

УДК 541.138

УСТОЙЧИВОСТЬ К ДЕГРАДАЦИИ И АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2020 г. В. А. Богдановская^а, *, А. В. Кузов^а, **, М. В. Радина^а, В. Я. Филимонов^а, Г. М. Сударев^а, М. А. Осина^б

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский просп., 31, Москва, 119071 Россия

^бНациональный исследовательский университет “МЭИ”
ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250 Россия

*e-mail: bogd@elchem.ac.ru

**e-mail: scourge@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2017 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 15.05.2020 г.

Платиновые катализаторы, синтезированные на углеродных нанотрубках (УНТ), с содержанием драгоценного металла 20 и 40 мас. % исследованы в модельных условиях и в составе катодов мембранно-электродных блоков (МЭБ) водородо-воздушных топливных элементов (ТЭ) с протонпроводящим полимерным электролитом (ППЭ). Показано влияние состава активных слоев (АС) катодов и мембранно-электродных блоков (МЭБ) в целом на активность и стабильность работы синтезированных каталитических систем. Устойчивость к деградации изучена методом ускоренного стресс-тестирования (УСТ) путем многократного циклического изменения потенциала катода в диапазоне 0.6–1.3 В. Показано, что синтезированные катализаторы характеризуются более высокой устойчивостью к деградации, по сравнению с коммерческим 60Pt/C (HiSPEC). Вклад в суммарные потери электрохимических, омических и транспортных составляющих зависит от общей величины поверхности платины в АС, определяющей плотность тока поляризации, и массы Pt на носителе. Более высокие омические и транспортные потери у катализатора с содержанием Pt 40 мас. %, по сравнению с катализатором, содержащим 20 мас. % платины, обусловлены структурными характеристиками – уменьшением объема и размера пор УНТ при нанесении большей массы металла.

Ключевые слова: водородо-воздушный топливный элемент, электрокатализ, мембранно-электродный блок, стабильность катализаторов, углеродные нанотрубки, размеры и объем пор, величина поверхности

DOI: 10.31857/S042485702011002X

ВВЕДЕНИЕ

Создание электрокатализаторов для катодов топливных элементов является одной из наиболее сложных задач, что связано с необходимостью обеспечения целого ряда требований к ним. С одной стороны, для изготовления АС катода, которые должны быть достаточно тонкими, массовая доля платины должна составлять 60–70%, как это имеет место в наиболее активных коммерческих моноплатиновых катализаторах. С другой стороны, необходимость снижения расхода платины и повышение ее устойчивости к растворению потребовали поиска путей решения этих задач. Наибольшее внимание к настоящему моменту было уделено разработке би- и триметаллических систем (PtM₁ и PtM₁M₂), где M₁ и M₂ – переходные

металлы (Fe, Ni, Co, Cr и другие). Показано [1–8], что образование сплавов со структурой ядро–оболочка обеспечивает существенное увеличение активности платины, и таким образом может быть снижен ее расход. Синтезированный катализатор PtCoCr/C, при использовании в качестве носителя сажи XC72 [9] и содержании платины до 50 мас. % показывает высокую активность и более высокую стабильность по сравнению с коммерческими моноплатиновыми катализаторами. Свойства платины в составе оболочки отличаются от свойств моноплатины, благодаря лигандному влиянию ядра, в результате которого хемосорбция на поверхности платины кислородсодержащих частиц из воды затруднена. Меньшее заполнение поверхности хемосорбированным кислородом обеспечивает благоприятную для разрыва O–O-связи

адсорбцию молекулярного кислорода и тем самым повышается селективность реакции электровосстановления O_2 до воды. Кроме того, чем меньше кислородсодержащих частиц, а также сульфат-анионов (в ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом) адсорбируется на поверхности Pt, и которые являются начальной стадией растворения металла, тем выше устойчивость катализатора к деградации. Однако, наряду с деградацией собственно металлической фазы, разрушению в жестких условиях функционирования катода ТЭ подвергается также носитель, в качестве которого чаще всего используют турбоэлектродный углерод (сажу). Поиски устойчивого к окислению и разрушению носителя показывают, что наиболее перспективными для этих целей являются углеродные нанотрубки (УНТ). УНТ представляют собой графеноподобный материал, величина удельной поверхности и пористая структура которого могут быть изменены в широких пределах. Следует отметить также, что к настоящему времени УНТ (одностенные и мультистенные) выпускаются как за рубежом, так и в России. По стабильности в атмосфере кислорода при повышенных температурах и низких pH (условия на катоде ТЭ) УНТ [10–13] значительно превосходят сажи, а их пористая структура характеризуется обширным набором пор, включая мезопоры. Использованию УНТ в качестве носителей при синтезе катализаторов для ТЭ посвящено много работ [10–17], которые включают исследования в модельных условиях и в составе МЭБ ТЭ. Наиболее общий вывод, который может быть сделан на основании этих исследований, заключается в том, что УНТ имеют более высокую устойчивость к деградации, что в свою очередь обеспечивает повышение стабильности катализатора в целом. Значительное внимание уделяют изучению влияния функционализации или допирования на стабильность и активность катализаторов, синтезированных на них [16–22]. Модифицирование поверхности направлено на дальнейшее повышение устойчивости углеродного материала к окислению. Кроме того, на поверхности УНТ увеличивается количество кислород- и/или азотсодержащих групп, которые служат центрами связывания платины в процессе синтеза катализатора и обеспечивают образование наноразмерных частиц и равномерное распределение их по поверхности носителя [19–23]. Кроме того, УНТ имеют высокую электропроводность, а в их структуру входят мезопоры, необходимые для транспорта реагентов, например, в источниках тока. Эти свойства нанотрубок [15] свидетельствуют о перспективности их применения при создании электрокатализаторов для ТЭ. Однако, сделать вывод о том, какой именно тип УНТ следует выбрать в качестве носителя, в настоящее время не представляется возможным, поскольку

до недавнего времени коммерческое производство УНТ отсутствовало, а синтезированные в лабораторных условиях образцы отличались по характеристикам. Наряду с положительными свойствами следует отметить, что необходимой стадией при использовании УНТ в качестве носителя является проведение предварительной функционализации поверхности с целью синтеза на ней различных групп, необходимых для закрепления наночастиц металла [20, 21].

Целью данной работы является исследование влияния содержания платины в каталитических системах, синтезированных на УНТ, на электрокаталитическую активность в реакции восстановления кислорода и устойчивость к деградации при исследованиях в модельных условиях и в составе МЭБ низкотемпературного топливного элемента с протонпроводящим полимерным электролитом. Новизна настоящей работы заключается в использовании УНТ отечественного производства, а также в комплексном подходе к оценке характеристик катализаторов. Всестороннее исследование, начиная от стадии функционализации УНТ, синтеза катализаторов, изучения их свойств в модельных условиях и заканчивая испытаниями активности и стабильности в составе МЭБ водородо-воздушных ТЭ, а также в выяснении влияния массы катализатора и содержания Pt, на активность и устойчивость к деградации синтезированных каталитических систем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве носителя для синтеза катализаторов использовали нанотрубки Таунит М, производства ООО “НаноТехЦентр” РФ (УНТТ) и для сравнения нанотрубки фирмы Bayer (УНТВ). Характеристики синтезированных катализаторов сравнивали с коммерческим катализатором фирмы HiSPEC 9000 с содержанием платины 60 мас. % (в дальнейшем – 60Pt/C) и синтезированным катализатором 20Pt/XC72.

Полиольный метод синтеза катализаторов. Метод заключается в восстановлении ионов платины многоосновным спиртом (этиленгликолем) при температуре, близкой к его температуре кипения. Навеску нанотрубок, подвергнутых обработке в щелочи, помещали в стакан, добавляли этиленгликоль (ос. ч. ЗАО “ЭКОС-1”, Россия) (на 1 мг УНТ 1 мл спирта) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Для сравнения 20% платиновый катализатор был синтезирован на саже XC72 при тех же условиях. Суспензию углеродного материала перенесли в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой, обратной холодильником и капилляром для барботирования аргона. Колбу устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином, и размещенную на магнитной

мешалке. В капельную воронку помещали водный раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (фирма “Аурат”), баню нагревали до 130–150°C и по каплям вводили раствор хлорплатината в суспензию нанотрубок. Температурную обработку, барботирование аргоном и перемешивание магнитной мешалкой продолжали в течение всего времени синтеза. Полученную смесь отстаивали, промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф (80°C). При синтезе катализатора с массовым содержанием платины 40% продолжительность введения платины была увеличена в два раза.

Предварительная подготовка УНТТ, которая в данном случае заключалась в их обработке в щелочи или кислоте, обеспечивала образование на поверхности кислородсодержащих групп. При этом пористая структура и величина удельной поверхности нанотрубок не должны существенно изменяться, поскольку эти характеристики необходимы носителям, используемым при синтезе катализаторов для ТЭ, так же как наличие кислородсодержащих групп, обеспечивающих связывание катиона платины и более равномерное распределение наночастиц металла по поверхности.

Обработка в 1 М NaOH. Навеску (400 мг) УНТТ помещали в термостойкий стакан и приливали 200 мл 1 М NaOH. При постоянном перемешивании магнитной мешалкой стакан нагревали до 100°C. Нагрев и перемешивание вели в течение 1 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры, отмывали водой до нейтрального значения pH и сушили при 80°C в сушильном шкафу. Нанотрубки, обработанные в 1 М NaOH, в дальнейшем обозначали – УНТТ_{NaOH}.

Обработка в 1 М HNO₃. Обработку нанотрубок проводили в тех же условиях, что и в щелочи, но навеску УНТТ (400 мг) помещали в 200 мл 1 М HNO₃. Сухие функционализированные нанотрубки взвешивали и помещали в бюкс и для их обозначения использовали УНТТ_{HNO₃}.

Определение массовой доли платины в составе катализатора проводили спектрофотометрическим методом. Массовое содержание платины в катализаторах изменялось в пределах $\pm 5\%$. Методика определения количества платины основана на измерении оптической плотности раствора комплекса платины с хлоридом двухвалентного олова (SnCl_2) [24], оптимизированная применительно к катализаторам, нанесенным на дисперсный углеродный материал. Образование комплексов платины с хлоридом олова характерно для всех металлов платиновой группы, в связи с чем, эта методика не является специфической при анализе смеси платиновых металлов. В то же время при наличии единственного металла платиновой группы методика вполне специфична и чувствительна. По спектрам раствора регистри-

ровали изменение оптической плотности при длине волны 403 нм. Предварительно строили калибровочную кривую по зависимости оптической плотности от известной массы платины в образце, по которой определяли содержание Pt в пробе. Среднюю величину оптической плотности определяли по четырем параллельным измерениям.

Модельные исследования синтезированных катализаторов и сопоставление их характеристик с результатами, полученными при исследовании коммерческой 60Pt/C-системы, – необходимая начальная стадия для выбора катализатора, перспективного для изготовления активных слоев катодов ТЭ. Перед проведением измерений катализаторы из разных партий смешивали для получения каталитической системы, содержащей 20 или 40% платины.

Подготовка электродов для модельных измерений. Измерения по определению электрохимически активной поверхности (ЭАП) и активности катализаторов проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке на дисковом электроде из стеклоуглерода в 0.5 М H₂SO₄ в инертной атмосфере или в атмосфере кислорода, соответственно, с нанесенным тонким слоем дисперсного катализатора [23]. Для формирования тонкого слоя катализатора готовили каталитические “чернила”, путем диспергирования катализатора (2 мг) в 500 мкл изопропилового спирта, в который добавляли 2.5 мкл раствора Nafion® (Aldrich), предварительно разбавленного изопропиловым спиртом до содержания 1%. Суспензию наносили на дисковый электрод из стеклоуглерода из расчета 100–150 мкг катализатора на см² геометрической поверхности электрода, что, как показано в [23], закрывало диск и обеспечивало равномерность поверхности нанесенной дисперсной системы для электролита и кислорода. Электродом сравнения служил насыщенный Ag/AgCl электрод. Все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода в растворе электролита. Величину удельной поверхности платины в составе катализатора рассчитывали из циклических вольтамперограмм (ЦВА) по количеству электричества, пошедшего на десорбцию водорода, за вычетом заряда двойнослойной области, при использовании удельной величины 0.21 мКл/см², как описано в работе [9]. Расчет проводили по ЦВА, полученной после пропускания не менее 10 циклов при скорости наложения потенциала 0.10 В/с в области потенциалов 0.05–1.4 В при комнатной температуре.

Поляризационные кривые получали при скорости развертки потенциала 0.005 В/с и записи кривой в катодном и анодном направлении при температуре 60°C, близкой к температуре работы низкотемпературного водородо-воздушного ТЭ.

Величину активности определяли по току восстановления кислорода при потенциале 0.9 В на поляризационной кривой, записанной в анодном направлении. Это обеспечивало получение наиболее высоких значений тока, поскольку поверхность платины была восстановлена при достижении потенциалов менее 0.30 В на катодной ветви кривой, и на ее поверхности отсутствовали адсорбированные из воды кислородсодержащие частицы, препятствующие адсорбции молекулярного кислорода [9, 25, 26]. Расчет значений электрокаталитической активности различных катализаторов из поляризационных кривых, измеренных в анодном направлении, и сопоставление ее с результатами измерений в ТЭ, является в значительной степени условным, поскольку в реальных условиях работы ТЭ значения потенциалов, при которых кислородсодержащие частицы восстанавливаются (менее 0.30 В), не достигаются. При сравнении так же следует принимать во внимание, что в модельных условиях катализатор находится в свободном электролите большого объема, в то время как в ТЭ – это малый объем полимерного электролита.

Определение устойчивости катализаторов к деградации в модельных условиях осуществляли методом циклирования потенциала в области 0.6–1.3 В при скорости наложения потенциала 0.10 В/с в атмосфере аргона. Через определенные промежутки времени (количество циклов) записывали ЦВА и поляризационную кривую для оценки изменения поверхности и активности исследуемой системы. Для этого заменяли электролит, продували аргоном и при комнатной температуре записывали ЦВА, а затем раствор насыщали кислородом, устанавливали температуру 60°C и записывали поляризационную кривую при вращении электрода. Характеристики определяли, как описано выше.

Методика формирования мембранно-электродных блоков. Основной задачей настоящей работы являлось исследование катализаторов в составе катодов МЭБ, поэтому в качестве мембраны была выбрана коммерческая протонпроводящая мембрана Nafion 212 (толщина 50 мкм), обладающая высокими показателями стабильности и проводимости. В качестве иономера использовали 5%-ный раствор Nafion в смеси низкомолекулярных алифатических спиртов (Aldrich). Количество иономера в активном слое катода было выбрано в соответствии с соотношением (Nafion/углеродный материал (Nf/C)), равным 0.6 от массы носителя, в данном случае УНТ, по аналогии с работой [27], где было проведено исследование влияния соотношения Nf/C на характеристики МЭБ. Показано, что оптимальным является отношение 0.6 на катоде и 1.0 на аноде. Для нанесения АС электродов готовили суспензию из катализатора и Nafion (отдельно для катода и анода),

количество компонентов, в зависимости от нагрузки по платине, рассчитывали на величину поверхности электродов (25 см²). С помощью аэрографа напыляли суспензии для катода и анода на мембрану Nafion 212 с противоположных сторон. Газодиффузионные слои (ГДС) совмещали с АС катода и анода и прессовали при температуре 135°C и давлении прессования 60 кг/см² в течение 1 мин. В качестве ГДС использовали графитизированные материалы Sigraset марки 10ВС. Продолжительность прессования составляла 30 с. В качестве катализатора АС анода использовали 60Pt/C при соотношении Nf/C = 1.0, нагрузка по платине составляла 0.32–0.35 мг_{Pt}/см². При этом исходили из того, что анодная реакция не лимитирует эффективность работы МЭБ. Количество платины в АС катода составляло 0.41–0.46 или 0.61–0.63 мг_{Pt}/см², если не указано особо в каждом конкретном случае, при соотношении Nf/C = 0.6.

Проведение ускоренного стресс-тестирования (УСТ). Собранный МЭБ устанавливали в испытательную ячейку (Arbin, 25 см²), моделирующую одиночный топливный элемент. Ячейку подсоединяли к испытательным стендам (ElectroChem или Arbin) и выводили на рабочие условия (температура, давление, расходы газов, увлажнение). Экспресс-тестирование МЭБ проводили путем многократного циклического изменения напряжения в интервале потенциалов 0.6–1.3 В со скоростью развертки 0.10 В/с. В ходе УСТ проводили наложение 2000 циклов. Циклирование осуществляли в инертной атмосфере. Через катодное пространство пропускали инертный газ (аргон) при 100% увлажнении и расходе газа 50 мл/мин. В анодное пространство подавали чистый водород при 100% увлажнении и расходе 50 мл/мин. Периодически (через 500 циклов) проводили измерение величины электрохимически активной поверхности платины в составе АС катода по ЦВА, записанным при скорости развертки потенциала 0.05 В/с. При записи ЦВА, в этих условиях, анод служил вспомогательным электродом и электродом сравнения, относительно которого записывали циклическую вольтамперограмму на катоде. Разрядные *U, I*-кривые в атмосфере кислорода получали перед началом УСТ, для фиксации исходных характеристик МЭБ, а также после наложения необходимого количества циклов. *U, I*-кривые с исследуемыми МЭБ записывали в потенциодинамических условиях: от величины устанавливаемого НРЦ до значения 0.20–0.50 В со скоростью наложения потенциала 0.002 В/с. Измерения проводили на чистом водороде (анод) и воздухе либо кислороде (катод), при избыточном давлении газов 1 атм, либо без избыточного давления, 100% увлажнении и расходе подаваемых газов 200 мл/мин при температуре ячейки 65°C.

Таблица 1. Состав поверхности исходных (УНТВ и УНТТ) и УНТТ после обработки в кислоте или щелочи по данным РФЭС (величины энергии связи электронов элемента в максимуме// и доля элемента на поверхности в ат. %). Приведены значения максимумов для кислорода (по отношению к пику C1s графита, $E_{св}$ которого равна 284.5 эВ)

Энергия связи элемента // содержание, ат. %	УНТВ	УНТТ	УНТТ _{NaOH}	УНТТ _{HNO₃}
C1s, эВ*//ат. %	284.5*/98.89	284.6*/99.66	284.7*/97.33	284.6//77.12; 284.9//10.85; 286.7//2.73; 287.8//1.69; 288.9//1.47; 290.7//3.13
Суммарное количество углерода, ат. %	98.89	99.66	97.33	96.99
O1s, эВ* // ат. % в кислород-содержащих группах	532.4*/1.11	532.8*/0.34	532.9*/1.11	531.5*/0.82
Суммарное количество кислорода, ат. %	1.11	0.34	2.67	3.01

* Величина энергии связи электронов в максимуме для элемента, эВ. Допустимые отклонения ± 0.2 эВ.

Степень деградации катодного катализатора оценивали по изменению величины ЭАП катодного катализатора в АС. Величину активности определяли по разрядным кривым (величина I при $i = 0.5$ А/см²). В ходе экспресс-тестирования на промежуточных стадиях проводили измерение омического сопротивления МЭБ и величины кроссовера водорода через мембрану. Омическое сопротивление МЭБ и сопротивление полимерного электролита в АС определяли методом спектроскопии электрохимического импеданса с использованием PARSTAT 2273 (Princeton Applied Research). Подробное методика измерения и расчетов описана в [27].

Структурные исследования. Структурные исследования каталитических систем осуществляли в процессе их изготовления, в ходе испытаний в модельных условиях, до и после испытаний в составе МЭБ ТЭ.

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотермы адсорбции паров азота при температуре 77 К, измеренной на объемной высоковакуумной адсорбционной установке ASAP-2020 MP Micromeritics USA в интервале относительных давлений от 10^{-6} до 0.99 объемным методом. Удельную поверхность определяли методом БЭТ [28]. Для расчета поверхности мезо- и микропор применяли ВЖН ((Barrett–Joyner–Halenda) и t -plot методы [28–30].

РФЭ спектры поверхности были получены на Оже-микроскопе (Вакуум Джерейторз, Великобритания) с приставкой CLAM2. Источником немонахроматического излучения служил Al-анод (200 Вт). Калибровку шкалы прибора проводили

по пикам $Cu2p_{3/2} = 932.6$ эВ и $Au4f_{7/2} = 84.0$ эВ металлических образцов, предварительно очищенных ионным травлением. Положение наблюдаемых пиков стандартизовали по положению пика углерода C1s. Воспроизводимость положения наблюдаемых пиков составляла ± 0.2 эВ. Для обзорного спектра энергию пропускания анализатора устанавливали равной 100 эВ, а для определения количественного состава (C1s и O1s) использовали энергию анализатора 50 эВ. При получении количественных соотношений использовали коэффициенты чувствительности, приведенные в программе обработки спектров VG1000. Глубина определения состава поверхностного слоя составляла 10 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предварительных экспериментах при синтезе моноплатинового катализатора были использованы УНТТ без обработки. Величина активности этой каталитической системы (20Pt/УНТТ) составила при 0.90 В ~ 55 А/Г_{Pt}, поверхность платины не превышала 30 м²/г. С целью повышения активности моноплатинового катализатора была проведена предварительная обработка носителя (УНТТ) с целью увеличения его электрохимически активной поверхности и активности в реакции восстановления кислорода.

На рис. 1 и в табл. 1 представлены данные, полученные методом РФЭС на УНТТ, после различной обработки. Из представленных данных следует, что доля кислорода на поверхности увеличивается, а также изменяется состав кислород-содержащих групп при энергии связи электронов

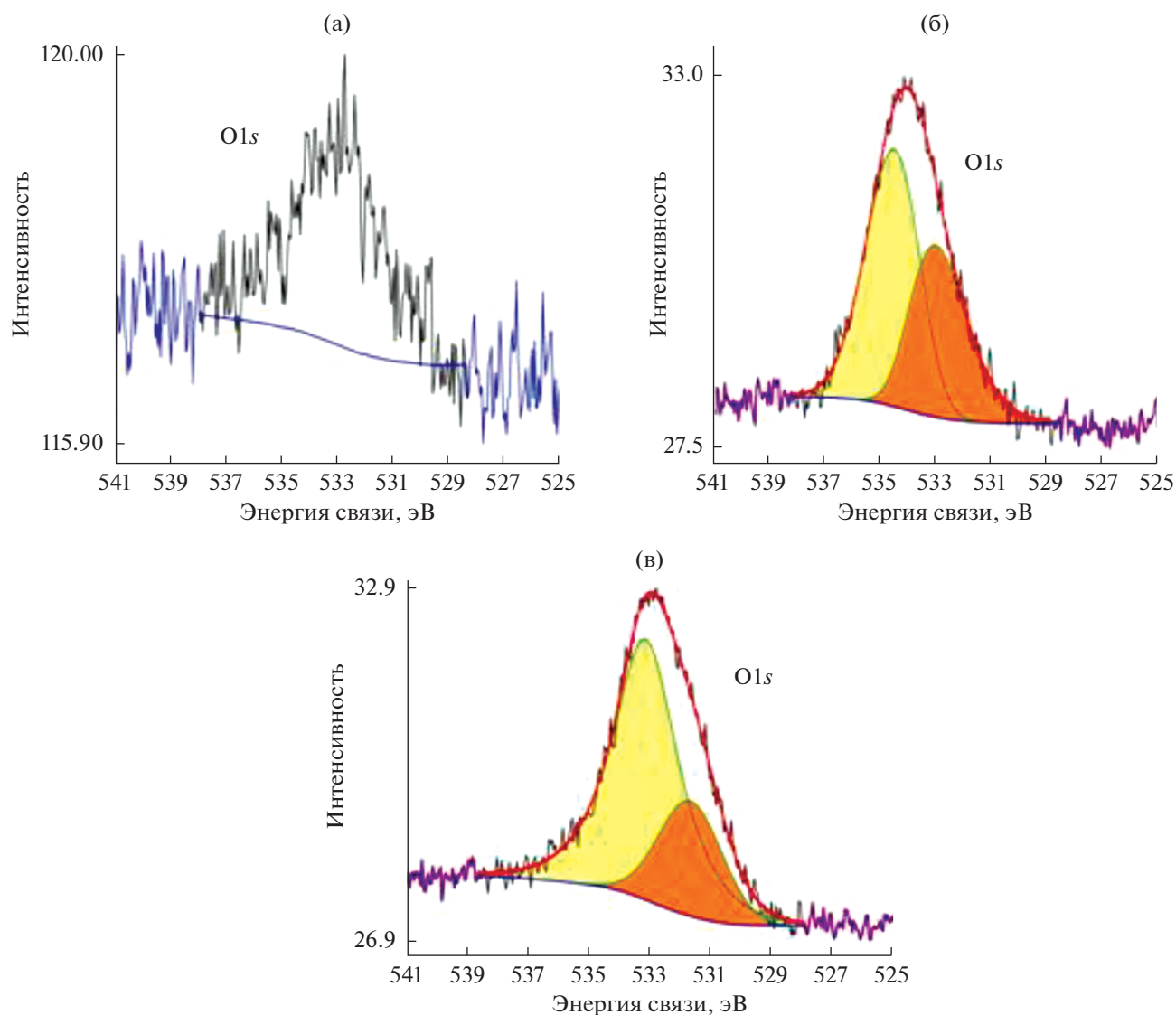


Рис. 1. РФЭ-спектры кислорода на УНТТ: (а) без обработки; (б) после обработки в щелочи; (в) после обработки в кислоте.

кислорода (табл. 1). При этом суммарное количество кислорода на поверхности увеличивается в ряду: $УНТТ_{исх} < УНТТ_{NaOH} < УНТТ_{HNO_3}$. Такой же ряд зависимости суммарной доли кислорода на поверхности стеклоглерида наблюдали в работах [31–34] в зависимости от обработки углеродных материалов (УМ) в кислоте или в щелочи. При этом функционализация приводит к значительному (более чем в два раза) увеличению кислорода на поверхности по сравнению с УМ без обработки. В то же время суммарное количество кислорода на функционализированных УНТ отличается незначительно, что также согласуется с результатами работы [33]. Наблюдаемые различия в РФЭ спектрах на рис. 1 связаны преимущественно с изменением соотношения различных групп. Однако

выделить ту или иную группу на поверхности при использовании результатов только РФЭС измерений затруднительно и требуется проведение исследований с использованием других методов. Можно говорить только о вероятности присутствия кислорода в связи (C=O) на поверхности в составе карбонильных, лактонных и карбоксильных групп при $E_{св} = 531.37$ эВ; в хинонных и карбонильных групп при $E_{св} = 532.9$ эВ, и кислорода (–C–O) в составе лактонных, гидроксильных или фенольных групп при $E_{св} = 533.3$ эВ. Карбоксильные группы характеризуются энергией связи электронов 533.9 эВ, по данным, опубликованным в работах [32–34], посвященных исследованию функциональных групп на поверхности углеродного материала, полученных при использо-

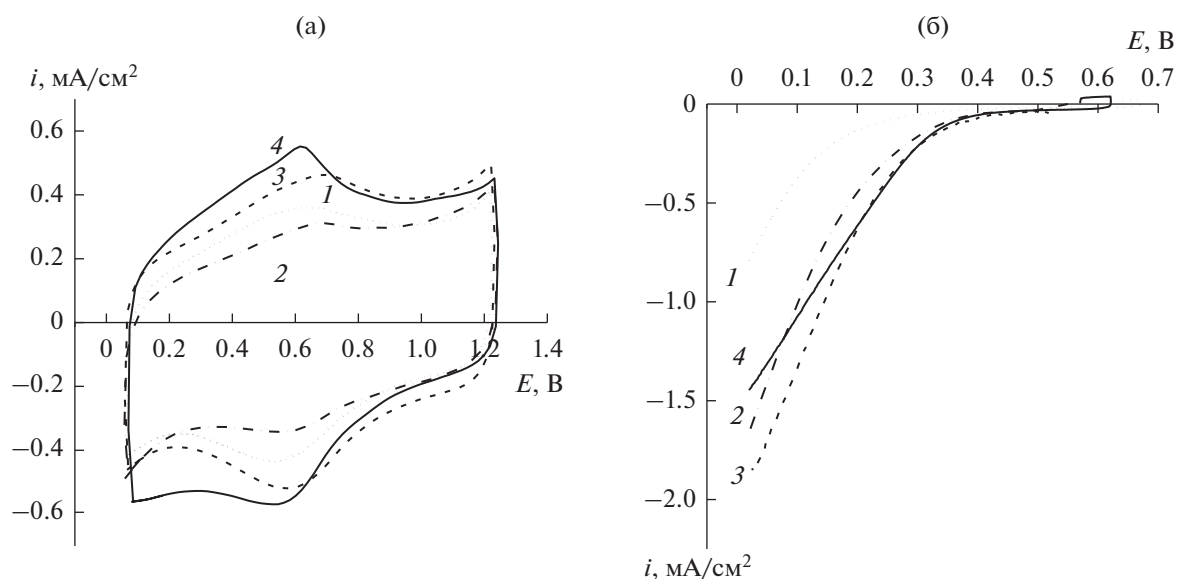


Рис. 2. (а) ЦВА на дисковом электроде с нанесенным УМ. Скорость развертки потенциала – 0.10 В/с; комнатная температура, атмосфера – аргон. (б) Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на дисковом электроде с нанесенным УМ. Скорость развертки потенциала 0.005 В/с, скорость вращения электрода – 1500 об/мин, 60°C, атмосфера – кислород. 0.5 М H_2SO_4 ; на электроде 150 $\mu\text{г}_{\text{УМ}}/\text{см}^2$: 1 – УНТТ_{исх}; 2 – УНТВ_{исх}; 3 – УНТТ_{NaOH}; 4 – УНТТ_{HNO₃}.

вании нескольких различных методов их идентификации.

В спектре углерода C1s основная энергия связи электронов 284.5 соответствует связи C=C (в исследованных образцах доля углерода с таким типом связи составляет около 90%, следовательно вклад других групп незначителен). В табл. 1 представлена суммарная величина углерода, включающая углерод с другими типами связи, их доля составляет около 10%.

На УНТ, подвергнутых функционализации, атомы кислорода являются активными центрами для связывания катионов платины, и увеличение количества активных центров обеспечивает образование мелких частиц металла, как показано в работе [33] и ссылках в ней. Кроме того, после функционализации величина поляризационной емкости нанотрубок (которая характеризует величину электрохимически активной поверхности) увеличивается (рис. 2а, кривые 3, 4), как после обработки в щелочи, так и в кислоте. По активности в реакции восстановления кислорода карбоксильные кислородсодержащие группы по данным [31–35], проявляют большую активность в реакции восстановления кислорода. Однако, как следует из рис. 2б, исследуемые УНТ по активности при потенциале 0.20 В располагаются в ряд, совпадающий с рядом величин количества кислорода на поверхности: УНТТ_{HNO₃} ≥ УНТТ_{NaOH} > УНТВ_{исх} > > УНТТ_{исх} (рис. 2б).

Таким образом, УНТТ, подвергнутые функционализации, имеют более высокую ЭАП и активность в реакции восстановления кислорода, по сравнению с УНТ без обработки. При выборе метода функционализации в данной работе руководствовались задачей, связанной с подготовкой поверхности носителя для синтеза моноплатинового катализатора. В связи с этим был выбран простой метод мягкой обработки. Мягкая обработка в щелочи обеспечивает удаление примесей (остатки каталитических систем, используемых при синтезе УНТ) и функционализацию поверхности без жесткого окисления и разрушения пористой структуры. Для сравнения использовали обработку в азотной кислоте, которая приводит к сильному окислению поверхности, и разрушению структуры. Как показано на рис. 2б, характеристики УНТ, определенные для нанотрубок после обработки в кислоте или в щелочи, в отношении активности в реакции восстановления кислорода близки между собой (рис. 2б), а величина удельной поверхности больше в случае УНТ, обработанных в щелочи (табл. 2).

На рис. 3 представлены ЦВА, полученные на катализаторах с содержанием платины 20 и 40 мас. % и использовании в качестве носителя УНТ_{NaOH}. При равном количестве катализатора на электроде (100 $\mu\text{г}/\text{см}^2$), масса платины в два раза меньше в 20% катализаторе. ЦВА в представленном виде практически совпадают, однако поляризационная емкость в области потенциалов,

Таблица 2. Структурные и электрохимические ($S_{\text{ЭАП}}, j_{0,9 \text{ В}}$) характеристики УНТТ и платины, нанесенной на них, массовая активность приведена при $E = 0.9 \text{ В}$; 60°C ; $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$

Материал	Параметр				
	суммарный объем пор, см ³ /г	$S(\text{БЭТ}), \text{ м}^2/\text{г}$	$S(\text{наружн.}), \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{ЭАП}}, \text{ м}^2/\text{гPt}$	$j, \text{ мА}/\text{мгPt}$
УНТТ _{исх}	3.92	211	211	—	—
УНТТ _{HNO₃}	2.908	227	204	—	—
40Pt/УНТТ _{HNO₃}	0.35	147	116	43	56
УНТТ _{NaOH}	4.76	297	273	—	—
20Pt/УНТТ _{NaOH}	4.30	228	210	40	63
40Pt/УНТТ _{NaOH}	1.83	158	149	55	82
60Pt/С (HiSPEC)	1.15	286	226	60	70

где отсутствуют максимумы, характеризующие процессы на частицах платины, больше в случае системы 20Pt/УНТТ_{NaOH}. Как показано в работах [23, 36], величина поверхности УНТТ при нанесении 20 мас. % платины, определенная по методу БЭТ, и их пористая структура изменяются незначительно (табл. 2). Величины площади поверхности платины, рассчитанные по водородной области ЦВА ($\text{м}^2/\text{гPt}$) для каталитических систем с содержанием платины 20 и 40 мас. %, составляют 40 ± 2 и $55 \pm 3 \text{ м}^2/\text{гPt}$ соответственно. Необходимо также отметить, что положение потенциалов максимумов десорбции кислорода, при записи ЦВА в одинаковых условиях, несколько отличаются и составляют 0.755 и 0.764 для 20 и 40%-го катализатора, соответственно. Это указывает на более прочное связывание кислорода, хемосорбированного из воды, на наночастицах платины при ее содержании 20 мас. %.

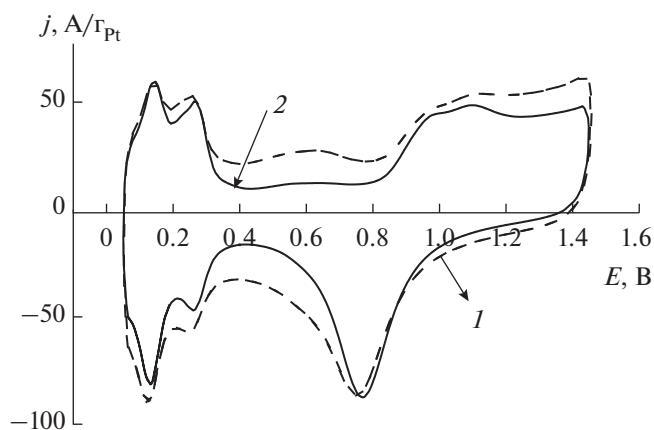


Рис. 3. ЦВА, полученные на УНТТ_{NaOH} с нанесенной Pt, мас. %: 20 – 1 и 40 – 2. На электроде $100 \text{ мкг}_{\text{кат}}/\text{см}^2$; $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, атмосфера – аргон, скорость наложения потенциала 0.10 В/с , комнатная температура.

Для определения устойчивости катализатора в процессе функционирования ТЭ осуществляли циклирование потенциала при амплитуде циклирования 0.6–1.3 В. Выбранные жесткие условия тестирования вызывают деградацию наночастиц платины и углеродного носителя [23].

Электрохимические свойства материалов (ЭАП ($S_{\text{зап}}$) и активность в реакции восстановления кислорода) оценивали до циклирования и после определенного количества циклов изменения потенциала. На рис. 4 представлены данные в относительных единицах по изменению величины поверхности Pt в процессе циклирования в модельных условиях. До циклирования величины поверхности платины составляют, $\text{м}^2/\text{г}$: 40, 36, 55, 58, а после циклирования поверхность платины уменьшилась до 34, 29, 43 и 36 для 20Pt/УНТТ_{NaOH}, 20Pt/ХС72, 40Pt/УНТТ_{NaOH} и 60Pt/С, соответственно. Рассматривая системы с 20% Pt на ХС72 и УНТТ_{NaOH} можно видеть, что снижение величины поверхности платины в первом случае составляет 20%, а на УНТТ_{NaOH} только 15%. Вероятно более высокая устойчивость УНТТ_{NaOH} к окислительному разрушению обеспечивает стабильность катализатора в целом. Увеличение массы платины, как на нанотрубках, так и на ХС72 ускоряет процессы деградации и снижение величины поверхности катализатора, что наиболее отчетливо видно для 60Pt/С, величина снижения площади поверхности составляет 38% от начальной. Для синтезированных на УНТТ_{NaOH} катализаторов: 20 и 40 мас. % Pt относительное снижение величины поверхности Pt (рис. 4, кривые 1–3) меньше после первых 500 циклов, по сравнению с Pt в коммерческом катализаторе (кривая 4), где уменьшение поверхности Pt достигает 45–50%. Для катализатора 20Pt/УНТТ_{NaOH} (рис. 4, кривая 2) величина поверхности Pt уменьшается при пропуске 500 циклов, а затем практически не изменяется. Вероятно, это связано с растворением в

свободном электролите в первую очередь наночастиц Pt малых размеров, которые растворяются и переходят в объем раствора. Это приводит к уменьшению величины площади поверхности платины [37–39]. Следует также отметить, что не всегда наблюдается прямая корреляция между размером наночастиц, активностью и величиной поверхности, что показано, например, в работах [38–40], где механизм деградации платиновых катализаторов рассмотрен с учетом ряда путей этого процесса. Поверхность Pt в катализаторе 20Pt/XC72 по мере циклирования продолжает уменьшаться, что может быть связано со свойствами носителя (сажи) и прочностью связи наночастиц платины с его поверхностью. Следует также отметить, что наибольшую ($3.1\text{--}3.4 \text{ мА/см}_{\text{геом}}^2$ и $75\text{--}80 \text{ мА/мг}_{\text{Pt}}$) удельную и массовую активность в реакции восстановления кислорода имеет катализатор с 40 мас. % Pt/УНТТ_{NaOH}. Это обусловлено большим количеством активных центров (наночастиц Pt) на единицу поверхности каталитической системы.

Таким образом, результаты модельных исследований свидетельствуют о более высокой устойчивости к разрушению в жестких условиях функционирования ТЭ синтезированных Pt/УНТТ_{NaOH} катализаторов. После 1000 циклов в интервале 0.6–1.3 В по стабильности исследованные системы могут быть расположены в ряд: 20Pt/УНТТ_{NaOH} > 20Pt/XC72 > 40Pt/УНТТ_{NaOH} > 60Pt/C. При одинаковой массовой доле платины большую стабильность имеет катализатор, нанесенный на УНТТ_{NaOH}. При этом величина потенциала полу волны в реакции восстановления кислорода достигает 0.89–0.90 В для всех синтезированных каталитических систем. Селективность в отношении восстановления кислорода до воды (n – число переносимых электронов на молекулу кислорода, которое при восстановлении кислорода до воды составляет 4) высокая, и величина n составляет 3.9–4.0.

В табл. 2 представлены структурные и электрохимические характеристики УНТТ, до и после нанесения на них платины. Как видно, обработка в кислоте и в щелочи приводит к изменению структурных параметров УНТ. В большей степени структура изменяется при обработке в щелочи, что выражается в увеличении поверхности по БЭТ, а также величины поверхности и удельного объема мезопор (табл. 2). После синтеза на УНТТ_{NaOH} моноплатиновых катализаторов величины поверхности и удельного объема пор снижаются, однако в случае 20Pt/УНТТ_{NaOH} этот эффект выражен в меньшей степени, по сравнению с 40Pt/УНТТ_{HNO3}. При синтезе 20%-ного катализатора, как было показано ранее [23, 36], изменение структурных характеристик после нанесения

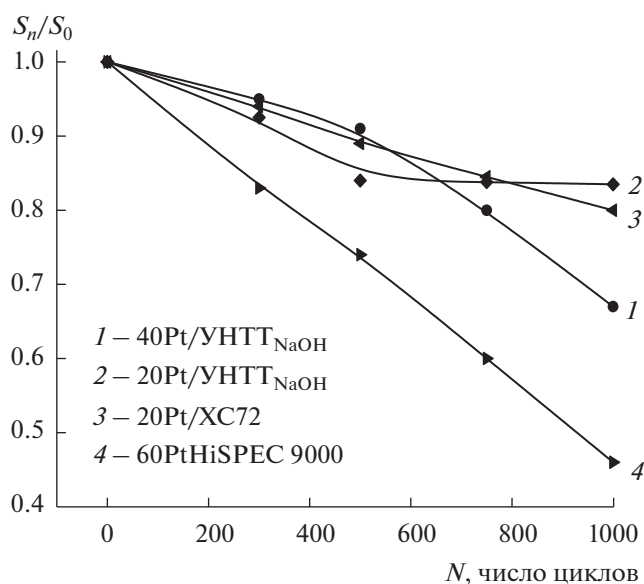


Рис. 4. Относительное изменение поверхности платины в составе катализаторов при циклировании потенциала электрода в области $\Delta E = 0.6\text{--}1.3$ В в зависимости от числа циклов. Дисковый электрод с нанесенным катализатором $0.10 \text{ мг}_{\text{кат}}/\text{см}^2$, $0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$, атмосфера – аргон, скорость развертки потенциала 0.10 В/с , комнатная температура.

платины обусловлено только незначительным смещением максимального размера пор в сторону меньших значений (от интервала радиуса пор: 10–30 нм до 10–20 нм).

Результаты исследований, проведенных в модельных условиях, показывают, что монометаллические катализаторы, синтезированные на нанотрубках марки Таунит М, подвергнутых предварительной обработке в щелочи, по активности или превосходят коммерческий катализатор 60Pt/C, а по стабильности значительно превышают его (рис. 4). Можно выделить ряд факторов, влияющих на активность и устойчивость моноплатиновых катализаторов, синтезированных полиольным методом на УНТТ, подвергнутых функционализации. В зависимости от использованного метода обработки на поверхности образуются различное количество кислородсодержащих групп, таких как карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и др. В свою очередь в зависимости от состояния поверхности носителя (количества и природы кислородсодержащих групп) распределение и размеры наночастиц платины отличаются, кроме того изменяется пористая структура. Структура каталитической системы, содержащей 40% платины, заметно отличается от пористой структуры исходного носителя (табл. 2) и структуры нанотрубок, обработанных щелочью или кислотой. Вероятно, это связано с

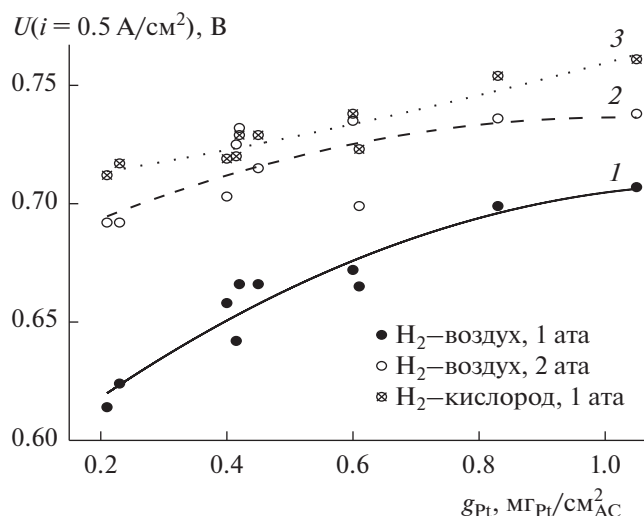


Рис. 5. Зависимость напряжения при плотности тока 0.5 A/cm^2 от загрузки АС катода по платине на основе $40\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$, $\text{Nf/C} = 0.6$. Анод во всех случаях 60Pt/C , 0.35 мгPt/cm^2 , $\text{Nf/C} = 1.0$. Давление прессования МЭБ 60 кг/cm^2 , 135°C , 1 мин.

уменьшением размеров пор при закреплении на их поверхности наночастиц платины.

С использованием синтезированных катализаторов были изготовлены МЭБ и проведены их испытания в водородо-воздушных (кислородных) ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом.

Предварительно для оптимизации архитектуры электродов МЭБ были проведены исследования по влиянию на их характеристики состава активного слоя, загрузки катода по платине, давления кислорода и давления прессования МЭБ. На рис. 5 представлена зависимость напряжения при плотности тока 0.5 A/cm^2 от загрузки платины в АС катода. На воздухе без избыточного давления зависимость выражена в большей степени (рис. 5, кривая 1). При увеличении массы платины от 0.2 до 1.0 мг/cm^2 при испытаниях без избыточного давления газов напряжение изменяется от 0.62 до 0.71 В . Это связано с увеличением суммарной площади электрохимически активной поверхности платины (числа активных центров платины), доступных для кислорода воздуха (рис. 6, кривая 1). На это указывает также тот факт, что с увеличением загрузки по платине транзист (снижение) напряжения уменьшается от 0.15 до 0.07 В при поляризации током 7.5 А (0.30 A/cm^2) в атмосфере воздуха (рис. 6, кривая 2). При большой загрузке по платине за счет увеличения общей ЭАП снижается удельная плотность тока. Чем меньше плотность тока поляризации, тем меньше снижение напряжения (транзист) во времени при условии

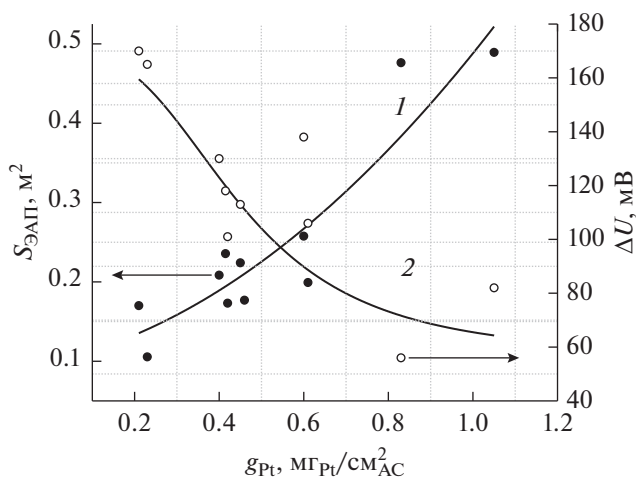


Рис. 6. Зависимость величины площади электрохимически активной поверхности платины в составе активного слоя катода (1) и транзиста (падение) напряжения ТЭ (2) при $I_{\text{const}} = 7.5 \text{ А}$ (0.30 A/cm^2) от загрузки по платине ($40\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$).

эффективной подачи кислорода в зону реакции. Использование в качестве носителя углеродных нанотрубок, имеющих большой объем мезопор, приводит к тому, что толщина активного слоя катода увеличивается по сравнению с катализатором на основе сажи. Это может приводить к росту транспортных потерь и снижению величины предельного тока. Однако, при изготовлении АС из катализатора 20Pt/УНТТ с близкими величинами загрузки по платине ($0.40\text{--}0.60 \text{ мг/cm}^2$) толщина слоя практически не изменялась при использовании давления прессования до 80 кг/cm^2 . На рис. 7 и 8 представлены характеристики МЭБ, изготовленных с использованием 20%- и 40%-ных катализаторов $\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$. Как видно, при приблизительно равной загрузке по платине и прочих равных условиях характеристики МЭБ не слишком сильно отличаются между собой за исключением величины удельной поверхности платины в составе активного слоя. В катализаторе 20Pt/УНТ величина электрохимически активной площади поверхности платины равна $23 \text{ м}^2/\text{г}$, а в случае 40Pt/УНТ — $43 \text{ м}^2/\text{г}$, что составляет около ~ 57 и $\sim 80\%$ по отношению к результатам, полученным в модельных условиях. Это свидетельствует о более высокой эффективности использования Pt в АС катода МЭБ в случае его формирования на основе $40\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$. Несмотря на низкий коэффициент использования Pt в АС катода на основе катализатора $20\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$ величина напряжения при плотности тока 0.50 A/cm^2 в атмосфере кислорода составляет 0.745 В ($\pm 5 \text{ мВ}$) для катализаторов с 20 и 40 мас. % Pt. При этом транзист при работе ТЭ на постоянной заданной

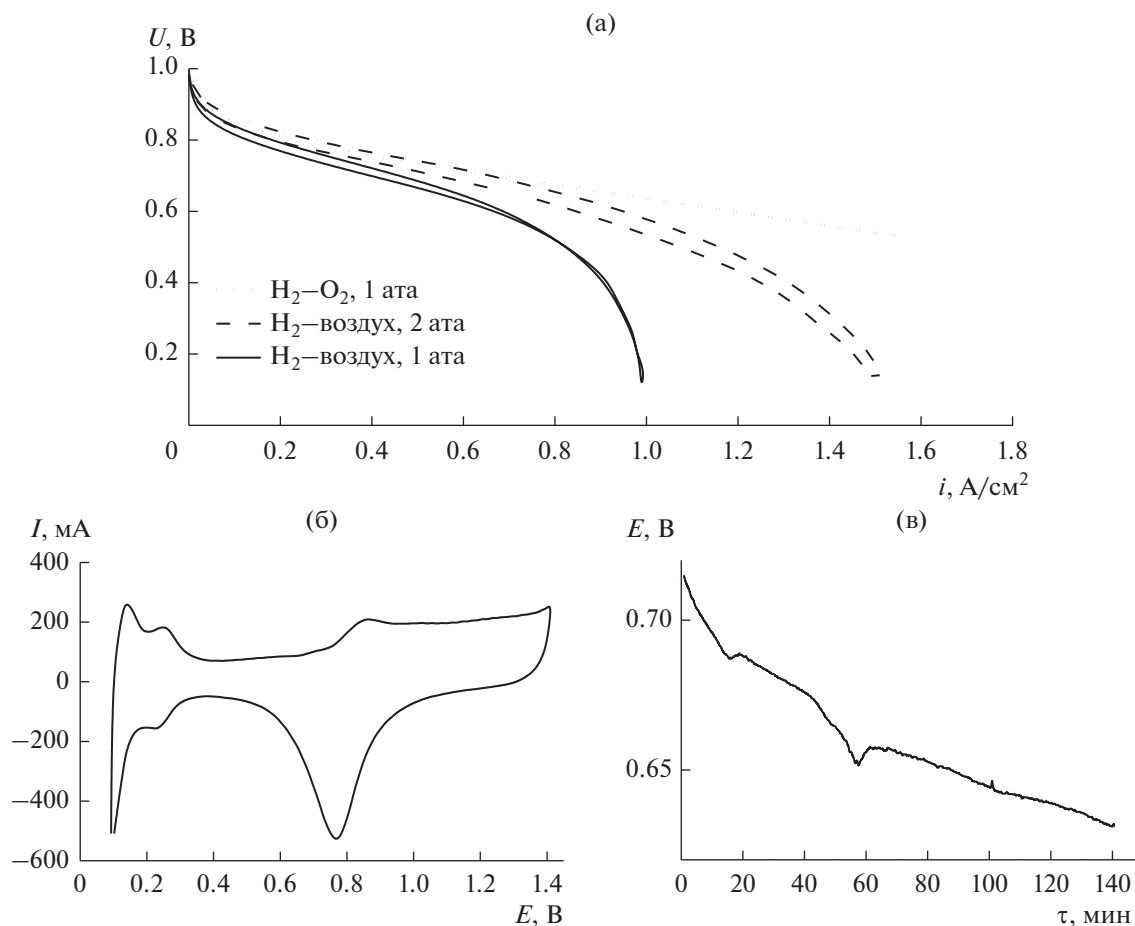


Рис. 7. (а) Разрядные кривые; (б) ЦВА катода, 50 мВ/с; (в) транзистент напряжения: 0.3 А/см². МЭБ 25 см², мембрана Nafion 212, 65°C, ГДС 10BC. Катод: 20Pt/УНТТ_{NaOH} – 0.63 мг_{Pt}/см²; Nf/C = 0.6. Анод: 60Pt/C – 0.32 мг_{Pt}/см²; Nf/C = 1.0.

плотности тока (0.3 А/см²) рис. 7 и 8, значительно меньше при использовании катализатора 40Pt/УНТТ_{NaOH}, благодаря большей суммарной величине ЭАП этого катализатора. Более высокие величины транзистента, при использовании в АС катализатора 20Pt/УНТТ, связаны с тем, что величина суммарной ЭАП меньше, и следовательно реальная плотность тока выше. При увеличении загрузки этого катализатора до 0.63 мг_{Pt}/см² транзистент, при прочих равных условиях, уменьшается. Толщина слоя (загрузка платины от 0.4 до 0.6 мг_{Pt}/см²) не оказывает заметного влияния на характеристики катода, как следует из рис. 5 и 6. При этом суммарная поверхность платины при загрузке 0.63 мг_{Pt}/см² равна поверхности платины в АС на основе катализатора 40Pt/УНТТ при его массе на электроде 0.43 мг_{Pt}/см² (табл. 3).

Как известно, причиной снижения токовых характеристик в ходе длительной работы ТЭ являются деградационные процессы различного

происхождения. Результирующие потери напряжения могут быть оценены методом разделения потерь по методике, описанной в работе [27]. На рис. 9 представлена схема расчета составляющих поляризационных потерь: электрохимической, омической и транспортной на примере вольтамперной кривой водородо-воздушного ТЭ, снятой перед началом УСТ.

Отклонение потенциала реакции восстановления кислорода от равновесного значения на катоде МЭБ ΔU определяется по формуле:

$$\Delta U = E_{\text{равн}} - U, \quad (1)$$

где $E_{\text{равн}}$ – равновесный потенциал реакции, В; U – экспериментальное значение напряжения, В.

Для расчета омических потерь использовали величину высокочастотного омического сопротивления ($R_{\text{ом}}^{\text{ВЧ}}$), определенного методом импедансных измерений. $R_{\text{ом}}^{\text{ВЧ}}$ соответствует сопротивлению мембраны и контактов в ТЭ и не изменяет-

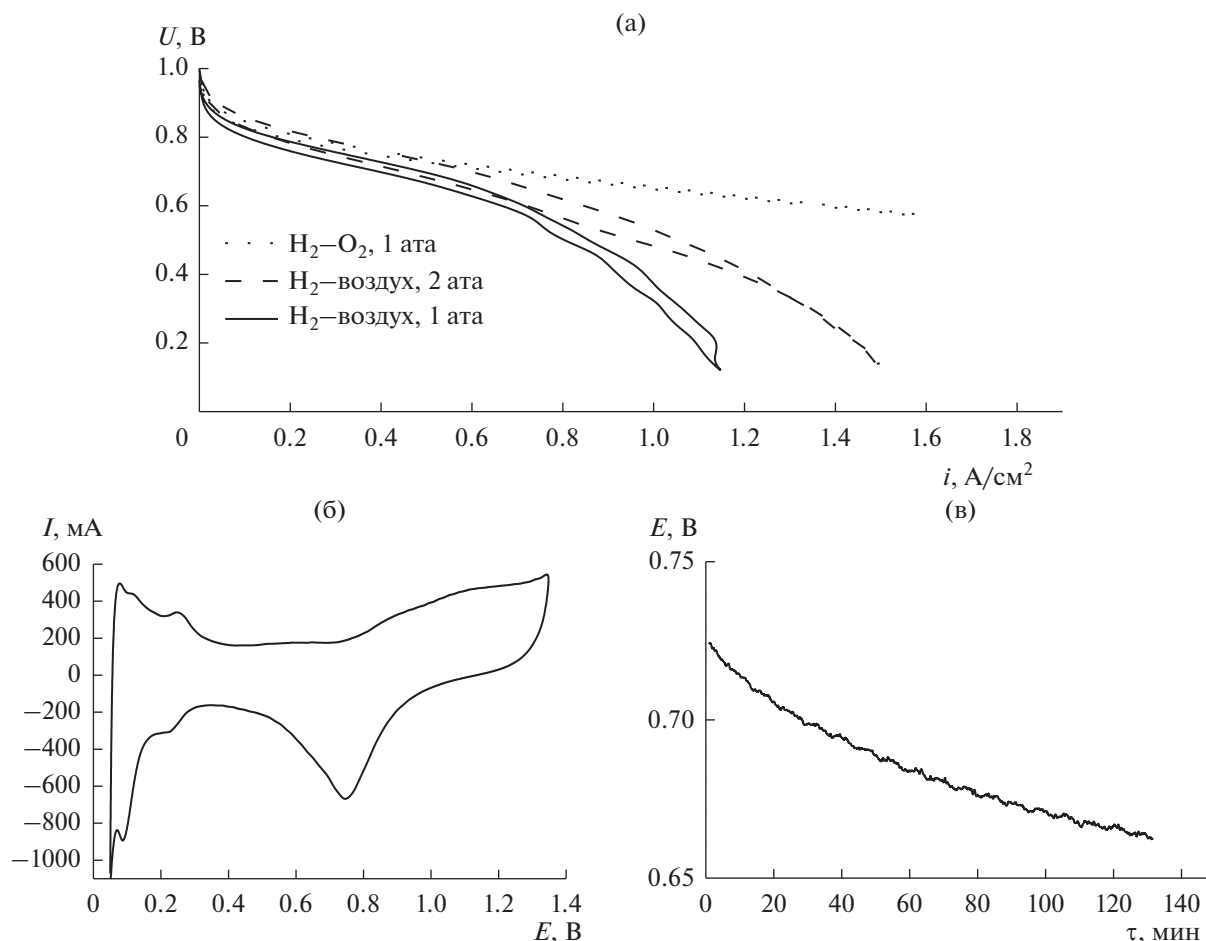


Рис. 8. (а) Разрядные кривые; (б) ЦВА катода, 50 мВ/с; (в) транзистент напряжения: 0.3 А/см². МЭБ 25 см², мембрана Nafion 212, 65°C, ГДС 10ВС. Катод: 40Pt/УНТТ_{NaOH} – 0.61 мг_{Pt}/см²; Nf/C = 0.6. Анод: 60Pt/C – 0.32 мг_{Pt}/см²; Nf/C = 1.0.

ся при использовании различных катализаторов по данным работы [27], и составляет:

$$\Delta U_{\text{ом}} = R_{\text{ом}}^{\text{вч}} \cdot i. \quad (2)$$

Активационные потери обусловлены кинетикой реакции. Анализ разрядных кривых в полулогарифмических координатах показывает, что для разрядных кривых в области напряжений 0.8–0.9 В наблюдается участок с наклоном $\sim 2.3RT/F$, который соответствует кинетическому режиму генерации тока [27], отсутствию транспортных потерь, и наблюдаемые токовые характеристики соответствуют массовой активности катализатора. Экстраполяция этого наклона на обратимое значение потенциала кислородной реакции (расчитанное с учетом температуры измерений в ТЭ) позволяет определить ток обмена i_0 кислородной реакции.

Зная коэффициент b , экспериментальное значение плотности тока на разрядной кривой i , и

значение тока обмена i_0 , можно определить активационные потери η_a по формуле:

$$\eta_a = \frac{b}{2.3} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right). \quad (3)$$

Транспортные потери обусловлены подводом реагентов к поверхности АС. При известной величине ΔU , омических $\eta_{\text{ом}}$ и активационных η_a потерях, можно определить транспортные потери $\eta_{\text{тр}}$ по формуле:

$$\eta_{\text{тр}} = \Delta U - \eta_{\text{ом}} - \eta_a. \quad (4)$$

Потери на аноде считали пренебрежимо малы. Каждый эксперимент УСТ воспроизведен не менее 3 раз, точность определения величины U составляет ± 5 мВ. Результаты расчетов отдельных составляющих потерь представлены в табл. 3.

Из представленных данных следует, что суммарные и активационные потери до УСТ практически совпадают для катализаторов Pt/УНТ и несколько больше на 60Pt/C. Близость величин

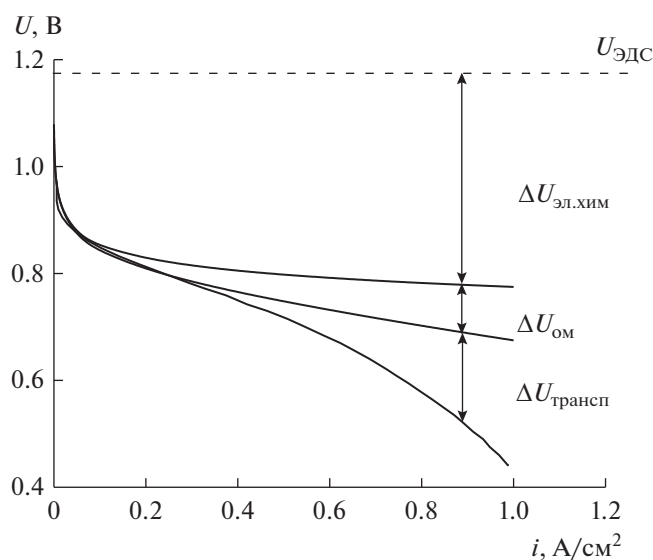


Рис. 9. Схема расчета составляющих потерь напряжения для МЭБ, H_2 -воздух ТЭ, МЭБ 25 cm^2 , мембрана Nafion 212, 65°C , ГДС 10BC, без избыточного давления. Катод: 60 Pt/C , 0.44 mgPt/cm^2 ; $\text{Nf/C} = 0.6$. Анод: 60 Pt/C – 0.32 mgPt/cm^2 ; $\text{Nf/C} = 1.0$.

суммарных потерь до УСТ на 20%- и 40%-ных катализаторах обусловлена тем, что реальная плотность тока в них, благодаря равной суммарной величине ЭАП Pt за счет несколько большей нагрузки в случае 20 Pt/УНТ , одинакова (табл. 3). При равной величине плотности поляризующего тока могут быть выявлены транспортные и омические составляющие потерь, которые увеличиваются в процессе УСТ в катализаторах $40 \text{ Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$ и 60 Pt/C . Это, вероятно, связано с деградацией носителя в присутствии более высокого содержания Pt. Кроме того, при нанесении на УНТТ Pt в количестве 40% структура материала изменилась и, как показано в табл. 2, уменьшились объем, размеры пор и величина наружной поверхности. В

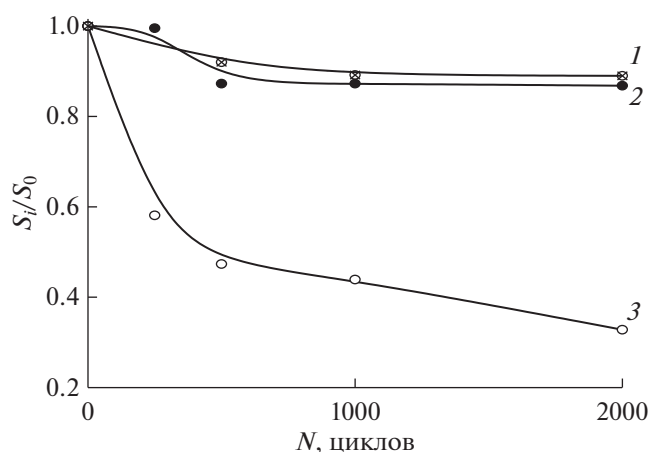


Рис. 10. Снижение площади активной поверхности платины в ходе УСТ для катализаторов: 1 – $20 \text{ Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$, 0.63 mgPt/cm^2 , $\text{Nf/C} = 0.6$; 2 – $40 \text{ Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$, 0.43 mgPt/cm^2 , $\text{Nf/C} = 0.6$; 3 – 60 Pt/C , 0.44 mgPt/cm^2 , $\text{Nf/C} = 0.6$. Анод 60 Pt/C , 0.35 mgPt/cm^2 , $\text{Nf/C} = 1.0$.

катализаторе $20 \text{ Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$ нанесение платины не приводит к заметным изменениям пористой структуры (табл. 2). Стадией, определяющей характеристики при проведении УСТ, является суммарная величина ЭАП, и реальная (по сравнению с заданной) плотность тока поляризации. При близких величинах суммарной ЭАП платины, как показано в табл. 3, на первый план выступают транспортные ограничения, которые больше в катализаторах высокого содержания платины. На рис. 10 представлено снижение, в относительных единицах, ЭАП платины, определенной из ЦВА, записанных на катодах ТЭ. Как видно, в ходе УСТ в случае 60 Pt/C катализатора происходит снижение ЭАП платины в 3 раза. В случае катализаторов $\text{Pt/УНТТ}_{\text{NaOH}}$, эта величина (уменьшение ЭАП платины) не превышает 15%.

Таблица 3. Омические, электрохимические и транспортные потери ТЭ с катодами на основе 20 и 40% Pt/УНТТ и 60% Pt/C (HiSPEC 9000), в ходе УСТ ТЭ на воздухе

Катализатор	Загрузка, mgPt/cm^2 *	Измерение	U , В при $I = 0.5 \text{ A/cm}^2$	Доля потерь при $I = 0.5 \text{ A/cm}^2$, мВ // %			
				$\Sigma \Delta U$, мВ	$\Delta U_{\text{эл-хим}}$	$\Delta U_{\text{омич}}$	$\Delta U_{\text{трансп}}$
20% Pt/УНТТ _{NaOH}	0.63 (25.2)	До УСТ	0.667	519	424 // 80	65//12	30 // 8
			2000 циклов	0.657	539	417 // 77	65//12
40% Pt/УНТТ _{NaOH}	0.46 (25.3)	До УСТ	0.677	519	366 // 71	74//14	79 // 15
			2000 циклов	0.655	540	358 // 66	76//14
60% Pt/C (HiSPEC 9000)	0.44 (26.4)	До УСТ	0.720	538	418 // 81	70//7	50 // 12
			2000 циклов	0.620	636	567 // 68	21//22

* В скобках указана суммарная величина ЭАП платины при данной загрузке.

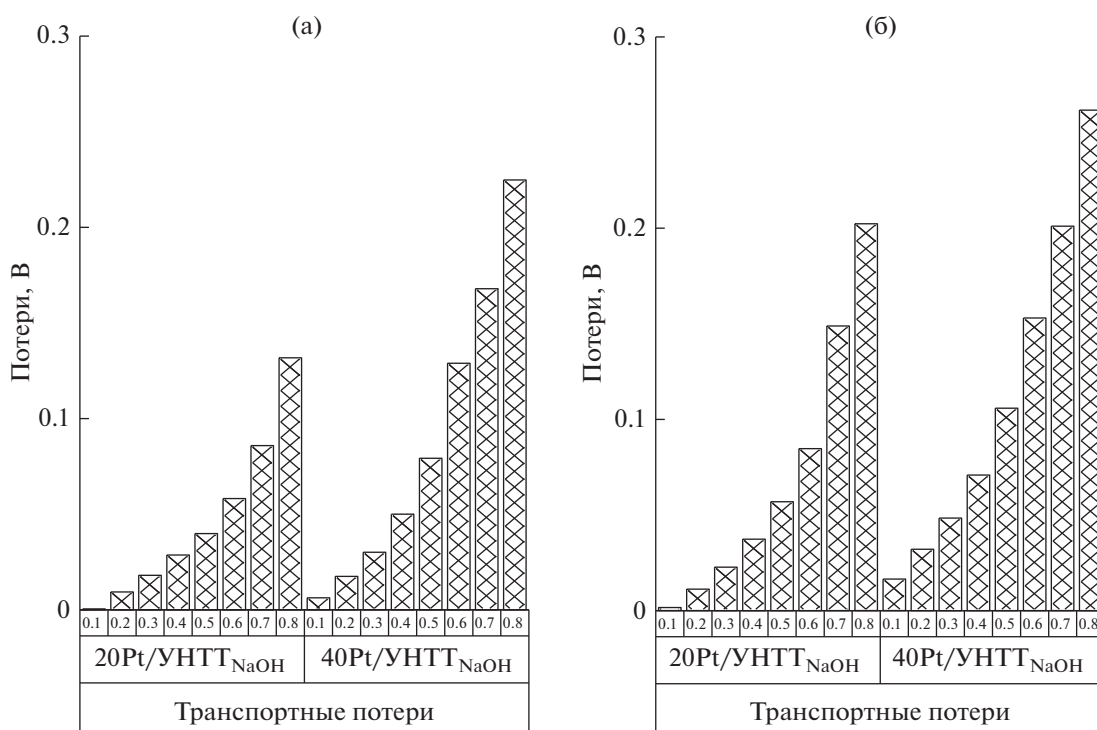


Рис. 11. Распределение транспортных потерь в зависимости от плотности тока для 20Pt/УНТТ_{NaOH} и 40Pt/УНТТ_{NaOH}: а – до циклирования; б – после 2000 циклов.

Характер происходящих деградационных процессов позволяет выявить различия в характеристических параметрах для МЭБ, выведенных на рабочий режим и МЭБ, прошедших УСТ. Активационные потери для всех катализаторов вносят наибольший вклад в суммарные потери напряжения, однако их величина после УСТ изменяется незначительно для катализаторов, синтезированных на УНТТ, и заметно возрастает на коммерческом катализаторе. Значительное снижение ЭАП платины и рост омической составляющей потерь, вероятно, указывают на разрушение носителя и осыпание платины, вызывающие снижение напряжения при плотности тока 0.5 А/см² (до 0.620 В). Для катализаторов, синтезированных на УНТТ_{NaOH}, величина напряжения после УСТ составляет 0.655–0.657 В (табл. 3). Таким образом, по мере циклирования проявляются в большей степени преимущества каталитических систем, синтезированных на УНТТ_{NaOH}, обладающих более высокой стабильностью. Увеличение транспортных потерь в каталитической системе 40Pt/УНТТ_{NaOH} может быть связано со структурой катализатора в целом, поскольку объем и размеры пор уменьшились после нанесения 40% металла и поверхность по БЭТ в этой системе составляет около 150 м²/г ($S_{\text{УНТТ}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$), суммарный объем пор также значительно уменьшился (от 24.48 до 11.09 и от 4.76 до 1.83 см³/г), со-

ответственно, что приводит к увеличению транспортных потерь по доставке кислорода (воздуха) к активным центрам восстановления кислорода. Влияние загрузки по платине в пределах 0.40–0.60 мг/см² не приводит к существенному изменению характеристик катода МЭБ (рис. 5, 6). Кроме того, разную загрузку платины выбрали для того, чтобы получить близкие величины суммарной ЭАП для разных катализаторов. Аналогичное влияние углеродной подложки на характеристики МЭБ установлено в работе [40]. Показано, что максимальная мощность достигается при использовании в активном слое электродов мультистенных нанотрубок с нанесенным катализатором, которые, благодаря пористой структуре активного слоя, обеспечивают лучшие транспортные свойства по кислороду и протону. Влияние транспорта реагентов особенно заметно при повышении разрядной плотности тока и наблюдается для катализаторов с 20 и 40 мас. % Pt (рис. 11), поскольку транспортные потери возрастают при высоких плотностях тока. Это указывает на необходимость оптимизации активного слоя катода при использовании катализаторов, отличающихся по структурным характеристикам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что массовое содержание платины в катализаторах Pt/УНТТ_{NaOH} оказывает различное

влияние на величину составляющих деградационных потерь. Суммарные и активационные потери практически совпадают (табл. 3) у катализаторов с массовым содержанием платины 40% и 20%, при условии, что величины ЭАП Pt, при выбранных нагрузках по платине совпадают. При этом в процессе УСТ увеличивается доля транспортных потерь в системе 40Pt/УНТТ_{NaOH}, и структурные параметры каталитической системы изменяются (уменьшилась величина поверхности Pt, объем и размер пор), что приводит к транспортным затруднениям по доставке реагентов к активным центрам.

В катоде с АС на основе 60Pt/C, несмотря на более тонкий слой (за счет высокого массового содержания Pt), транспортные потери обусловлены отсутствием мезопор в катализаторе, синтезированном на микропористом углеродном носителе. В этом случае характеристикой, определяющей эффективность процесса, становится структура активного слоя катода, обеспечивающая транспорт кислорода. После УСТ в результате деградации углеродного материала омические и транспортные потери увеличиваются, чему способствует и значительное содержание платины. При этом омические и транспортные потери выше, чем у 20%-ной платины на УНТТ_{NaOH}, что связано со структурными различиями. Основные изменения (увеличение) транспортных потерь обусловлены структурными параметрами катализаторов — уменьшением размера и объема пор преимущественно в катализаторе с содержанием платины 40 мас. %, которое происходит непосредственно после нанесения такого количества платины. Уменьшение размера пор приводит к затруднениям по доставке кислорода в зону реакции, что требует оптимизации архитектуры активного слоя каталитической системы.

Катализаторы, синтезированные на УНТТ, подвергнутых функционализации в NaOH, превосходят по стабильности коммерческий моноплатиновый катализатор (60Pt/C), благодаря более высокой устойчивости УНТТ_{NaOH}. Характеристики каталитических систем (активность и стабильность) с 20 и 40% Pt, нанесенными на УНТТ_{NaOH} превышают таковые, полученные на коммерческом катализаторе, после 2000 циклов электрохимического тестирования методом циклирования напряжения. Следует также отметить, что увеличение массовой доли платины на одном и том же носителе ускоряет деградацию.

БЛАГОДАРНОСТИ

Аналитические измерения выполнены на оборудовании центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р., Богдановская, В.А., Гаврилов, Ю.Г., Жутаева, Г.В., Казанский, Л.П., Кольцова, Э.М., Кузов, А.В., Лозовая, О.В., Модестов, А.Д., Радина, М.В., Филимонов, В.Я. PtCoCr катализаторы для катодов ТЭ: электрохимическая активность, содержание платины, тип носителя, структура и свойства. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. С. 127. [Tarasevich, M.R., Bogdanovskaya, V.A., Gavrilov, Yu.G., Zhutaeva, G.V., Kazanskii, L.P., Kol'tsova, E.M., Kuzov, A.V., Lozovaya, O.V., Modestov, A.D., Radina, M.V., and Filimonov, V.Ya., PtCoCr Catalysts for Fuel Cell Cathodes: Electrochemical Activity, Pt Content, Substrate Nature, Structure and Corrosion Properties, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface*, 2013, vol. 49, p. 125.]
2. Тарасевич, М.Р., Богдановская, В.А., Андреев, В.Н. Современные электрокатализаторы для топливных элементов с протонпроводящим полимерным электролитом. *Катализ в промышленности*. 2014. № 2. С. 16. [Tarasevich, M.R., Bogdanovskaya, V.A., and Andreev, V.N., Modern electrocatalysts for fuel cells with a proton-conductive polymeric electrolyte, *Kataliz v promyshlennosti* ((in Russian), 2014, no. 2, p. 16.]
3. Maniwan, W., Poochinda, K., and Hunsom, M., Activity and stability of Pt_xCr/C catalyst for oxygen reduction reaction: Effect of the Pt : Cr ratio and heat treatment atmosphere, *International J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 21404.
4. Groger, O., Gasteiger, H.A., and Suchsland, J.-P., Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells?, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. A2605.
5. Sorsa, O., Romar, H., Lassi, U., and Kallio, T., Co-electrodeposited Mesoporous PtM (M = Co, Ni, Cu) as an Active Catalyst for Oxygen Reduction Reaction in a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 49.
6. Long, N.V., Yang, Y., Thi, C.M., Minh, N.V., Cao, Y., and Nogami, M., The development of mixture, alloy, and core-shell nanocatalysts with nanomaterial supports for energy conversion in low-temperature fuel cells, *Nano Energy*, 2013, vol. 2, p. 636.
7. Stassi, A., Gatto, I., Monforte, G., Baglio, V., Passalacqua, E., Antonucci, V., and Arico, A.S., The effect of thermal treatment on structure and surface composition of PtCo electro-catalysts for application in PEMFCs operating under automotive conditions, *J. Power Source*, 2012, vol. 208, p. 35.
8. Wang, K.-C., Huang, H.-C., and Wang C.-H., Synthesis of Pd@Pt₃Co/C core-shell structure as catalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, *Internat. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 11771.
9. Богдановская, В.А., Красильникова, О.К., Кузов, А.В., Радина, М.В., Тарасевич, М.Р., Аваков, В.Б., Ка-

- пустин, А.В., Ландграф, И.К. Электрохимические и структурные характеристики PtCoCr/C катализатора с содержанием платины 50 мас. % и катод на его основе для топливного элемента. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 685. [Bogdanovskaya, V.A., Krasilnikova, O.K., Kuzov, A.V., Radina, M.V., Tarasevich, M.R., Avakov, V.B., Kapustin, A.V., and Landgraf, I.K., Electrochemical and structure characteristics of PtCoCr/C—catalyst with platinum content 50 wt % and cathode on its basis for fuel cell with proton-conducting polymer electrolyte, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 602.]
10. Тарасевич, М.Р., Богдановская, В.А., Лозовая, О.В., Малеева, Е.А., Кольцова, Э.М. Новые носители: углеродные нанотрубки, оксиды титана и графеноподобные материалы и катализаторы для топливных элементов на их основе. *Альтернативная энергетика и экология*. 2012. № 01(105). С. 82. [Tarasevich, M.R., Bogdanovskaya, V.A., Lozovaya, O.V., Maleeva, E.A., and Kol'tsova, E.M., New carriers: carbon nanotubes, titanium oxide, graphene like materials and catalysts for fuel cells on their basis, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2012, no. 01(105), p. 82.]
 11. Богдановская, В.А., Радина, М.В., Лозовая, О.В., Углеродные нанотрубки – перспективные носители для синтеза катодных катализаторов PtCoCr, *Альтернативная энергетика и экология*, 2012, № 2(106), с. 91. [Bogdanovskaya, V.A., Radina, M.V., and Lozovaya, O.V., Carbon nanotubes—perspective carrier for a synthesis of cathodic catalysts PtCoCr, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2012, no. 2(106), p. 91.]
 12. Stamatina, S.N., Borghei, M., Dhiman, R., Andersen, S.M., Ruiz, V., Kauppinen, E., and Skou, E.M., Activity and stability studies of platinumized multi-walled carbon nanotubes as fuel cell electrocatalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2015, vol. 162, p. 289.
 13. Antolini, E., Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2009, vol. 88, p. 1.
 14. Martínez-Huerta, M.V. and Lázaro, M.J., Electrocatalysts for low temperature fuel cells, *Catalysis Today*, 2017, vol. 285, p. 3.
 15. Zhang, Wei and Silva, Ravi P., Application of carbon nanotubes in polymer electrolyte based fuel cells, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 29, p. 1.
 16. Иваньшина, О.Ю., Тамм, М.Е., Герасимова, Е.В., Кочугаева, М.П., Кирикова М.Н., Савилов, С.В., Яшина, Л.В. Синтез и электрокаталитическая активность композитов наночастицы платины/углеродные нанотрубки. *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47(6). С. 694. [Ivan'shin, O.Yu., Tamm, M.E., Gerasimova, E.V., Kochugaeva, M.P., Kirikova, M.N., Savilov, S.V., and Yashina, L.V., Synthesis and electrocatalytic activity of composites platinum nanoparticles/carbon nanotubes. *Неорганические материалы* (in Russian), 2011, vol. 47, no. 6, p. 694.]
 17. Mezalira, D.Z. and Bron, M., High stability of low Pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes, *J. Power Sources*, 2013, vol. 231, p. 113.
 18. Bharti, A. and Cheruvally, G., Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Power Sources*, 2017, vol. 360, p. 196.
 19. Yaragalla, S., Anilkumar, G., Kalarikkal, N., and Thomas, S., Structural and optical properties of functionalized multi-walled carbon nanotubes, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2016, vol. 41, p. 491.
 20. Melchionna, M., Marchesan, S., Prato, M., and Fornasiero, P., Carbon nanotubes and catalysis: the many facets of a successful marriage, *Catalysis Science & Technology*, 2015, vol. 5, p. 3859.
 21. Sahoo, M., Scott, K., and Ramaprabhu, S., Platinum decorated on partially exfoliated multiwalled carbon nanotubes as high performance cathode catalyst for PEMFC, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, vol. 40, p. 9435.
 22. Punetha, V.D., Rana, S., Yoo, H. J., Chaurasia, A., McLeskey, J.T., Jr., Ramasamy, M.S., Sahoo, N.G., and Choc, J.W., Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene Vinay, *Progress in Polymer Science*, 2017, vol. 67, p. 1.
 23. Богдановская, В.А., Кольцова, Е.М., Тарасевич, М.Р., Радина, М.В., Жутаева, Г.В., Кузов, А.В., Гаврилова, Н.Н. Высокоактивные и стабильные катализаторы, основанные на нанотрубках, модифицированных платиной для топливных элементов. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С.810. [Bogdanovskaya, V.A., Kol'tsova, E.M., Tarasevich, M.R., Radina, M.V., Zhutaeva, G.V., Kuzov, A.V., and Gavrilova, N.N., Highly active and stable catalysts based on nanotubes and modified platinum for fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 723.]
 24. Гинзбург, С.И., Езерская, Н.А., Прокофьева, И.В., Федоренко, Н.В., Шленская, В.И., Бельский, Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Издательство "Наука", 1972. 309 с. [Ginzburg, S.I., Ezerskaya, N.A., Prokof'eva, I.V., Fedorenko, N.V., Shlenskaya, V.I., and Bel'skii, N.K., Analytical chemistry of platinum metals (in Russian), Moscow, Nauka, 1972, 309 p.]
 25. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., and Wagner, F.T., Activity Benchmarks and Requirements for Pt, Pt-Alloy, and Non-Pt Oxygen Reduction Catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, vol. 56, no. 1, p. 9.
 26. Богдановская, В.А., Тарасевич, М.Р., Лозовая, О.В. Кинетика и механизм электровосстановления O₂ на PtCoCr/C-катализаторе с содержанием Pt 20 и 40 мас. %. *Электрохимия*. 2011, Т. 47. С. 902. [Bogdanovskaya, V.A., Tarasevich, M.R., and Lozovaya, O.V., Kinetics and mechanism of oxygen electroreduction on catalyst containing 20–40 wt % platinum PtCoCr/C, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 845.]
 27. Аваков, В.Б., Алиев, А.Д., Бекетаева, Л.А., Богдановская, В.А., Бурковский, Е.В., Дацкевич, А.А., Иваницкий, Б.А., Казанский, Л.П., Капустин, А.В., Корчагин, О.В., Кузов, А.В., Ландграф, И.К., Лозовая, О.В., Модестов, А.Д., Станкевич, М.М., Тарасевич, М.Р., Чалых, А.Е. Исследование деградации мембранно-электродных блоков водородно-кислородного (воздушного) топливного элемента

- в условиях ресурсных испытаний и циклирования напряжения. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 858. [Avakov, V.B., Aliev, A.D., Beketaeva, L.A., Bogdanovskaya, V.A., Burkovskii, E.V., Datskevich, A.A., Ivanitskii, V.A., Kazanskii, L.P., Kapustin, A.V., Korchagin, O.V., Kuzov, A.V., Landgraf, I.K., Lozovaya, O.V., Modestov, A.D., Stankevich, M.M., Tarasevich, M.R., and Chalykh, A.E., Study of degradation of membrane-electrode assemblies of hydrogen–oxygen (air) fuel cell under the conditions of life tests and voltage cycling, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p.773.]
28. Грегг, С., Синг, К., Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1084, 306 с. [Gregg, S. and Sing, K., Adsorption, specific surface, porosity (in Russian), М.: Mir, 1972, 306 p.]
29. Dubinin, M.M., *Chemistry and Physics of Carbon*. N.Y.: Marcel Dekker. 1966. V. 2, p. 51.
30. Voloshchuk, A.M., Dubinin, M.M., Moskovskaya, T.A., Ivakhnyuk, G.K., and Fedorov, N.F., Pore structure and chemical state of the surface of carbon adsorbents communication 1. Selection of the comparative isotherm of adsorption of nitrogen vapors on the surface of carbon adsorbents, *Bull. Acad. Sci. USSR, Division Chem. Sci.*, 1988, vol. 37, p. 204.
31. Huang, Z., Liao, Z., Yang, W., Zhou, H., Fu, Ch., Gong, Yi., Chen, L., and Kuang, Ya., Different types of nitrogen species in nitrogen-doped carbon material: the formation mechanism and catalytic role on oxygen reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 245, p. 957.
32. Sang, Y., Fu, A., Li, H., Zhang, J., Li, Z., Li, H., Zhao, X.S., and Guo, P., Experimental and theoretical studies on the effect of functional groups on carbon nanotubes to its oxygen reduction reaction activity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2016, vol. 506, p. 476.
33. Youngmi, Yi, Weingberg, G., Prenzel, M., Greiner, M., Neumann, S., Becker, S., and Schlögl, R., Electrochemical corrosion of glassy carbon electrode, *Catalysis Today*, 2017, vol. 295, p. 32.
34. Полянская, Е.М., Таран, О.П. Исследование функциональных групп на поверхности окисленного углеродного материала Сибунит методами кислотно-основного титрования и РФЭС. *Вестник Томского государственного университета. Химия*. 2017. № 10. С. 6. [Polyanskaya, E.M. and Taran, O.P., Research of functional groups on a surface of oxidated carbon material Sibunit methods of acid-base titration and XPS. *Vestnik Tomskogo university. Chemistry*. 2017, no. 10, p. 6.]
35. Gonzalez, E.R. and Antolini, E., Innovative Support Materials for Low-Temperature Fuel Cell Catalysts, Chapter 7, P. 341–400, in *Book Polymer Electrolyte Fuel Cells. Science, Applications, and Challenges*. Ed. by Franco, A.A. Pan Stanford Publishing. 2013.
36. Soboleva, T., Zhao, X., Malek, K., Xie, Z., Navessin, T., and Holdcroft, S., On the micro-, meso- and macroporous structures of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst layers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, vol. 2, p. 375.
37. Кольцова, Э.М., Богдановская, В.А., Тарасевич, М.Р., Василенко, В.А., Станкевич, М.М., Филиппова, М.М., Хорошавина, Е.Б. Компьютерное моделирование водородо-кислородного (воздушного) топливного элемента с учетом деградационных механизмов платинового катализатора на катоде. *Электрохимия*. 2016. Т. 52. С. 63. [Kol'tsova, E.M., Bogdanovskaya, V.A., Tarasevich, M.R., Vasilenko, V.A., Stankevich, M.M., Filippova, E.B., and Khoroshavina, A.A. Computer aided simulation of hydrogen-oxygen (air) fuel cell with regard to the degradation mechanism of platinum catalyst on the cathode, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, vol. 52, p. 53.]
38. Jomori, S., Nonoyama, N., and Yoshida, T., Analysis and modeling of PEMFC degradation: effect on oxygen transport, *J. Power Sources*, 2012, vol. 215, p. 18.
39. Guterman, V.E., Pakharev, A.Y., and Tabachkova, N.Y., Microstructure and Size Effects in Pt/C and Pt₃Ni/C Electrocatalysts Synthesised in Solutions Based on Binary Organic Solvents, *Appl. Catal. A: General*, 2013, vol. 453, p. 113.
40. Смирнова, Н.В., Куриганова, А.Б., Новикова, К.С., Герасимова, Е.В. Роль морфологии углеродного носителя в структуре каталитического слоя твердо-полимерного топливного элемента. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 999. [Smirnova, N.V., Kuriganova, A.B., Novikova, K.S., and Gerasimova, E.V., The role of carbon support morphology in the formation of catalytic layer of solid-polymer fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 899.]