

Pt@Ag/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ С НЕОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ В НАНОЧАСТИЦАХ

© 2015 А. Ю. Пахарев¹, Н. Ю. Табачкова², В. Е. Гутерман¹

¹ Химический факультет ЮФУ, ул. Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» Ленинский проспект, 4, 119991

Москва, Россия

e-mail: pakharev88@mail.ru

Поступила в редакцию 16.03.2015 г.

Аннотация. Методами термогравиметрии, рентгеновской дифрактометрии, просвечивающей электронной микроскопии и циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде изучены характеристики структуры и особенности электрохимического поведения Pt-Ag/C электрокатализаторов, полученных методами последовательного химического восстановления серебра и платины. Показано, что комбинация термической и коррозионной обработки Pt-Ag/C материала, а также многократное повторение циклической развертки потенциала не приводят к полному растворению серебра из биметаллических наночастиц, что может быть связано с наличием наночастиц со структурой «Ag-ядро — Pt-оболочка», образовавшихся в ходе синтеза материала. Термическая и коррозионная обработка Pt-Ag/C не оказали положительного влияния на стабильность микроструктуры материала, хотя и привели к возрастанию электрохимически активной площади его поверхности от 57 до 70 м²/г(Pt).

Ключевые слова: наночастицы Pt-Ag, core-shell наночастицы, Pt-Ag/C электрокатализатор, термическая и коррозионная обработка.

1. ВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются экологически чистыми и высокоэффективными источниками энергии. Одной из причин, препятствующих широкой коммерциализации НТЭ, является высокая стоимость и недостаточная долговечность наноструктурных платиноуглеродных катализаторов (Pt/C), являющихся основным компонентом электродных слоев [1]. Ежегодно публикуется большое количество работ, посвященных решению проблем уменьшения концентрации платины в Pt/C, увеличения стабильности катализаторов. Одним из путей, которым следуют многие ученые, является попытка заменить наночастицы платины в катализаторах на наночастицы ее сплавов с менее дорогими металлами (Ni, Co, Ag, Fe, Cr и т. д.) [2—4]. Легирующий компонент не только замещает часть дорогостоящей платины, но и способен повысить удельную активность катализатора [5]. Причины положительного влияния металла-добавки подробно описаны в литературе [6—10]. К сожалению, термодинамическая стабильность легирующих компонентов,

как правило, значительно ниже, чем у платины [11]. Следствием этого является селективное растворение второго металла в процессе работы топливного элемента (ТЭ), приводящее к отравлению ионообменной мембраны и резкому снижению удельных характеристик ТЭ. Важно, что чем выше концентрация легирующего компонента в Pt-M сплаве (чем меньше содержание платины), тем сильнее выражен процесс его селективного растворения. Решением проблемы создания стабильных платино-металлических нанесенных катализаторов может быть формирование систем, содержащих так называемые core-shell частицы — биметаллические наночастицы со структурой металлическое ядро — платиновая оболочка [12—13]. В этой связи необходима не только разработка способов получения Pt-M катализаторов, в которых значительная доля наночастиц имеет core-shell структуру, но и выяснение оптимальных параметров такой структуры (размера ядра и толщины оболочки) с точки зрения сочетания высокой удельной активности и долговечности, поиск наилучшего компонента для формирования ядра таких наночастиц.

Одним из металлов, перспективных для получения ядер, а затем Pt-M core-shell наночастиц, на наш взгляд, является серебро. Серебро имеет сравнительно высокую термодинамическую стабильность, значительно меньшую стоимость по сравнению с платиной. Параметры кристаллических решеток серебра и платины близки, что может играть позитивную роль при формировании платиновой оболочки на нанокристалле серебра. В литературе имеются публикации, посвященные получению и исследованию Ag@Pt/C электрокатализаторов [14—15]. В большинстве из них для формирования платиновой оболочки используется метод гальванического замещения. В работе [14] было проведено электрохимическое исследование Ag@Pt/C электрокатализаторов, полученных методом контактного осаждения платины на коммерческий Ag/C материал. Проведенный авторами теоретический расчет показал, что Ag@Pt/C материалы должны отличаться большей устойчивостью к деградации по сравнению с чистой платиной. Наличие серебряного ядра (с большим значением параметра кристаллической решетки) приводит к биаксиальному растяжению решетки платины. За счет этого достигается снижение химического потенциала платины, а, следовательно, уменьшается тенденция к растворению и Оствальдовскому созреванию. Полученные в [14] катализаторы продемонстрировали высокую активность (сопоставимую с PtCo/C материалами), но низкую электрохимически активную площадь поверхности, обусловленную, по видимому, высоким средним размером кристаллитов — около 5 нм. Авторы [15] использовали для синтеза Ag@Pt/C материалов три различные методики: цитратный метод, метод микроэмульсии и метод восстановления аскорбиновой кислотой. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наночастицы полученных материалов обладали структурой оболочка — ядро, однако значительная часть серебра растворялась в процессе вольтамперометрического циклирования данных материалов. Наибольшую стабильность в процессе циклирования показал катализатор, полученный при использовании в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. Средний размер кристаллитов в Ag@Pt/C катализаторах составил около 20 нм.

Следует отметить, что сформированные в результате последовательных химических или электрохимических реакций Pt-M/C материалы могут содержать различные по составу и структуре биметаллические наночастицы [16—17]. В этой связи существенный интерес представляют спосо-

бы постобработки таких материалов, позволяющие оптимизировать структуру наночастиц, в частности, увеличить долю core-shell наночастиц в составе катализатора. Наиболее часто в качестве методов постобработки катализаторов исследователи используют два метода: так называемую «кислотную» обработку, приводящую к преимущественному растворению части легирующего компонента и повышению массовой доли платины в металлической фазе; термическую обработку Pt-M/C материалов, влияние которой, в зависимости от состава катализатора и условий постобработки, может быть различным [16, 18—24].

При постановке задач настоящей работы мы исходили из предположения о том, что при химическом восстановлении Pt (IV) в суспензии наноструктурного Ag/C материала формирование зародышей металлической платины будет преимущественно локализовано на поверхности нанокристаллов серебра, а не на активных центрах углеродного носителя. В таком случае значительная часть сформированных биметаллических наночастиц может представлять собой core-shell системы, состоящие из нанокристаллов серебра, «обросших» более или менее сплошной оболочкой из нанокристаллов платины. Последующая обработка таких Pt-Ag/C материалов в азотной кислоте должна приводить к растворению серебра из непокрытых платиной серебряных или биметаллических core-shell наночастиц с дефектной (дырявой) оболочкой. Термообработка Pt-Ag/C материалов, в свою очередь, может приводить как к усилению взаимодиффузии металлов, обуславливающему превращение наночастиц в частицы твердого раствора, так и к залечиванию дефектов платиновой оболочки в результате перераспределения атомов платины в местах контакта отдельных кристаллитов этого металла, заполняющих поверхность ядер серебра.

Целями настоящей работы являлись:

- 1) получение наноструктурного Pt-Ag/C электрокатализатора методами последовательного химического восстановления Ag^+ , а затем Pt (IV);
- 2) исследование состава, структуры и электрохимического поведения Pt-Ag/C катализатора в состоянии «как получено» и после двух видов постобработки: выдержки в растворе азотной кислоты и термической обработки в инертной атмосфере.

Для выяснения особенностей структуры и электрохимического поведения Pt-Ag/C катализаторов, предположительно содержащих биметаллические core-shell наночастицы, некоторые измерения были параллельно проделаны на PtAg/C катализаторе

того же состава, наночастицы которого были сформированы в процессе одновременного химического восстановления Pt (IV) и Ag⁺ из аналогичного по составу раствора. С учетом ранее полученных данных [25, 26] биметаллические наночастицы в таком катализаторе представляют собой двухкомпонентный твердый раствор.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения Pt@Ag/C катализаторов использовали модифицированный метод жидкофазного боргидридного синтеза, включающий в себя приготовление суспензии углеродного порошкового материала (Vulcan XC72) в растворе двухкомпонентного органического растворителя с последовательным восстановлением прекурсоров серебра (AgNO₃) и платины (H₂PtCl₆). В качестве восстановителя использовали боргидрид натрия, взятый в избытке в виде 0.5 М раствора.

Рентгенограммы образцов получены на дифрактометре ARL X'TRA с вертикальной θ — θ геометрией. Напряжение 30 кВ, ток 25 мА, шаг 0.02°, длительность экспозиции 4 с. Средний диаметр кристаллитов определяли по результатам рентгенофазового анализа (РФА), используя формулу Шеррера¹.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) была проведена оценка размера, дисперсии размерного и пространственного (по поверхности углеродного носителя) распределений металлических наночастиц.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве рабочего электрода использовали вращающийся дисковый электрод, на чистую и обезжиренную поверхность которого наносили 7 мкл суспензии катализатора (каталитические чернила). Каталитические чернила готовили, добавляя 900 мкл изопропанола, 100 мкл 0.5 % водного раствора Nafion® к навеске порошка Pt@Ag/C электрокатализатора массой ~0.006 граммов. После ультразвукового диспергирования полученной суспензии, объем которой составлял около 1 мл, аликвоту каталитических чернил объемом 6 мкл наносили на стеклоуглеродный торец предварительно очи-

щенного дискового электрода. После нанесения чернил электрод сушили при комнатной температуре в течение 10 минут. Для фиксации слоя нанесенного катализатора после сушки на торец электрода наносили 7 мкл заранее приготовленного 0.05 % водно-спиртового раствора Nafion®, после чего электрод высушивали еще 10 минут при комнатной температуре.

В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательным электродом служила платиновая пластина. Электролит — 0.1 М HClO₄. Все потенциалы в работе приведены относительно стандартного водородного электрода.

Для стандартизации и очистки поверхности на рабочий электрод накладывали пилообразную развертку потенциала (100 циклов) со скоростью 200 мВ в секунду в диапазоне потенциалов от -0.03 до 1.20 В. После предобработки электрода проводили измерение электрохимически активной площади поверхности платины (ЭХАП). Для этого регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) (2 цикла) в том же диапазоне потенциалов со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Все электрохимические исследования проводили в атмосфере аргона. Истинную площадь поверхности платины определяли по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода, как это описано в [27].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Состав и структурные характеристики материалов

Первоначально нами было проведено сравнение некоторых характеристик (табл. 1) двух платиноносеребряных материалов:

- PtAg/C, полученного одновременным восстановлением прекурсоров металлов;
- Ag@Pt/C материала с предположительной структурой наночастиц оболочка-ядро, полученного последовательным восстановлением прекурсоров металлов.

Массовая доля металлов в обоих синтезированных материалах оказалась близка к расчетной (30% масс.), что свидетельствует о количественном восстановлении серебра и платины из растворов их прекурсоров. Существенное уменьшение содержания металла в постобработанных образцах катализаторов Ag@Pt/C_{кор/терм} и Ag@Pt/C_{терм/кор}, сведения о которых приведены в табл. 1, будет обсуждено далее.

¹ Поскольку характеристические пики платины в случае биметаллических систем с предполагаемой структурой «оболочка — ядро» могут являться суперпозицией пиков платины и серебра, результаты расчета по уравнению Шеррера могут давать существенно заниженное значение среднего размера кристаллитов, однако вполне могут быть использованы для первичной характеристики и сравнения синтезированных материалов.

Таблица 1. Некоторые характеристики полученных платиносеребряных материалов

Образец	Массовая доля металлов ω (Me),%	Средний размер кристаллитов D_{cp} , нм	Примечание
PtAg/C	30	4	Образец, полученный одновременным восстановлением металлов
Ag@Pt/C	28	3	Образец в состоянии «как получено»
Ag@Pt/C _{кор/терм}	19.2	4	Образец после кислотной и термической обработки
Ag@Pt/C _{терм/кор}	17.7	5	Образец после термической и кислотной обработки

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных катализаторов, а также дифрактограмма Ag/C материала, полученного в аналогичных условиях, приведены на рис. 1. Как и ожидалось, характеристический пик отражения платины ($\sim 40^\circ$) для PtAg/C более симметричен, чем аналогичный пик катализатора с предполагаемой структурой наночастиц «оболочка-ядро». Асимметрия последнего может быть обусловлена суперпозицией отражений двух фаз: платины и серебра.

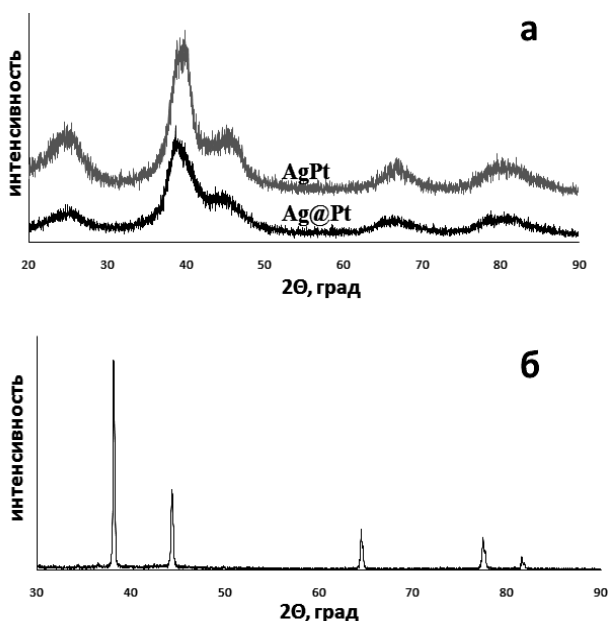


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы двух Pt-Ag/C катализаторов (а) и исходного Ag/C материала (б)

С целью формирования более упорядоченной микроструктуры материал с предположительной core-shell структурой наночастиц был подвергнут двум видам постобработки. Часть материала выдерживали в течение 1 часа в 1M HNO₃ ($t=25^\circ\text{C}$),

отфильтровали, высушивали над P₂O₅, затем выдержали в атмосфере аргона при 250 °C в течение 1 часа. Материал, обработанный таким образом, далее обозначен как Pt@Ag/C_{кор/терм}. Другую часть Pt@Ag/C катализатора подвергали термической обработке (атмосфера аргона, 250 °C, 1 час), после чего проводили коррозионную обработку (1M HNO₃, 1 час, $t=25^\circ\text{C}$). Материал обозначен далее как Pt@Ag/C_{терм/кор}.

Рентгеновские дифрактограммы полученных Ag@Pt/C материалов (рис. 2) соответствуют металлической платине и характеризуются более или менее широкими отражениями. Постобработка синтезированного катализатора приводит к некоторому сужению пиков на рентгенограмме (рис. 2), что может быть следствием увеличения среднего размера кристаллитов (табл. 1) и заметному снижению массовой доли металлической компоненты, обусловленному, в первую очередь, растворением серебра, которое является менее стабильным компонентом Ag-Pt наночастиц.

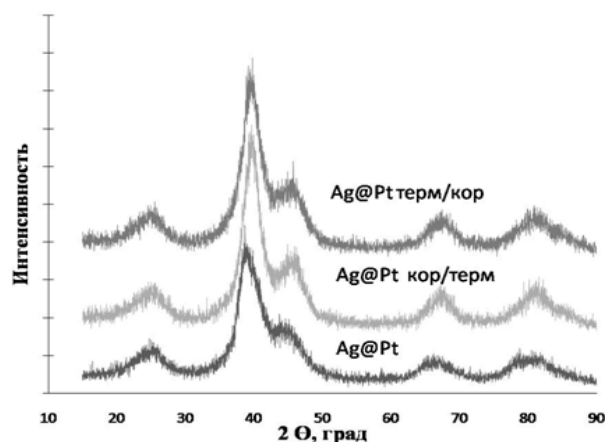


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходного и постобработанных Ag@Pt/C материалов

3.2. Электрохимическое поведение Ag/C и Ag@Pt/C материалов

Как было отмечено в разделе 2, первым этапом в исследовании электрохимического поведения Ag@Pt/C электрокатализаторов являлся процесс предобработки с целью стандартизации поверхности металла. Для облегчения анализа происходящих при этом явлений в аналогичных условиях (100 циклов развертки потенциала) был получен электрохимический профиль Ag/C материала (рис. 3).

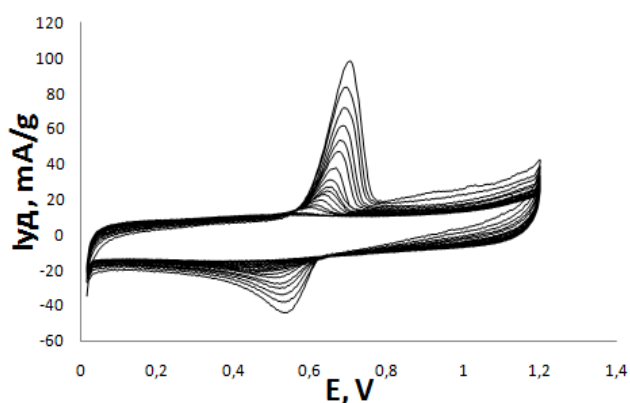


Рис. 3. Электрохимический профиль предобработки Ag/C материала. 0.1 M HClO₄, атмосфера аргона. 100 циклов развертки потенциала со скоростью 200 мВ/с

При потенциале около 0.7 В на анодной ветви ЦВА Ag/C материала наблюдаются пик (рис. 3), соответствующий растворению серебра. В процессе циклирования интенсивность максимума уменьшается, а потенциал максимума смещается в область меньших значений потенциалов. В свою очередь, на катодной ветви ЦВА наблюдается пик восстановления ионов серебра при потенциале около 0.58 В. По-видимому, часть ионов Ag⁺, образующихся при анодной поляризации электрода, не успевает диффундировать из пористого каталитического слоя в объем раствора и восстанавливается до металла в последующей катодной части цикла.

По количеству электричества, затраченному на растворение серебра из Ag/C материала, был произведен расчет количества серебра, растворившегося в процессе циклирования. Поскольку пики анодного растворения (и катодного восстановления) серебра наблюдались в течение первых 15—20 циклов развертки потенциала, мы полагали, что измеряемые в 100-м цикле токи связаны с фарадеевскими и нефарадеевскими (заряжение двойного электрического слоя) процессами, протекающими только на углероде. Поэтому, при определении

количества электричества, затраченного на раство-

рение серебра в каждом цикле, из $\int_{0.5B}^{1.2B} Idt$ вычитали

аналогичный интеграл для 100-го цикла. То же самое делали и с ЦВА в диапазоне потенциалов от 0.7 В до -0.03 В при расчете количества электричества, затраченного на катодное восстановление ионов Ag⁺. Согласно закону сохранения массы должно выполняться равенство: $\Sigma m(\text{Ag})_{\text{анод}} = m(\text{Ag})_{\text{исходн}} + \Sigma m(\text{Ag})_{\text{катод}}$, где $m(\text{Ag})_{\text{анод}}$ и $m(\text{Ag})_{\text{катод}}$ — соответственно, масса серебра, растворившегося в анодной части и восстановившегося в катодной части каждого цикла. $m(\text{Ag})_{\text{исходн}}$ — масса серебра, первоначально содержащаяся на электроде (в нанесенном слое катализатора). Проведенный по закону Фарадея расчет показал, что в диапазоне потенциалов, соответствующих анодному пику растворения серебра, растворяется только 70% находящегося в материале металла. Остальные 30% серебра растворяются в процессе регистрации ЦВА при больших значениях потенциалов. По результатам расчета общее количество растворившегося серебра соответствовало 95% серебра первоначально находящегося в Ag/C материале. Таким образом, использование вышеописанного метода расчета позволяет с приемлемой точностью оценить количество серебра, растворяющегося в процессе циклирования. Это позволило применить аналогичный метод для расчета количества (массы) серебра, растворяющегося в процессе циклирования биметаллических Ag@Pt/C материалов с предположительной структурой «оболочка — ядро».

Электрохимический профиль необработанного Ag@Pt/C материала в первых циклах похож на соответствующий профиль Ag/C, хотя на катодной ветви ЦВА изначально наблюдается отсутствовавший для Ag/C, но характерный для платины кислородный максимум при потенциале около 0.7 В (рис. 4). Водородная область (диапазон потенциалов от -0.03 до 0.35 В) первых циклов ЦВА не содержит максимумов адсорбции/десорбции атомарного водорода. На анодных ветвях ЦВА при потенциале около 0.7 В наблюдаются пики, обусловленные растворением серебра (рис. 4б, кривая 2-го цикла), а на катодной ветви — слабо выраженные пики при потенциале около 0.55 В, соответствующие восстановлению ионов Ag⁺. По мере циклирования интенсивность максимумов растворения/восстановления серебра уменьшается, а форма ЦВА все более приближается к профилю чистой платины (рис. 4а). Более отчетливо это видно при сравнении электрохимических профилей 2-го и 100-го циклов (рис. 4б).

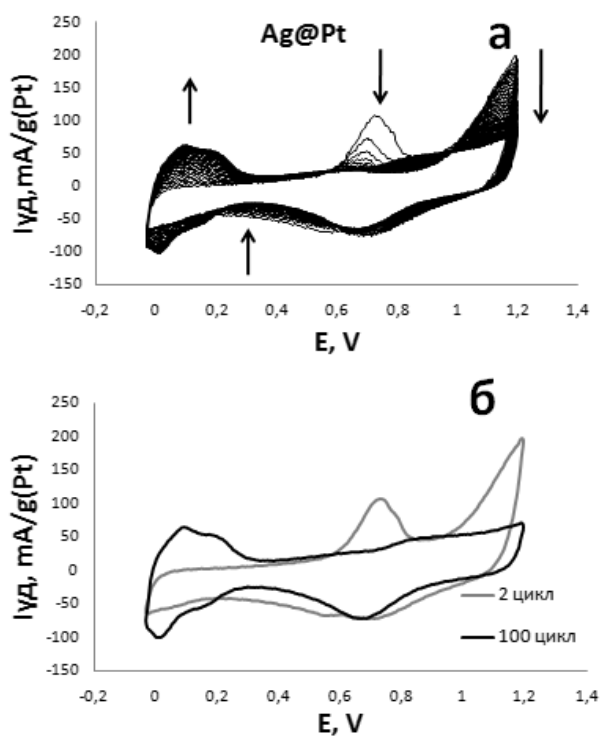


Рис. 4. Электрохимический профиль Ag@Pt/C материала в процессе предобработки. 100 циклов (а); 2-й и 100-й циклы (б). 0,1М HClO_4 , атмосфера аргона, скорость развертки потенциала 200 мВ/с

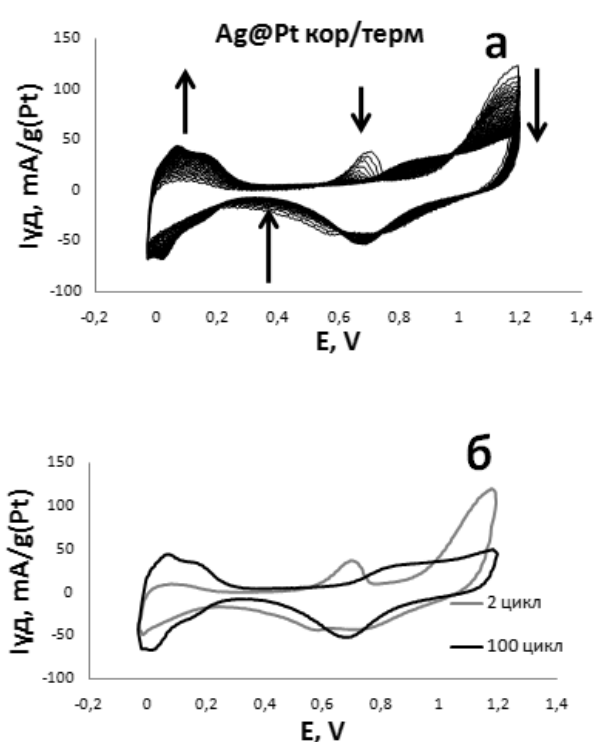


Рис. 5. Электрохимический профиль предобработки материала $\text{Ag@Pt}_{\text{кор/терм}}$. 100 циклов (а); 2-й и 100-й циклы (б). 0,1М HClO_4 , атмосфера аргона, скорость развертки потенциала 200 мВ/с

Ранее (раздел 2) уже отмечалось, что постобработка Ag@Pt/C материала была проведена для селективного растворения избытка серебра с поверхности дефектных core-shell наночастиц (кислотная обработка) и формирования более равномерной (сплошной) платиновой оболочки (термическая обработка). Вариация условий и длительности этих двух видов воздействия, на наш взгляд, может привести к получению катализатора с наиболее эффективной микроструктурой.

На рис. 5, 6 приведены электрохимические профили постобработанных катализаторов. Судя по наличию характерных пиков растворения серебра, коррозионная обработка не приводит к его полному растворению из исходного Ag@Pt/C материала. Отметим, что для образцов Ag@Pt/C «как получено» (рис. 4, 7) и $\text{Ag@Pt}_{\text{кор/терм}}$ (рис. 5, 7) наличие пиков растворения серебра можно проследить только в течение первых 7 циклов, в то время как для $\text{Ag@Pt}_{\text{терм/кор}}$ (рис. 6, 7) максимумы тока, связанные с растворением серебра, наблюдались вплоть до 15 цикла. По-видимому, выбранный режим термообработки не приводит к совершенствованию core-shell структуры наночастиц в случае $\text{Ag@Pt}_{\text{терм/кор}}$ образца.

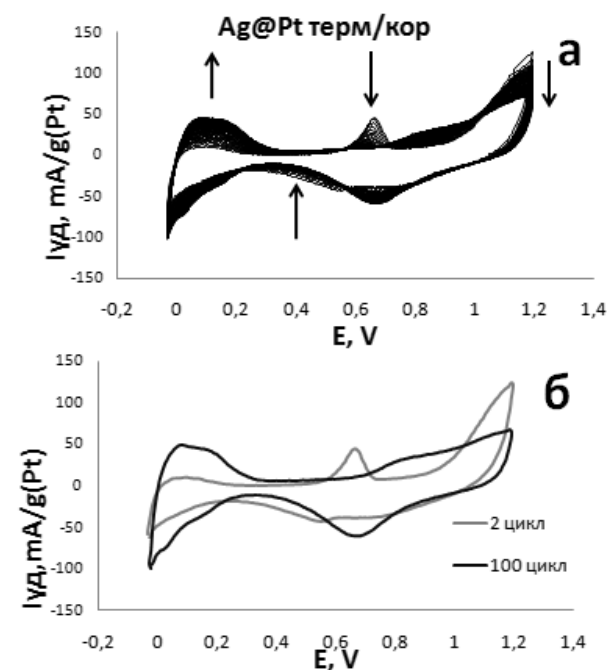


Рис. 6. Электрохимический профиль предобработки материала $\text{Ag@Pt}_{\text{терм/кор}}$. 100 циклов (а); 2-й и 100-й цикл (б). 0,1М HClO_4 , атмосфера аргона, скорость развертки 200 мВ/с

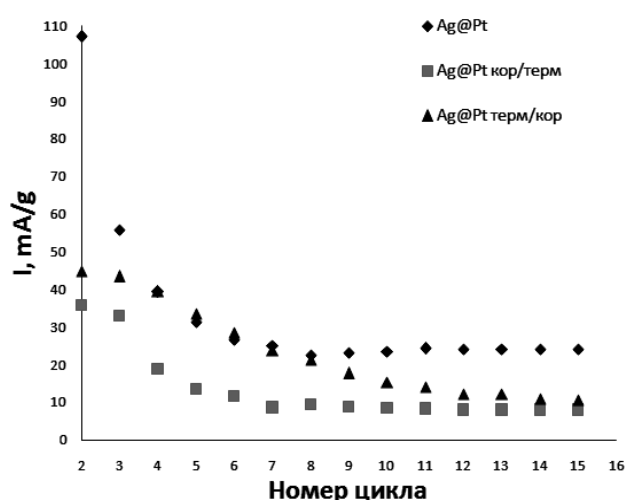


Рис. 7. Зависимость значений анодного тока при потенциале 0.7 В от номера цикла. По результатам циклической вольтамперометрии (см. рис. 4—6)

Результаты расчета количества электричества, затраченного на анодное растворение серебра, и значения массы серебра, растворившегося в течение 100 циклов развертки потенциала, приведены в табл. 2. Расчет проводился по методике описанной в разделе 3.1. Количество серебра, растворившееся в процессе циклирования из постобработанных материалов, примерно в 3—4 раза меньше, чем из катализатора в состоянии «как получено» (табл. 2). В первую очередь это обусловлено растворением значительной части серебра из синтезированного Ag@Pt/C материала в процессе его кислотной обработки (см. табл. 1).

В процессе циклирования поверхность всех исследованных образцов обогащается платиной, ми-

кроструктура поверхности и, как следствие, площадь этой поверхности стабилизируются. Следствием этого является постепенное формирование характерной для платины формы ЦВА в водородной области (диапазон потенциалов $-0.03—0.35$ В (рис. 4—6). Наличие анодных пиков растворения серебра на ЦВА всех образцов свидетельствует о том, что даже после постобработки в электродных материалах существует граница раздела серебро/электролит. Приближенная оценка количества серебра, растворившегося в процессе циклирования из Ag@Pt/C образца в состоянии «как получено», показало, что оно составляет примерно 8—10% от общего содержания этого металла в катализаторе. Важно, что процесс растворения «незащищенного» серебра, так же, как и процесс стабилизации формы ЦВА, заканчивается для этого катализатора уже после 5—7 циклов. Даже при наличии ошибки, обусловленной невозможностью учета влияния реорганизации поверхности платины на форму ЦВА в процессе циклирования, быстрое «исчезновение» анодного максимума растворения серебра говорит о сохранении значительной доли этого металла в составе катализатора. Такой результат позволяет говорить о наличии в исходном и, возможно, в постобработанных материалах разных типов наночастиц, в том числе и наночастиц с core-shell структурой, платиновая оболочка которых предохраняет серебряные ядра от коррозионного или электрохимического растворения. Возможность существования биметаллических наночастиц разной архитектуры в Pt-M/C катализаторах, полученных методами последовательного и одновременного восстановления металлов, отмечается в работах [16, 17].

Таблица 2. Некоторые параметры, характеризующие особенности анодного растворения серебра из Ag@Pt/C материалов

Образец	Количество электричества, затраченное на растворение серебра, $Q_{\text{сум}}$, мкКл	Масса серебра растворившегося в процессе циклирования $m(\text{Ag})$, г	Доля серебра, растворившегося в процессе циклирования, %
Ag@Pt/C	1602.7	$17.90 \cdot 10^{-7}$	10
Ag@Pt/C _{кор/терм}	417.3	$4.66 \cdot 10^{-7}$	-
Ag@Pt/C _{терм/кор}	547.4	$6.11 \cdot 10^{-7}$	-

Известно, что доказательством различия природы атомов в оболочке и ядре наночастицы, может являться различный контраст соответствующих областей наночастицы на снимках, полученных

методом высокоразрешающей ПЭМ [18]. Такие различия легче наблюдать для наночастиц большого размера с относительно толстой оболочкой. К сожалению, полученные нами микрофотографии

(рис. 8) не позволяют однозначно идентифицировать присутствие частиц со структурой «оболочка — ядро» в исследуемых Ag@Pt/C материалах. Это может быть обусловлено, однако, не столько отсутствием подобных наночастиц, сколько их малым размером. В этой связи отметим, что отсутствие видимой границы между ядром и оболочкой на ПЭМ фотографиях наночастиц не является однозначным доказательством отсутствия структур «оболочка-ядро» в исследуемом материале [28]. Уменьшение среднего размера наночастиц в результате постобработки, наблюдаемое на микрофотографиях (рис. 8), коррелирует со значениями ЭХАП, рассчитанными по ЦВА стандартизированных материалов и возрастающими в ряду $\text{Ag@Pt/C} < \text{Ag@Pt/C}_{\text{кор/терм}} < \text{Ag@Pt/C}_{\text{терм/кор}}$ (табл. 3).

Противоположный характер изменения среднего размера кристаллитов, рассчитанного по уравнению Шеррера (табл. 1), скорее всего, говорит о весьма грубом характере такого расчета для двухфазных биметаллических систем, в том числе и с core-shell структурой наночастиц. В этом случае ПЭМ, конечно же, дает более точные результаты. В заключение отметим, что абсолютные значения ЭХАП (табл. 3) синтезированных катализаторов весьма велики, что делает их интересными объектами для практического применения в низкотемпературных топливных элементах. К сожалению, такое применение затруднено длительными процессами реорганизации микроструктуры, характерными для Pt-Ag/C электрокатализаторов [25—26].

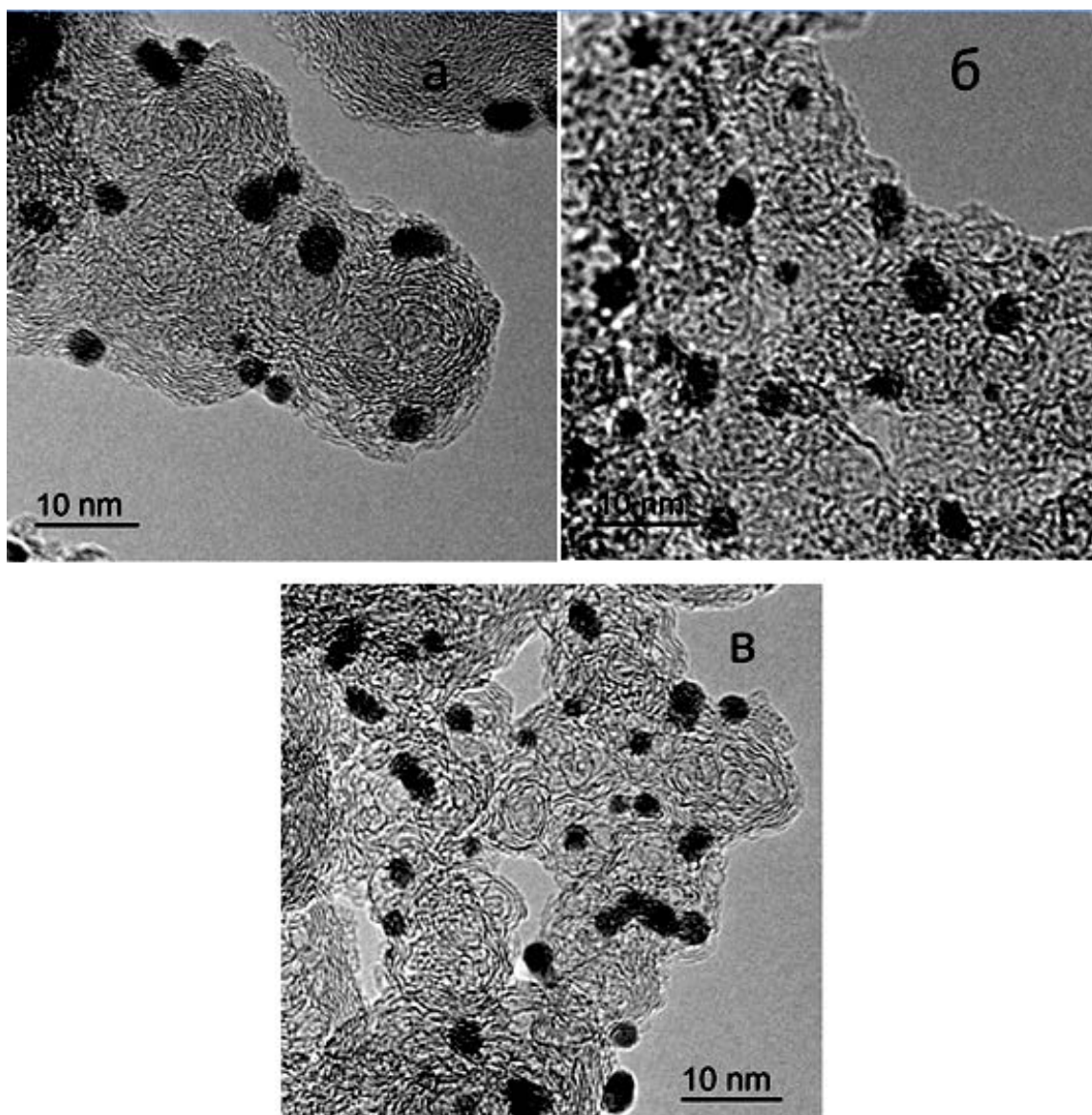


Рис. 8. ПЭМ фотографии (а) Ag@Pt/C, (б) Ag@Pt/C_{кор/терм} и (в) Ag@Pt/C_{терм/кор} материалов

Таблица 3. Значение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) исследуемых материалов

Образец	Массовая доля металлической компоненты, $\omega(\text{Ag+Pt})$, %	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$
Ag@Pt/C	28	57.0
Ag@Pt/C _{кор/терм}	19.2	62.7
Ag@Pt/C _{терм/кор}	17.7	69.5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами последовательного химического восстановления соединений серебра, а затем платины в углеродных суспензиях, приготовленных на основе двухкомпонентных растворителей, получены нанесенные платино-серебряные катализаторы, в которых поверхностные слои металлических наночастиц обогащены платиной. При среднем размере наночастиц около 3 нм электрохимически активная площадь поверхности катализаторов в зависимости от условий обработки составила 57—70 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$.

Показано, что проведение коррозионной и термической постобработки материалов приводит к селективному растворению части серебра, уменьшению среднего размера металлических наночастиц и увеличению электрохимически активной площади поверхности катализаторов.

В первых циклах стандартизирующего циклирования Ag@Pt/C материалов также наблюдается процесс анодного растворения серебра. В то же время для Ag@Pt/C катализатора в состоянии «как получено» анодное растворение серебра заканчивается, когда его содержание в катализаторе составляет примерно 90% от исходного. Это является косвенным подтверждением наличия в исследуемых Ag@Pt/C катализаторах (или формирования в процессе растворения) значительной доли наночастиц со структурой «Pt-оболочка — Ag-ядро».

Высокие значения ЭХАП полученных материалов делают их интересным объектом для дальнейшего исследования в качестве электрокатализаторов для водородно-кислородных топливных элементов. При этом важной проблемой остается поиск условий, позволяющих стабилизировать микроструктуру платино-серебряных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thompsett D. *Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell, in: Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*. New York, Wiley & Sons Ltd, 2003, vol. 3, 124 p.

2. Antolini B. E., Passos R. R., Ticianelli E. A. // *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, pp. 263—270.

3. Min M., Cho J., Cho K., Kim H. // *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 4211—4218.

4. Xiong L., Kannan A. M., Manthiram A. // *Electrochim. Commun.*, 2002, vol. 4, pp. 898—903.

5. Xiong L., Manthiram A. // *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2323—2329.

6. Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. // *J. of Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 782—789.

7. Antolini E., Salgado J. R. C., Giz M. J., Gonzalez E. R. // *J. Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 1213—1220.

8. Li W., Zhou W., Li H., Zhou Z., Zhou B., Sun G., Xin Q. // *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 1045—1055.

9. Yuan W., Scott K., Cheng H. // *J. of Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 323—329.

10. Salgado J. R. C., Antolini E., Gonzalez E. R. // *J. of Power Sources*, 2005, vol. 141, pp. 13—18.

11. Harikumar K. R., Ghosh S., Rao C. N. R. X // *J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101 pp. 536—540.

12. Sang J. S., Han-Ik J., Hyun T. K., Sang H. M. // *J. of Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 403—408.

13. Zhang J. // *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, pp. 2257—2263.

14. Yu S., Lou Q., Han K., Wang Z., Zhu H. // *J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37 pp. 13365—13370.

15. Koh J. H., Abbaraju R., Parthasarathy P., Virkar A. V. // *J. of Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 271—277.

16. Wojtysiak S., Solla-Gullón J., Dlu'zewski P., Kudełski A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 441, pp. 178—183.

17. Pryadchenko V. V., Galustov A. D., Mikheykina E. B., Srabionyan V. V., Avakyan L. A., Zubavichus Y. V., Zizak I., Gutepman V. E., Bugaev L. A. // *J. of Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 3217—3227.

18. Hassan A., Carreras A., Trincavelli J., Ticianelli A. // *J. of Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 712—720.

19. Coloma F., Escribano A. S., Fierro J. L. G., Rodríguez-Reinoso F. // *Langmuir*, 1994, vol. 10, pp. 750—755.

20. Tian J. H., Wang F. B., Shan Z. Q., Wang R. J., Zhang J. Y. // *J. Appl. Electrochem*, 2004, vol. 34, pp. 461—467.

21. Hinds G. // *NPL Report*, United Kingdom, 2005, 468 p.
22. Kang M., Bae Y. S., Lee C. H. // *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 1512—1516.
23. Mazurek M., Benker N., Roth C., Fuess H. // *Fuel Cells*, 2006, vol. 6, pp. 208—213.
24. Cheng H., Yan W., Scott K. // *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, pp. 16—20.
25. 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.
26. Guterman V. E., Belenov, S. V., Lastovina T. A., Fokina E. P., Prutsakova N. V., Konstantinova, Ya. B. // *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, № 8, pp. 933—937.
27. Guterman V. E., Pakharev A. Yu., Tabachkova N. Yu // *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113—120.
28. Rui L., Chunhui C., Tiantian Z., Zhen H., Bing L., Andrzej W., Jianxin M. // *J. of Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 190—198.

Pt@Ag/C ELECTROCATALYST WITH AN INHOMOGENEOUS DISTRIBUTION OF METALS IN THE NANOPARTICLES

© 2015 A. Yu Pakharev¹, N. Yu. Tabachkova², V. E. Guterman¹

¹ Southern Federal University, Chemical faculty, Zorge Street, 7, 344090 Rostov-on-Don, Russia

² National University of Science and Technology «MISIS», Leninsky Prospect, 4119991 Moscow, Russia
e-mail: pakharev88@mail.ru

Received 16.04.2015

Abstract. Important advantage of «Pt-shell — M-core» nanoparticles in comparison with Pt-alloy nanoparticles consists in core, protected from an aggressive environment by the shell. Usage of nanoparticles with «Pt-shell — M-core» structure allows avoid electrolyte pollution by M⁺ cations and destruction of polymer membrane. The choice of silver as a core — material is dealt with its high thermodynamic stability in comparison, for example, with copper or nickel. Ag has a crystal lattice similar to platinum (face-centered cubic) with close value of an elementary cell parameter. Thus structure seems more suitable for growth of the platinum monolayer on the Ag-core surface.

The sequential chemical reduction of silver and platinum was used to prepare Ag@Pt/C electrocatalysts that contain bimetallic nanoparticles with a high surface content of platinum. The compositions, microstructures and electrochemical behaviors of these catalysts were studied using X-ray diffraction, thermogravimetry, X-ray fluorescence analysis, TEM and cyclic voltammetry.

It was shown that the combination of heat- and corrosion treatments of Pt-Ag/C material, and cyclic repetition of potential sweep didn't result in complete dissolution of silver from bimetallic nanoparticles. It may be associated with the presence of nanoparticles with «Ag-core — Pt-shell» structure, formed during synthesis of the material. Heat and corrosion treatment of Pt-Ag/C did not have a positive impact on the stability of microstructure of the material, although the post-treatment led to an increase in the electrochemically active surface area of from 57 to 70 m²·g⁻¹ (Pt).

Keywords: Pt-Ag nanoparticles, core-shell nanoparticles, Pt-Ag/C electrocatalyst heat treatment and corrosion treatment.

REFERENCES

1. Thompsett D. *Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, in: *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*. New York, Wiley & Sons Ltd, 2003, vol. 3, 124 p.
2. Antolini B. E., Passos R. R., Ticianelli E. A. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, pp. 263—270. DOI:10.1016/S0013-4686(02)00644-8
3. Min M., Cho J., Cho K., Kim H. *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, pp. 4211—4218. DOI:10.1016/S0013-4686(00)00553-3
4. Xiong L., Kannan A. M., Manthiram A. *Electrochim. Commun.*, 2002, vol. 4, pp. 898—903. DOI:10.1016/S1388-2481(02)00485-X
5. Xiong L., Manthiram A. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2323—2329. DOI:10.1016/j.electacta.2004.10.046

6. Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 161, pp. 782—789. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.05.035
7. Antolini E., Salgado J. R.C., Giz M. J., Gonzalez E. R. *J. Hydrogen Energy*, 2005, vol. 30, pp. 1213—1220. DOI:10.1016/j.ijhydene.2005.05.001
8. Li W., Zhou W., Li H., Zhou Z., Zhou B., Sun G., Xin Q. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 1045—1055. DOI:10.1016/j.electacta.2003.10.015
9. Yuan W., Scott K., Cheng H. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 323—329. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.09.005
10. Salgado J. R.C., Antolini E., Gonzalez E. R. *J. of Power Sources*, 2005, vol. 141, pp. 13—18. DOI:10.1016/j.jpowsour.2004.08.048
11. Harikumar K. R., Ghosh S., Rao C. N.R. *X J. Phys. Chem. A*, 1997, vol. 101 pp. 536—540.
12. Sang J. S., Han-Ik J., Hyun T. K., Sang H. M. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 163, pp. 403—408. DOI:10.1016/j.jpowsour.2006.09.008
13. Vukmirovic M. B., Zhang J., Sasaki K^a, Nilekar A. U., Uribe F., Mavrikakis M., Adzic R. R. *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, pp. 2257—2263. DOI:10.1016/j.electacta.2006.05.062
14. Yu S., Lou Q., Han K., Wang Z., Zhu H. *J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, pp. 13365—13370. DOI:10.1016/j.ijhydene.2012.06.109
15. Koh J. H., Abbaraju R., Parthasarathy P., Virkar A. V. *J. of Power Sources*, 2014, vol. 261, pp. 271—277. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.03.102
16. Wojtysiak S., Solla-Gullón J., Dłu`zewski P., Kudelski A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 441, pp. 178—183. DOI:10.1016/j.colsurfa.2013.09.008
17. Pryadchenko V. V., Galustov A. D., Mikheykina E. B., Srabionyan V. V., Avakyan L. A., Zubavichus Y. V., Zizak I., Gurepman V. E., Bugaev L. A. *J. of Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 3217—3227. DOI:10.1021/jp512248y
18. Hassan A., Carreras A., Trincavelli J., Ticianelli A. *J. of Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 712—720. DOI:10.1016/j.jpowsour.2013.09.001
19. Coloma F., Escribano A. S., Fierro J. L.G., Rodr'iguez-Reinoso F. *Langmuir*, 1994, vol. 10, pp.750—755. DOI: 10.1021/la00015a025
20. Tian J. H., Wang F. B., Shan Z. Q., Wang R. J., Zhang J. Y. *J. Appl. Electrochem*, 2004, vol. 34, pp. 461—467. DOI:10.1023/B: JACH.0000021860.94340.02
21. Hinds G. *NPL Report*, United Kingdom, 2005, 468 p.
22. Kang M., Bae Y. S., Lee C. H. // *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 1512—1516. DOI:10.1016/j.carbon.2005.01.035
23. Mazurek M., Benker N., Roth C., Fuess H. *Fuel Cells*, 2006, vol. 6, pp. 208—213. DOI: 10.1002/fuce.200600012
24. Cheng H., Yan W., Scott K. *Fuel Cells*, 2007, vol. 7, pp. 16—20. DOI: 10.1002/fuce.200500253
25. 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
26. Guterman V. E., Belenov S. V., Lastovina T. A., Fokina E. P., Prutsakova N. V., Konstantinova Ya. B. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2011, vol. 47, no. 8, pp. 933—937. DOI:10.1134/S1023193511080052
27. Guterman V. E., Pakharev A. Yu., Tabachkova N. Yu. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113—120. DOI:10.1016/j.apcata.2012.11.041
28. Rui L., Chunhui C., Tiantian Z., Zhen H., Bing L., Andrzej W., Jianxin M. *J. of Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 190—198. DOI:10.1016/j.jpowsour.2012.09.073

Пахареv Андрей Юрьевич — аспирант химического факультета, Южный федеральный университет, тел.: +7(908) 5026790, e-mail: pakharev88@mail.ru

Табачкова Наталья Юрьевна — к. ф.-м. н., доцент, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»; тел.: +7(495) 6384445, e-mail: ntabachkova@gmail.com

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

Pakharev Andrey Yu. — postgraduate student of the Faculty of Chemistry, Southern Federal University; ph.: +7(908) 5026790, e-mail: pakharev88@mail.ru

Tabachkova Natalia Yurievna — Cand. Sci. (Phys. — Math.), Associate Professor, National University of Science and Technology «MISIS»; ph.: +7(495) 6384445, e-mail: ntabachkova@gmail.com

Guterman Vladimir Efimovich — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Dean of the Faculty of Chemistry, Southern Federal University; ph.:+7(863) 2975151, e-mail: gut57@mail.ru