что термообработка проводилась в инертной атмосфере, некоторое количество кислорода, содержавшегося в порах носителя, могло окислить не защищенную сплошной оболочкой платины медь.

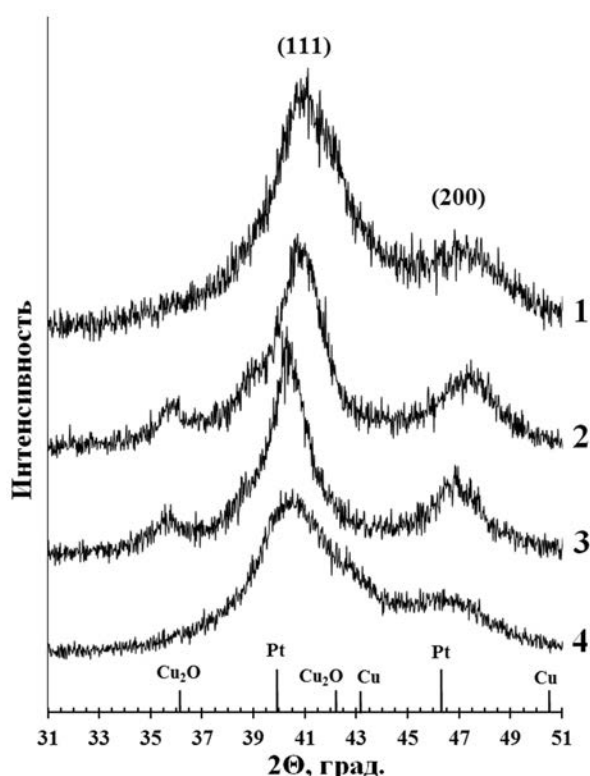


Рис. 2. Рентгенограммы образцов:

1 — А; 2 — A_{250} ; 3 — A_{350} ; 4 — В

Изучение катализаторов А и В методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) свидетельствует о наличии в их составе НЧ, существенно различающихся по размеру и, возможно, по архитектуре. Исходные ядра меди в Cu/C материале представляют собой крупные НЧ или их сростки (рис. 3 а—в). Неудивительно, что на микрофотографиях образца А также присутствуют крупные НЧ или агрегаты частиц размером 10—12 нм (рис. 3 з—е). Мы полагаем, такие частицы образовались в результате платинирования ранее полученных медных ядер в процессе синтеза.

Расчет межплоскостных расстояний, проведенный по результатам ПЭМ для исходного Cu/C материала (рис. 3 б—в) указал на наличие двух фаз — Cu и Cu_2O . При этом оксид меди (I) окружает некоторые НЧ меди. Неясно, образуется ли оксид меди (I) непосредственно в процессе синтеза или же после него — в процессе фильтрования, промывки, сушки и хранения образцов Cu/C . По-видимому, при последующем формировании платиновой оболочки значительная часть оксида меди (I) растворяется в кислой среде, а затем часть растворенной меди переосаждается (восстанавливается до Cu^0) вместе с платиной. Судя по размеру частиц $Cu@Pt$, образованных в ходе гальванического замещения, процесс осаждения платины сопровождается разрушением части крупных агрегатов НЧ меди, как это ранее наблюдалось в [11]. Этот факт может объяснить меньший размер частиц после формирования Pt -оболочки (рис. 3 з—е), по сравнению с размером исходных Cu/C ядер (рис. 3 а—в). Значительно больший размер НЧ исследуемых образцов по результатам ПЭМ по сравнению с размером кристаллитов по результатам РФА (табл. 1) может быть связан, как со сложной архитектурой НЧ, так и с наличием переходного аморфизированного слоя на границе раздела фаз. Кроме того, отдельные биметаллические НЧ могут состоять из нескольких кристаллитов.

На микрофотографиях фрагментов поверхности образца В, полученного методом химического осаждения платины, также видны крупные НЧ или агрегаты частиц размером 10—12 нм. Некоторые НЧ размером более 10 нм обладают выраженной структурой оболочка-ядро (рис. 3 ж—и). Отметим, что наличие контраста между оболочкой и ядром на фотографиях ПЭМ не является обязательным условием для подтверждения подобной архитектуры. Контраст, как правило, характерен для крупных частиц с толстой оболочкой [9, 15, 18]. Значительная доля таких $Cu@Pt$ наночастиц обнаружена и в образце В. На фотографиях ПЭМ фрагментов поверхности образца А (рис. 3 з—е) видны НЧ, для которых не наблюдается контраст между оболочкой и ядром, что не исключает возможность существования в них относительно тонкой платиновой оболочки [12].

На микрофотографиях образцов А и В видны также наночастицы размером 2—3 нм (рис. 3 з—е, ж—и), которые могут представлять собой как структуры «оболочка — ядро», так и однофазные частицы. Последние могли образоваться за счет осаждения платины (соосаждения платины и меди)

непосредственно на углероде как на стадии гальванического замещения (по электрохимическому механизму) (для образца А), так и на стадии химического довосстановления (для образцов А и В).

Таким образом, нельзя исключать возможность наличия в катализаторах А и В наночастиц малого размера, состоящих из платины или твердого раствора меди в платине.

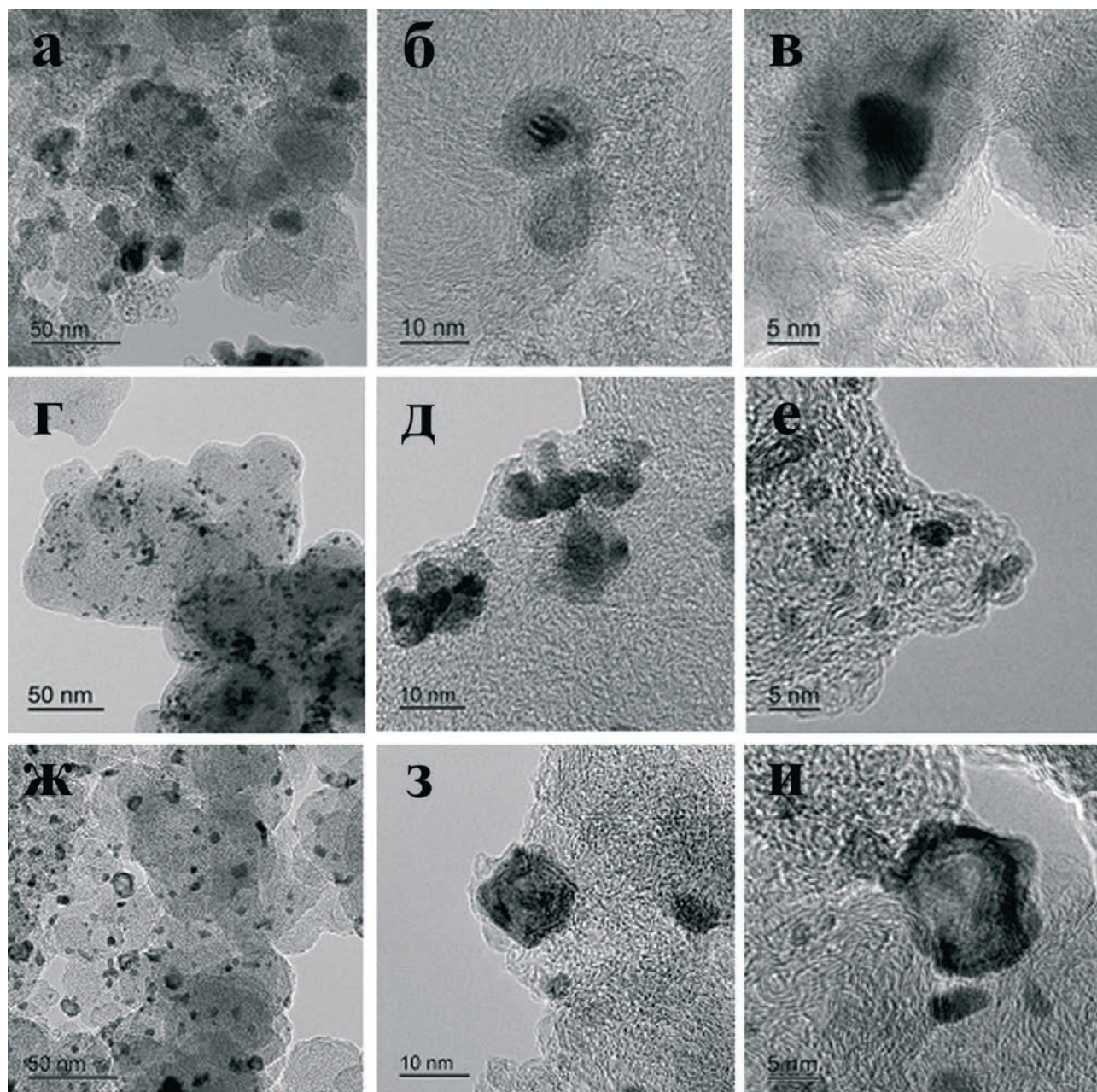


Рис. 3. Фотографии микроструктуры Cu/C и Cu@Pt/C материалов:

а—в — образец Cu/C А₁ (ядра); *г—е* — образец Cu@Pt/C А (комбинированный метод синтеза); *ж—и* — образец Cu@Pt/C В (метод химического восстановления)

Высокое содержание меди в полученных образцах А и В подтверждается результатами рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1). В то же время, в ходе стандартизации Cu@Pt/C образцов на анодных ветвях ЦВА не зафиксированы пики растворения меди (рис. 4 б, в). Это свидетельствует

об отсутствии непосредственного контакта электролита с НЧ меди или медными ядрами, плохо защищенными платиновой оболочкой.

Образец А характеризуется более высокими значениями токов в водородной области ЦВА в сравнении с образцом В (рис. 5).

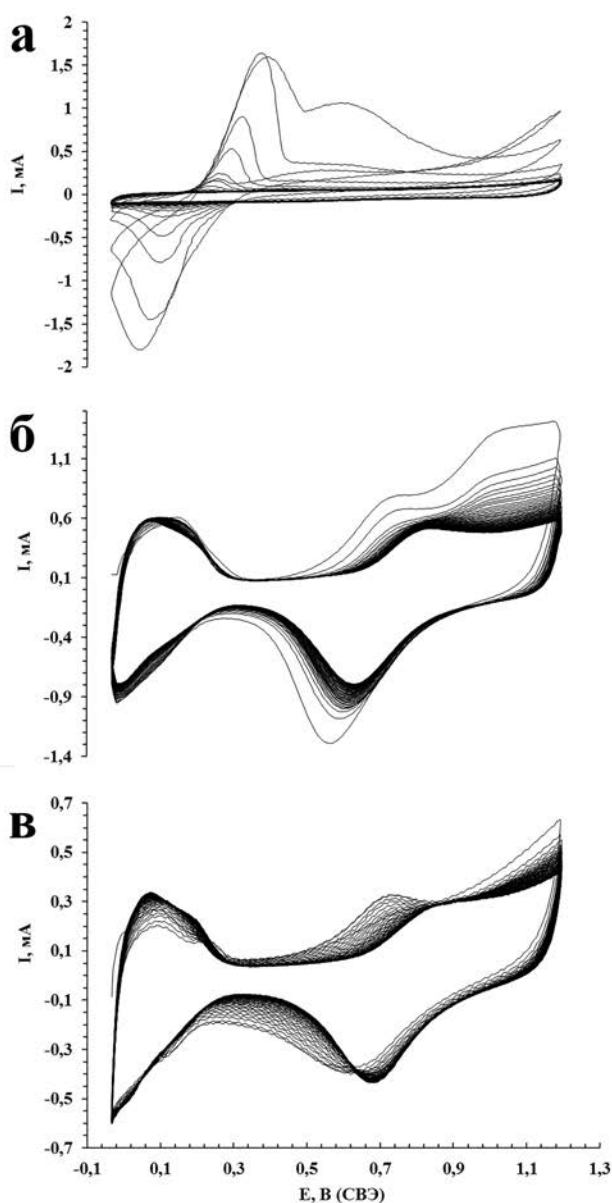


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы на стадии предподготовки:

a — образец Cu/C — A_1 (исходные ядра), *б* — образец Cu@Pt/C — А (комбинированный метод синтеза), *в* — образец Cu@Pt/C — В (метод химического восстановления). Скорость развертки потенциала 200 мВ/с, 100 циклов. Электролит — 0.1 М раствор HClO_4 насыщенный Ag при атмосферном давлении

Несмотря на сравнительно большой размер НЧ (табл. 1), величины S_0 этих катализаторов составили, соответственно, 100 и 55 $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$. Отметим, что столь высокие значения S_0 для материалов с такими значениями среднего размера НЧ, свидетельствуют в пользу присутствия значительной доли частиц со структурой оболочка-ядро в этих катализаторах, поскольку именно для материалов с такой архитек-

турой НЧ величина S определяется не столько их размером, сколько толщиной оболочки.

Для образцов A_{250} и A_{350} , прошедших термическую обработку, характерно снижение S_0 в сравнении с исходным материалом А со 100 до 89 и 80 $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$, соответственно, (табл. 1). Это может быть связано с увеличением среднего размера кристаллитов (рис. 5; табл. 1) вследствие коалесценции наиболее мелких из них друг с другом или с большими наночастицами. Кроме того, формирование оксида меди (рис. 2, кривые 2, 3) может приводить к снижению величины S . Сравнение ЦВА образцов А, A_{250} и A_{350} (рис. 5) показывает, что уменьшение S_0 термообработанных образцов приводит не к снижению токов в водородной области ЦВА, а к увеличению токов в двойнослойной области. Это может быть связано с изменением состава функциональных групп и развитием поверхности углеродного носителя [21]. Тем не менее, даже после термической обработки, значения S_0 образцов серии А остаются достаточно высокими — примерно, такими же, как у коммерческого катализатора HiSPEC3000, и значительно превышают S_0 образца В.

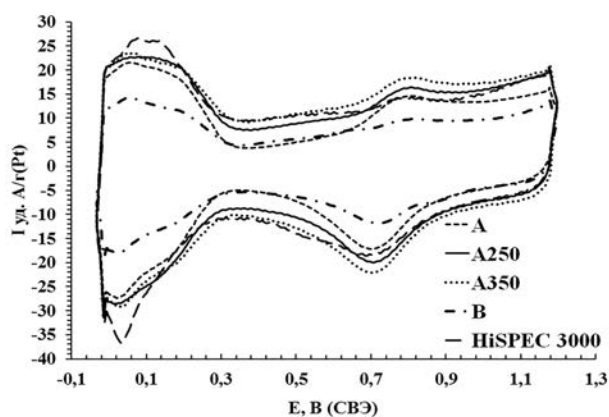


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы стандартизированных образцов электрокатализаторов при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит — 0.1 М раствор HClO_4 насыщенный Ag при атмосферном давлении

Температурная постобработка приводит к повышению масс-активности Cu@Pt/C электрокатализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК): для образцов A_{250} и A_{350} РВК начинается при более высоких потенциалах (рис. 6), а значения токов в диффузионно-кинетической области поляризационной кривой (потенциалы 0.7—0.9 В) превышают таковые для катализаторов А, HiSPEC3000 и В (рис. 6).

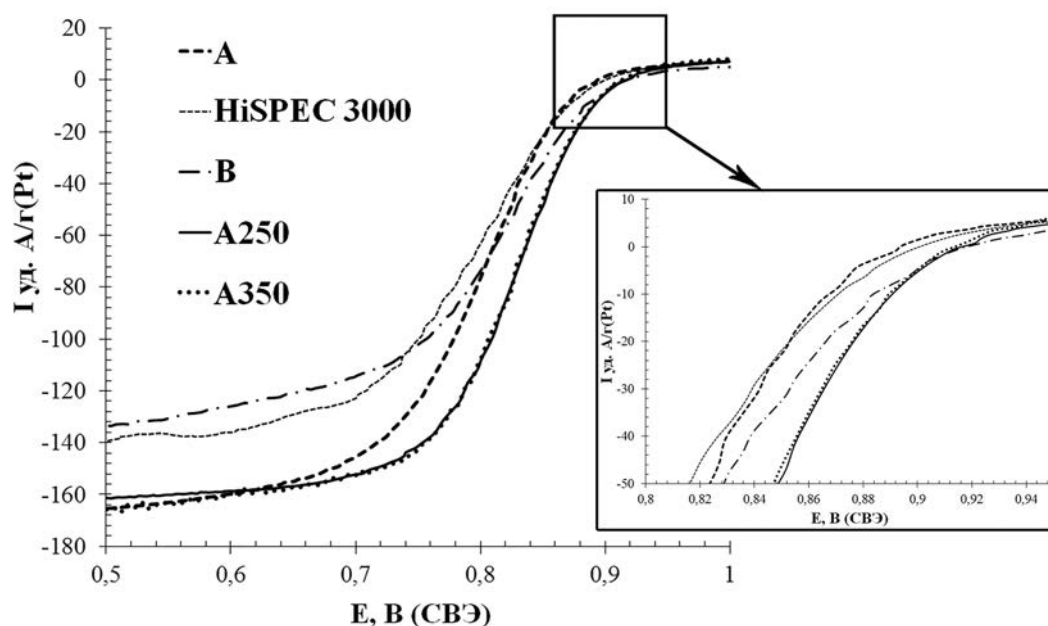


Рис. 6. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для различных Cu@Pt/C катализаторов и коммерческого Pt/C катализатора HiSPEC. Токи нормированы на массу платины. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 1600 об/мин. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 насыщенный O_2 при атмосферном давлении

По результатам проведенного стресс-теста полученные нами Cu@Pt/C электрокатализаторы показали высокую стабильность, не уступающую (А, А₃₅₀) или превосходящую (В, А₂₅₀) таковую у коммерческого катализатора HiSPEC3000

(табл. 1). Наряду с величиной степени деградации активной поверхности катализатора после завершения стресс-теста (табл. 1), важное значение имеют абсолютные значения S , а также характер их изменения на протяжении 5000 циклов (рис. 7).

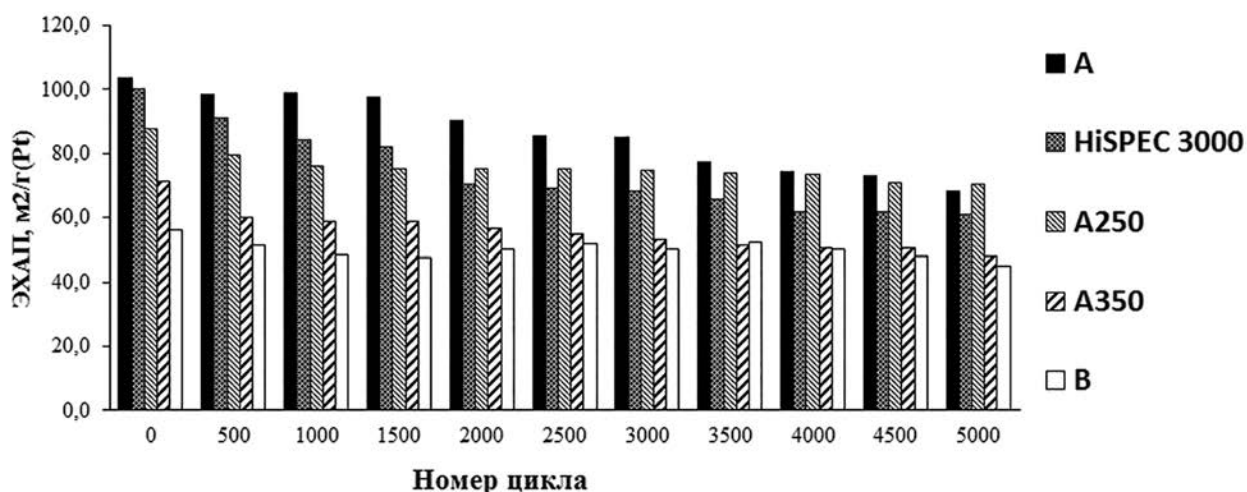


Рис. 7. Изменение электрохимически активной площади поверхности катализаторов в процессе ускоренного стресс-теста на стабильность. Электролит 0.1 М HClO_4 насыщенный Ar при атмосферном давлении, скорость развертки 20 мВ/с

Наиболее высокие значения S в процессе тестирования сохранял образец А, полученный комбинированным методом (гальваническое замеще-

ние + химическое восстановление) (рис. 7). Известно, что стабильность Pt/C электрокатализаторов при прочих равных условиях тем больше, чем выше

средний размер НЧ, массовая доля Pt в катализаторе и чем ниже S_0 [9, 29]. Среди исследованных материалов наиболее стабильными оказались образец В, характеризуемый наименьшим значением S_0 и неожиданно, образец A_{250} , сохраняющий довольно высокие абсолютные значения S в процессе тестирования (рис. 7). Аналогичный эффект улучшения поведения электрокатализатора после термообработки, по-видимому, связанный с упорядочением структуры оболочка-ядро у $Co@Pt$ наночастиц наблюдали в работах [20, 21, 23]. Дальнейшее повышение температуры постобработки $Cu@Pt/C$ катализатора А до 350 °С привело к снижению его (A_{350}) стабильности (табл. 1, рис. 7). Следовательно, термообработка $Cu@Pt/C$ катализаторов может приводить к увеличению каталитической активности и стабильности, однако, для каждого материала необходимо подбирать оптимальную температуру обработки.

По характеристикам масс-активности и стабильности наилучшим из исследованных электрокатализаторов является образец A_{250} , приготовленный комбинированным методом и прошедший термообработку при 250 °С. Сравнение полученных различными методами $Cu@Pt/C$ электрокатализаторов с коммерческим Pt/C материалом HiSPEC3000 продемонстрировало перспективность используемых методов синтеза для создания высокоэффективных катодных катализаторов для использования в НТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом химического восстановления $Cu(II)$ и $Pt(IV)$, а также посредством сочетания гальванического замещения меди на платину и химического восстановления $Pt(IV)$ получены $Cu@Pt_{0,8}/C$ электрокатализаторы В и А, содержащие НЧ со структурой «оболочка-ядро» и характеризующиеся низким (около 15 % масс.) содержанием Pt. Электрохимически активная площадь поверхности платины в электрокатализаторе А составила около 100 м²/г(Pt), что заметно выше, чем у коммерческого Pt/C электрокатализатора HiSPEC3000 (81 м²/г(Pt)).

Проведение термической постобработки образца $Cu@Pt_{0,8}/C$ (А) позволило получить катализаторы (A_{250} и A_{350}), демонстрирующие повышенную активность в РВК, в сравнении с HiSPEC3000 и $Cu@Pt/C$ материалами (А и В) в состоянии «как получено». Для образцов A_{250} и В характерна повышенная, по сравнению с остальными исследованными катализаторами (HiSPEC3000, А, A_{350}),

стабильность в процессе длительного циклирования. По-видимому, температурная обработка при 250 °С улучшает прочностные характеристики платиновой оболочки, не приводя при этом к нарушению сложной архитектуры биметаллических НЧ.

Оптимизация методов синтеза электрокатализаторов, содержащих платинометаллические НЧ с архитектурой оболочка — ядро, представляет значительный интерес, а комбинированный способ синтеза, совмещающий гальваническое замещение и химическое восстановление, является перспективным для получения $Cu@Pt/C$ катализаторов, характеризующихся пониженным содержанием Pt, высокими значениями S_0 , активности в РВК и коррозионно-морфологической стабильности.

Результаты проведенного исследования показывают, что электрокатализаторы, содержащие биметаллические НЧ с архитектурой оболочка-ядро, являются перспективными объектами для испытания в водородо-воздушных НТЭ.

Исследования структурных и электрохимических характеристик Pt/C и Cu@Pt/C катализаторов проведены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-29-04041). Разработка комбинированного метода синтеза Cu@Pt/C катализаторов проведена в рамках выполнения гранта РФФИ № 16-38-80061.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шаглаева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, № 3, с. 191—220.
2. Thompsett D. // *Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell. Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*, 2003, vol. 3, pp. 1—23.
3. Yang H. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, pp. 2674—2676.
4. Lv Q., Chang J., Xing W., Liu Ch. // *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 32997—33000.
5. Xu C., Liu Yu., Wang J., Geng H., Qiu H. // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, vol. 3, pp. 4626—4632.
6. Oezaslan M., Hasche F., Strasser P. // *J. of Physical Chemistry Letters*, 2013, vol. 4, pp. 3273—3291.
7. Ou L. // *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, vol. 1048, pp. 69—76.
8. Singh R. N., Awasthi R., Sharma C. S. // *International J. of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, pp. 5607—5639.
9. Guterman V. E., Belenov S. V., Pakharev A. Yu., Min M., Tabachkova N. Yu., Mikheykina E. B., Vysochina L. L., Lastovina T. A. // *International J. of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 1609—1626.

10. Zhu H., Li X., Wang F. // *International J. of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 9151—9154.
11. Подловченко Б. И., Гладышева Т. Д., Филатов А. Ю., Яшина Л. В. // *Электрохимия*, 2010, т. 46, № 10, с. 1272—1280.
12. Georgieva J., Valova E., Mintsouli I., Sotiropoulos S., Armanyan S., Kakaroglou A., Hubin A., MiSteenhaut O., Dille J. // *J. of Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 44, pp. 215—224.
13. Sarkar A., Manthiram A. // *J. of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, pp. 4725—4732.
14. Ji M., Zhang Y., Liu J., Zhang J., Zhu H. // *Nano Research*, 2015, vol. 8, pp. 271—280.
15. Mohl M., Dobo D., Kukovecz A., Konya Z., Kor-das K., Wei J., Vajtai R., Ajayan P. M. // *J. of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, pp. 9403—9409.
16. Sutter E., Jungjohann K., Bliznakov S., Courty A., Maisonhaute E., Tenney S., Sutter P. // *Nature communications*, 2014, vol. 5, pp. 4946—4954.
17. Li Z., He Ch., Cai V., Kang Sh., Shen P. K. // *International J. of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 14152—14160.
18. Xia X., Wang Y., Ruditskiy A., Xia Y. // *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, pp. 6313—6333.
19. Tsuji M., Hamasaki M., Yajima A., Hattori M., Tsuji T., Kawazum H. // *Materials Letters*, 2014, vol. 121, pp. 113—117.
20. Lin R., Zhao T., Shang M., Wang J., Tang W., Guterman V., Ma J. // *J. of Power Sources*, 2015, vol. 293, pp. 274—282.
21. Bezerra C. W. B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques' A. L. B., Marques E. P., Wang H., Zhang J. // *J. of Power Sources*, 2007, vol. 173, pp. 891—908.
22. Guterman V. E., Belenov S. V., Krikov V. V., Vys-ochina L. L., Yohannes W., Tabachkova N. Yu., Balakshi-na E. N. // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 23835—23844.
23. Valisi A. N., Maiyalagan T., Khotseng L., Lin-kov V., Pasupathi S. // *Electrocatalysis*, 2012, vol. 3, pp. 108—118.
24. Ingelsten H. H., Bagwe R., Palmqvist A., Skog-lundh M., Svanberg Ch., Holmberg K., Shah D. O. // *J. of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 241, pp. 104—111.
25. Qing-lai J., Zhong-dong P., Xiao-feng X., Ke D., Guo-rong H., Ye-xiang L. // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21, pp. 127—132.
26. Soomro R. A., Sherazi S. T. H., Sirajuddin, Memon N., Raza M., Shah, Kalwar N. H., Hallam K. R., Shah A. // *Advanced Materials Letters*, 2014, vol. 4, pp. 191—198.
27. Киракосян С. А., Алексеенко А. А., Гутерман В. Е., Волочаев В. А., Табачкова Н. Ю. // *Российские нанотехнологии*, 2016, т. 11, № 5—6, с. 14—20.
28. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachko-va N. Y. // *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113—120.
29. Guterman V. E., Lastovina T. A., Belenov S. V., Tabachkova N. Yu., Vlasenko V. G., Khodos I. I., Balakshi-na E. N. // *J. of Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, pp. 1307—1317.

Cu@Pt/C CATALYSTS: SYNTHESIS, STRUCTURE, ACTIVITY IN OXYGEN REDUCTION REACTION

© 2016 A. A. Alekseenko, S. V. Belenov, V. A. Volochaev, I. N. Novomlinskiy, V. E. Guterman

South Federal University, 7 Zorge St., 344090 Rostov-on-Don, Russia

e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Received 29.08.2016

Abstract. Nanostructured Cu@Pt/C catalysts with low platinum content ($x = 0.8$), comprising nanoparticles of core-shell architecture, were obtained by synthesis method which combines galvanic substitution of Cu by Pt and chemical reduction of Pt(IV). The catalysts are characterized by high values of the electrochemically active surface area of platinum — 80—100 m²/g (Pt), higher activity in the ORR and stability compared with commercial Pt/C catalyst HiSPEC3000 (Johnson Matthey).

Keywords: electrocatalyst, electrocatalysis, platinum nanoparticles, core-shell, galvanic replacement, oxygen reduction reaction, fuel cell.

REFERENCES

1. Yaroslavtsev A. B., Dobrovolsky Yu. A., Shaglaeva N. S., Frolova L. A., Gerasimova E. V., Sanginov E. A. *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol. 81, pp. 191—220. DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290
2. Thompsett D. *Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell. Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*, 2003, vol. 3, pp. 1—23.
3. Yang H. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, pp. 2674—2676. DOI: 10.1002/anie.201005868

4. Lv Q., Chang J., Xing W., Liu Ch. *RSC Advances*, 2014, vol. 4, pp. 32997—33000. DOI: 10.1039/C4RA04417G
5. Xu C., Liu Yu., Wang J., Geng H., Qiu H. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, vol. 3, pp. 4626—4632. DOI: 10.1021/am201057t
6. Oezaslan M., Hasche F., Strasser P. *J. of Physical Chemistry Letters*, 2013, vol. 4, pp. 3273—3291. DOI: 10.1021/jz4014135
7. Ou L. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, vol. 1048, pp. 69—76. DOI:10.1016/j.comptc.2014.09.017
8. Singh R. N., Awasthi R., Sharma C. S. *International J. of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, pp. 5607—5639.
9. Guterman V. E., Belenov S. V., Pakharev A. Yu., Min M., Tabachkova N. Yu., Mikheykina E. B., Vysochina L. L., Lastovina T. A. *International J. of Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 1609—1626. DOI:10.1016/j.ijhydene.2015.11.002:
10. Zhu H., Li X., Wang F. *International J. of Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, pp. 9151—9154. DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.04.224
11. Podlovchenko B. I., Gladysheva T. D., Filatov A. Yu., Yashina L. V. *Russian J. of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, pp. 1272—1280. DOI: 10.1134/S1023193510100150
12. Georgieva J., Valova E., Mintsouli I., Sotiropoulos S., Armanyanov S., Kakaroglou A., Hubin A., MiSteenhaut O., Dille J. *J. of Applied Electrochemistry*, 2014, vol. 44, pp. 215—224. DOI 10.1007/s10800—013—0618—2
13. Sarkar A., Manthiram A. *J. of Physical Chemistry C*, 2010, vol. 114, pp. 4725—4732. DOI: 10.1021/jp908933r
14. Ji M., Zhang Y., Liu J., Zhang J., Zhu H. *Nano Research*, 2015, vol. 8, pp. 271—280. DOI: 10.1007/s12274—014—0664-z;
15. Mohl M., Dobo D., Kukovec A., Konya Z., Kordas K., Wei J., Vajtai R., Ajayan P. M. *J. of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, pp. 9403—9409. DOI:10.1021/jp112128g
16. Sutter E., Jungjohann K., Bliznakov S., Courty A., Maisonhaute E., Tenney S., Sutter P. // *Nature communications*, 2014, vol. 5, pp. 4946—4954. DOI: 10.1038/ncomms5946
17. Li Z., He Ch., Cai V., Kang Sh., Shen P. K. *International J. of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 14152—14160. DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.07.100
18. Xia X., Wang Y., Ruditskiy A., Xia Y. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, pp. 6313—6333. DOI:10.1002/adma.201302820
19. Tsuji M., Hamasaki M., Yajima A., Hattori M., Tsuji T., Kawazumi H. // *Materials Letters*, 2014, vol. 121, pp. 113—117. DOI:10.1016/j.matlet.2014.01.093
20. Lin R., Zhao T., Shang M., Wang J., Tang W., Guterman V., Ma J. *J. of Power Sources*, 2015, vol. 293, pp. 274—282. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.05.067
21. Bezerra C. W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques' A. L. B., Marques E. P., Wang H., Zhang J. *J. of Power Sources*, 2007, vol. 173, pp. 891—908. DOI:10.1016/j.jpowsour.2007.08.028
22. Guterman V. E., Belenov S. V., Krikov V. V., Vysochina L. L., Yohannes W., Tabachkova N. Yu., Balakshina E. N. *J. of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 23835—23844. DOI: 10.1021/jp507801f
23. Valisi A. N., Maiyalagan T., Khotseng L., Linkov V., Pasupathi S. *Electrocatalysis*, 2012, vol. 3, pp. 108—118. DOI:10.1007/s12678—012—0081—6
24. Ingelsten H. H., Bagwe R., Palmqvist A., Skoglundh M., Svanberg Ch., Holmberg K., Shah D. O. *J. of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 241, pp. 104—111. DOI:10.1006/jcis.2001.7747
25. Qing-lai J., Zhong-dong P., Xiao-feng X., Ke D., Guo-rong H., Ye-xiang L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, vol. 21, pp. 127—132. DOI:10.1016/S1003—6326(11)60688—2
26. Soomro R. A., Sherazi S. T.H., Sirajuddin, Memon N., Raza M., Shah, Kalwar N. H., Hallam K. R., Shah A. *Advanced Materials Letters*, 2014, vol. 4, pp. 191—198. DOI: 10.5185/amlett.2013.8541
27. Kirakosyan S. A., Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A., Tabachkova N. Yu. *Nanotechnologies in Russia*, 2016, vol. 11, № 5—6, pp. 287—296. DOI: 10.1134/S1995078016030095
28. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113—120. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.11.041
29. Guterman V. E., Lastovina T. A., Belenov S. V., Tabachkova N. Yu., Vlasenko V. G., Khodos I. I., Balakshina E. N. *J. of Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, pp. 1307—1317. DOI 10.1007/s10008—013—2314-x

Алексеенко Анастасия Анатольевна — ассистент, Южный федеральный университет, химический факультет, кафедра электрохимии; тел.: +7 (988) 5888468, e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Беленов Сергей Валерьевич — к. х. н., старший научный сотрудник, Южный федеральный университет; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: serg1986chem@mail.ru

Alekseenko Anastasia A. — postgraduate student, Assistant, Southern Federal University, Chemistry Department; ph.: +7 (988) 5888468, e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Belenov Sergey V. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Southern Federal University; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: serg1986chem@mail.ru

Cu@Pt/C КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ...

Волочаев Вадим Александрович — к. х. н., старший научный сотрудник, Южный федеральный университет, химический факультет, кафедра электрохимии; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: v. a.volotchaev@mail.ru

Volochaev Vadim A. — Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Southern Federal University, Chemistry Department; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: v. a.volotchaev@mail.ru

Новомлинский Иван Николаевич — преподаватель, Южный федеральный университет, химический факультет, кафедра электрохимии; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: novomlinskij@rambler.ru

Novomlinskij Ivan N. — postgraduate student, Southern Federal University, Chemistry Department; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: novomlinskij@rambler.ru

Гутерман Владимир Ефимович — д. х. н., профессор, Южный федеральный университет, химический факультет; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: gut57@mail.ru

Guterman Vladimir E. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Southern Federal University, Chemistry Department; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: gut57@mail.ru