

УДК 544.653

АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ ПЛАТИНОВОГО НАНОСТРУКТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА ДОПИРОВАННЫЙ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ

© 2022 г. Е. А. Могучих^{а, *}, К. О. Паперж^а, А. А. Алексеенко^а,
Е. Н. Грибов^б, В. Е. Гутерман^а

^аЮжный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: liza.moguchix@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2021 г.

После доработки 30.12.2021 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

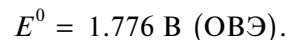
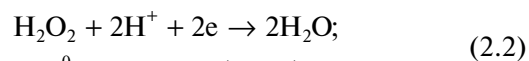
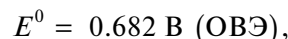
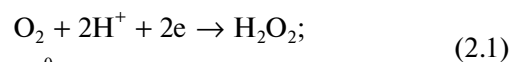
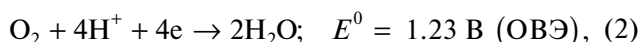
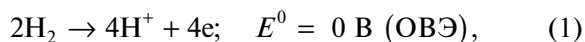
Проведен сравнительный анализ микроструктуры и электрохимического поведения платинового катализатора PCN, синтезированного с использованием допированного азотом углеродного носителя, и коммерческого Pt/C-электрокатализатора HiSPEC3000. Катализатор PCN характеризуется меньшим размером наночастиц платины и проявляет не только более высокую активность в реакции электровосстановления кислорода, но и более высокую коррозионно-морфологическую стойкость в кислой среде.

Ключевые слова: наночастицы, Pt-электрокатализаторы, N-допированный углеродный носитель, реакция электровосстановления кислорода, стресс-тестирование, долговечность катализаторов

DOI: 10.31857/S0424857022060081

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются эффективными и экологичными системами преобразования химической энергии в электрическую. Электрохимические реакции протекают в них на электродах, разделенных мембраной. Такие виды топлива, как водород, метанол, этанол или муравьиная кислота, окисляются на аноде, высвобождая электроны, которые мигрируют на катод по внешней цепи. На катоде происходит реакция электрохимического восстановления кислорода до воды (2), которая имеет сложный механизм. Считается, что данный процесс включает различные пути реакции, такие как прямое 4e-восстановление адсорбированного кислорода до воды (2); или восстановление 2e (2.1) до адсорбированной H₂O₂, которая затем либо десорбируется, либо подвергается вторичному восстановлению 2e до воды (2.2). Например процесс, протекающий в водородо-воздушном топливном элементе, упрощенно можно представить в виде двух полуреакций:



Кинетика реакции электровосстановления кислорода (РВК) (2) имеет основополагающее значение с точки зрения эффективности работы топливных элементов с протонообменной мембраной. Низкая скорость РВК обуславливает высокое перенапряжение при работе кислородного электрода. Хорошо известно, что платиносодержащие материалы являются наиболее активными и широко используемыми электрокатализаторами в РВК [1, 2]. Для увеличения поверхности катализатора платина, как правило, используется в виде наночастиц (НЧ), закрепленных на поверхности носителя, чаще всего – углеродного. Применение платиносодержащих катализаторов сталкивается с рядом проблем. Ресурсы платины ограничены, цена на этот металл очень высока. При массовом производстве топливных элементов стоимость катализаторов может составлять до 50% стоимости мембранно-электродного блока ТЭ [3]. Другой проблемой является недостаточная стабильность Pt/C-катализаторов. В условиях

работы ТЭ происходит растворение платины, характерное в первую очередь для маленьких НЧ, агломерация НЧ, деградация углеродного носителя вследствие его окисления кислородсодержащими интермедиатами. Коррозия углеродного носителя также является источником деградации каталитического слоя топливного элемента. Углеродный носитель (УН) катализатора в ТЭ сам по себе термодинамически нестабилен из-за его низкого равновесного потенциала – 0.207 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ) при 25°C [4]. Этот потенциал ниже, чем потенциал катода при напряжении холостого хода (~1.0 В), следовательно, отсутствуют термодинамические причины, мешающие коррозии углерода при работе мембранно-электродного блока (МЭБа) [5]. Авторы [6, 7] пишут, что окисление углеродной подложки происходит, когда катодный потенциал превышает 1.0 В (относительно ОВЭ). С точки зрения кинетики, при потенциалах ниже 0.9 В скорость коррозии углерода настолько мала, что ею можно пренебречь. Тем не менее, в присутствии Pt окисление углерода может происходить уже при потенциале 0.6 В [5, 8–10]. При обычных условиях эксплуатации температура МЭБа составляет около 65°C, а локальный потенциал катода – менее 0.9 В, вследствие чего скорость коррозии углерода незначительна [11]. Однако во время пуска/выключения ТЭ происходит резкое уменьшение количества водорода в прианодном пространстве [4, 11–14], что в свою очередь вызывает увеличение потенциала катода до 1.2 В и более. Это приводит к увеличению скорости коррозии УН. Истощение топлива на аноде обычно связано с присутствием кислорода и/или с заводнением анода. Дело в том, что мембрана не является идеальным разделителем, и кислород из катодного пространства может проникать через мембрану и накапливаться на аноде между последовательным пропусканием газов. Кроме того, неудачное управление влажностью газов в ТЭ может привести к неправильному распределению потока воды и изоляции поверхности электродов.

Перезапуск ТЭ после длительной остановки обычно приводит к повышению скорости коррозии катода, что способствует изменению его структуры [14]. При запуске ТЭ вклад деградации самой Pt относительно невелик из-за высокого катодного потенциала (более 1.0 В), а преобладает прямое окисление углерода. Однако Pt может играть роль катализатора процесса коррозии углеродного носителя. Тем не менее, механизмы деградации катализаторов, связанные с окислением Pt до PtO и/или PtO₂ и последующим растворением в виде Pt²⁺, следует учитывать при оценке любой стратегии борьбы с коррозией углерода во время запуска ТЭ [14]. Окисление УН приводит к изменению пористости, потере контакта с некоторыми НЧ платины, блокировке поступления

газа к НЧ платины, ослаблению адгезии НЧ Pt и их последующей агломерации. Кроме того, оно может способствовать повышению концентрации гидрофильных кислородсодержащих групп на поверхности УН [11, 14], что усугубляет проблемы, связанные с заводнением.

Все вышеописанные процессы приводят к снижению активности катализатора [15–17]. Поэтому разработка стабильных наноматериалов, сочетающих высокую активность в РВК с малым содержанием Pt является важным направлением в области повышения эффективности катализаторов для топливных элементов.

Наиболее успешные подходы к повышению стабильности платиносодержащих электрокатализаторов можно разделить на три основных направления:

- 1) оптимизация морфологии Pt/C-катализаторов с учетом размера, формы и особенностей распределения НЧ Pt по поверхности носителя [16–18];

- 2) формирование высокоактивных НЧ на основе биметаллических Pt–M (M – переходный металл) систем с контролируемой архитектурой и составом [17–19];

- 3) разработка углеродных носителей с повышенной стабильностью на основе нанотрубок, графена и графитизированных углеродных материалов, а также углеродных носителей, допированные гетероатомами N, S, B, F [11, 20]. Наиболее активно исследуются углеродные материалы, содержащие в своей структуре атомы азота.

При обсуждении последнего направления следует разделять использование допированных гетероатомами углеродных материалов в качестве бесплатиновых катализаторов и их применение в качестве носителей НЧ платины. В работах [2, 21] показано, что пористые угли, легированные гетероатомами (например, N, S и P), проявляют электрокаталитическую активность в отношении РВК. Дело в том, что допирование углерода гетероатомами влияет на распределение электронной плотности по его поверхности и в результате изменяет каталитическую активность материала [20, 21]. Большинство работ, изучающих влияние азота, внедренного в структуру углеродных наноматериалов, связано с использованием таких материалов именно в качестве бесплатиновых катализаторов в щелочных средах. Для каталитических участков с группой N–C атом углерода с основностью Льюиса, соседний с пиридиновым N, рассматривается как каталитический центр в кислой среде [22]. Несмотря на это, на активных N–C-центрах наблюдаются низкие активность и селективность в РВК [21, 23, 24]. Это приводит к высоким выходам H₂O₂. По-видимому, использование C–N в качестве самостоятельных каталитических систем в кислых средах невозможно.

Использование допированных азотом углеродных материалов в качестве носителей платины в кислых средах изучено фрагментарно. Тем не менее в ряде работ получены результаты, демонстрирующие перспективность таких систем. Из-за каталитического влияния Pt на окисление углерода в условиях длительной работы Pt/C-катализатора скорость деградации носителя увеличивается с ростом отношения Pt : C [21]. Авторы [21, 24] полагают, что введение гетероатомов в структуру подложки способствует уменьшению агрессивного воздействия платины. По данным [20, 25], нанесение металла на легированный азотом углерод привело к усилению изоляции наночастиц металла друг от друга, что стало причиной повышения устойчивости катализатора к кислотной/щелочной коррозии и способствовало увеличению срока его службы. Введение N в углеродные слои делает соседние атомы углерода электронодефицитными, уменьшает зазор между зоной проводимости и уровнем Ферми, что приводит к более высокой подвижности заряда [26, 27]. Однако во всех этих исследованиях мало внимания уделяется роли модификации углерода при его применении в качестве подложки для катодных и/или анодных электрокатализаторов на основе НЧ платины в кислых средах.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование активности в РВК и стабильности в различных диапазонах потенциалов платинового электрокатализатора, синтезированного с использованием N-допированного носителя, и коммерческого Pt/C-катализатора JM20 (HiSPEC3000, Johnson Matthey) в кислых электролитах. В основе работы лежала гипотеза о том, что модификация углеродного носителя атомами азота может способствовать упрочнению адгезии нанесенных наночастиц платины к носителю. Это должно позитивно повлиять на стабильность и, возможно, на активность катализатора в РВК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез модифицированного носителя

Модификацию носителя Ketjen black EC DJ-600 азотом проводили по методике, описанной в работе [27]. В качестве источника азота использовали ацетонитрил. Навеску носителя загружали в U-образный кварцевый реактор. Аргон, насыщенный при комнатной температуре парами ацетонитрила, пропускали через реактор с углеродным носителем при температуре 890°C со скоростью потока 0.4 см³/с в течение 4 ч. Полученный материал, далее маркированный как CN, содержит 3.4 мас. % азота и имеет площадь поверхности по БЭТ 250 м²/г. Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) исследования, поверхностная концен-

трация атомов кислорода в модифицированном носителе составляет около 2.8–3.6 ат. % [27]. Отношение N/C, полученное с помощью РФЭС, и N/C-объемное соотношение, полученное с помощью анализа CHN, одинаковые, что указывает на равномерное распределение азота по всему объему [27].

Синтез Pt/C–N электрокатализатора

Синтез Pt/C–N-катализатора проводили химическим восстановлением платины из раствора H₂PtCl₆·6H₂O (ТУ 2612-034-00205067–2003) в суспензии, содержащей носитель. В качестве носителя использовали углеродный материал CN. 0.15 г УН помещали в 18 мл этиленгликоля (высший сорт, чистота не менее 99.8%, ГОСТ 19710–83). Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 мин, после чего гомогенизировали 1 мин при амплитуде 50%. После этого при постоянном перемешивании добавляли 6.64 мл раствора платинохлороводородной кислоты с концентрацией 0.0179 г/мл (H₂O), после 5 мин перемешивания добавляли 5.5 мл 0.5 М раствора NaOH до достижения pH 10–11. Смесь переносили в круглодонную колбу на 100 мл. При постоянном перемешивании добавляли 1 мл формальдегида (высший сорт, концентрация 37.2 мас. %, ГОСТ 1625–89). Далее в инертной атмосфере повышали температуру до 80°C и выдержали реакционную смесь в течение 2 ч при постоянном перемешивании. После самопроизвольного остывания суспензии в течение 40 мин продукт фильтровали, поочередно промывая фильтрат порциями бидистиллированной воды и изопропилового спирта. Катализатор высушивали 1 ч в сушильном шкафу при 80°C, затем 12 ч в эксикаторе над P₂O₅. Далее полученный катализатор маркирован как PCN.

Методы исследования состава и структуры материалов

Массовую долю платины в катализаторах определяли по массе остатка (Pt) после их сжигания (800°C, 40 мин). Точность измерения составляла ±3% (табл. 1). Расчетная загрузка платины в катализаторе PCN составляла 23 мас. %. Рентгеновские дифрактограммы Pt/C-материалов регистрировали в интервале углов 2θ 15°–55° на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Switzerland) с использованием отфильтрованного CuK_α-излучения (λ = 0.154056 нм) при комнатной температуре. Обработку дифрактограмм проводили с использованием программы SciDavis. Расчет среднего размера кристаллитов (D_{ср}) проводили по характерному отражению 111 по формуле Шеррера, как это описано в [28]. Точность определения D_{ср} составляла ±9% (табл. 1).

Таблица 1. Состав и структурные характеристики электрокатализаторов

Материал	$S_{\text{пов}}(\text{C})$, $\text{м}^2/\text{г}$	Массовая доля платины, %	Средний размер кристаллитов платины, нм (РФА)	Параметр решетки платины, Å	Средний размер НЧ, нм (ПЭМ)
JM20	220 ± 22	20 ± 2	2.4 ± 0.2	0.3920	2.7 ± 0.2
PCN	250 ± 25	22 ± 2	0.8 ± 0.2	0.3968	1.9 ± 0.2

Таблица 2. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов

Материал	ЭХАП $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$, $\text{H}_{\text{адс}}/\text{H}_{\text{дес}}$	$E_{1/2}$, В	$I_{\text{к}}$, А/г(Pt)	$I_{\text{к}}$, А/см ² (Pt)
JM20	84 ± 8	0.91	184 ± 18	2.19 ± 0.21
PCN	110 ± 11	0.91	256 ± 26	2.33 ± 0.24

Размер наночастиц платины в катализаторе PCN, особенности их размерного и пространственного распределения исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Фотографии ПЭМ получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Фотографии ПЭМ коммерческого образца JM20 получали с использованием микроскопа JEOL JEM-F200 (напряжение 200 кВ, ток 12–15 мкА, CFEG), оборудованного холодной автоэмиссионной электронной пушкой.

Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком. Каплю полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, которую в течение 20 мин высушивали на воздухе при комнатной температуре. Гистограммы размерного распределения НЧ платины в катализаторах были построены по результатам определения размеров не менее 400 случайно выбранных частиц на ПЭМ-изображениях в различных областях образца.

Электрохимические методы исследования

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали при 25°C в трехэлектродной ячейке, заполненной раствором 0.1 М HClO_4 , насыщенном Ag при атмосферном давлении. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательный электрод – Pt-проволока. В качестве рабочего электрода исследовали тонкий слой Pt/C, нанесенный на стеклографитовый дисковый электрод. Методика подготовки и нанесения Pt/C подробно описана в [17]. Перед погружением электрода в раствор электролита его поверхность смачивали 0.1 М хлорной кислотой.

Первоначально, проводили электрохимическую активацию (стандартизацию) поверхности электрода, для чего задавали 100 циклов разверт-

ки потенциала в диапазоне от 0.03 до 1.20 В (потенциалы в работе приведены относительно ОБЭ) со скоростью 200 мВ/с. Далее регистрировали 2 ЦВА в том же диапазоне потенциалов, но при скорости развертки 20 мВ/с. Площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) катализатора определяли по полусумме количеств электричества, затраченных на электрохимическую адсорбцию–десорбцию атомарного водорода в процессе регистрации 2-й ЦВА при скорости развертки 20 мВ/с, как это описано в [17]. Точность определения площади электрохимически активной поверхности составляла $\pm 10\%$ (табл. 2).

Для определения активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода проводили измерение серии вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 0.02 до 1.20 В при скорости развертки 20 мВ/с. Предварительно ячейку насыщали кислородом в течение 60 мин при вращении электрода со скоростью 700 об/мин. Учет вклада омического сопротивления и нормализацию вольтамперограмм проводили по общепринятым методикам, как это подробно описано в [29, 30]. Скорости вращения дискового электрода составляли 400, 900, 1600, 2500 об/мин, как это необходимо для определения активности по величине кинетического тока, рассчитанного с помощью зависимостей $I^{-1} - \omega^{-0.5}$ (координаты Коутецкого–Левича) [31].

Стабильность катализаторов оценивали методами стресс-тестирования, основанными на многократном вольтамперометрическом циклическом изменении потенциала со скоростью 100 мВ/с: в течение 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В и в течение 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. Стресс-тестирование проводили в 0.1 М растворе HClO_4 , насыщенном аргонном, при 25°C. При проведении 5000 циклов после каждых 500 циклов регистрировали две ЦВА в диапазоне потенциалов 0.02–1.20 В при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. В случае стресс-теста длительностью 1000 циклов регистрацию

таких ЦВА проводили через каждые 100 циклов. По второй ЦВА рассчитывали ЭХАП так, как это описано выше [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Массовая доля платины в образце PCN, синтезированном на основе допированного азотом углерода, составила 22 мас. % (табл. 1), что близко к расчетному количеству (23 мас. %). Это свидетельствует о высокой сорбционной способности носителя в отношении НЧ металла.

Средний размер кристаллитов платины в PCN, рассчитанный по результатам рентгеновской дифрактометрии, не превышает 1 нм (табл. 1). При сравнении рентгенограмм образцов JM20 и PCN видно, что для образца PCN наблюдается смещение отражений углерода и платины (111) в сторону, соответственно, больших и меньших значений углов 2θ (рис. 1). Мы полагаем, что гетероатомы азота, встроенные в кристаллическую решетку углерода, изменяют ее структурные характеристики. Взаимодействие НЧ платины с гетероатомами также может влиять на межатомное расстояние в кристаллической решетке наночастиц. Следствием этого является более высокое значение параметра кристаллической решетки платины в PCN по сравнению с параметром решетки платины в JM20. Средний размер НЧ и параметры элементарной ячейки, определенные с помощью математической обработки программы SciDavis, представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что параметры элементарной ячейки НЧ платины для всех образцов меньше, чем для объемной платины. При уменьшении среднего размера частиц примерно до 2 нм параметр элементарной ячейки уменьшается на 0.03 Å, что соответствует отклонению на 0.7% по сравнению с объемной Pt. Это явление можно объяснить размерным эффектом, который является следствием нескомпенсированных межатомных расстояний и уменьшенных межплоскостных расстояний вблизи поверхности частицы. В результате НЧ сжимаются, что приводит к уменьшению параметра ячейки [32].

ПЭМ-микротографии материалов, содержащие изображения наночастиц Pt, представлены на рис. 2. На фотографиях образца JM20 (рис. 2а) можно наблюдать НЧ размером от 1.5 до 4.5 нм, а также отдельные агрегаты, состоящие из 2–4 частиц. Средний размер НЧ – 2.7 нм. Для катализатора, полученного на допированном носителе, средний размер НЧ составляет 1.9 нм (рис. 2б). Их размерное распределение гораздо уже, чем у коммерческого образца JM20. По поверхности допированного носителя НЧ платины распределены более равномерно, а при детальном рассмотрении изображений PCN (рис. 2б) можно заметить, что значительная часть НЧ распределяется по сферическим траекториям. Мы полагаем,

что это может свидетельствовать о наличии мезопор, края которых могут являться участками, термодинамически выгодными для зародышеобразования и адгезии НЧ. Таким образом, природа и морфология материала-носителя оказывают влияние на распределение НЧ Pt.

В табл. 1 приведены некоторые сведения о составе и микроструктуре исследуемых катализаторов, площади поверхности углеродных носителей. Отметим, что углеродные материалы, использованные в обоих катализаторах, характеризуются близкой площадью поверхности.

На стадии нанесения суспензии катализатора на поверхность стеклоуглеродного электрода наблюдали различие лиофильно/лиофобных свойств соответствующих каталитических чернил. Эти различия сохранялись и для сформированных на электроде каталитических слоев. Слой катализатора PCN оказался более гидрофобным и хуже смачивался электролитом. По-видимому, по этой причине электрохимическая стандартизация поверхности катализатора PCN, в ходе которой происходила разработка его активной поверхности, происходила в течение 90 циклов, в то время как поверхность коммерческого электрокатализатора JM20 полностью разработалась уже после 30 циклов. Мы полагаем, что в процессе многократного повторения циклических вольтамперограмм (смотрите раздел “Экспериментальная часть”) на поверхности и в объеме нанесенного пористого слоя катализатора PCN протекали процессы, повышающие его гидрофильность.

Циклические вольтамперограммы стандартизированных катализаторов имеют вид, характерный для Pt/C-материалов (рис. 3). Двойнослойная область ЦВА, соответствующая процессам зарядки двойного электрического слоя, которая находится в диапазоне 0.4–0.8 В, для PCN шире, чем для JM20, что коррелирует как со значениями удельной площади поверхности самих носителей (табл. 1), так и с совокупной площадью поверхности НЧ платины в этих катализаторах (табл. 2). Оба катализатора продемонстрировали высокие значения площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП), при этом для образца PCN оно больше примерно на 30% (табл. 2). Это вполне соответствует особенностям микроструктуры катализаторов: наночастицы платины в PCN заметно меньше по размеру, чем в JM20 (табл. 1).

Активность катализаторов оценивали по кинетическим токам и по потенциалу полувольтны электровосстановления кислорода, измеренным при 4 скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об/мин. Отметим, что при всех скоростях вращения для PCN-катализатора характерны меньшие предельные диффузионные токи восстановления кислорода, чем для JM20 (рис. 3б). Такая ситуация может быть обусловле-

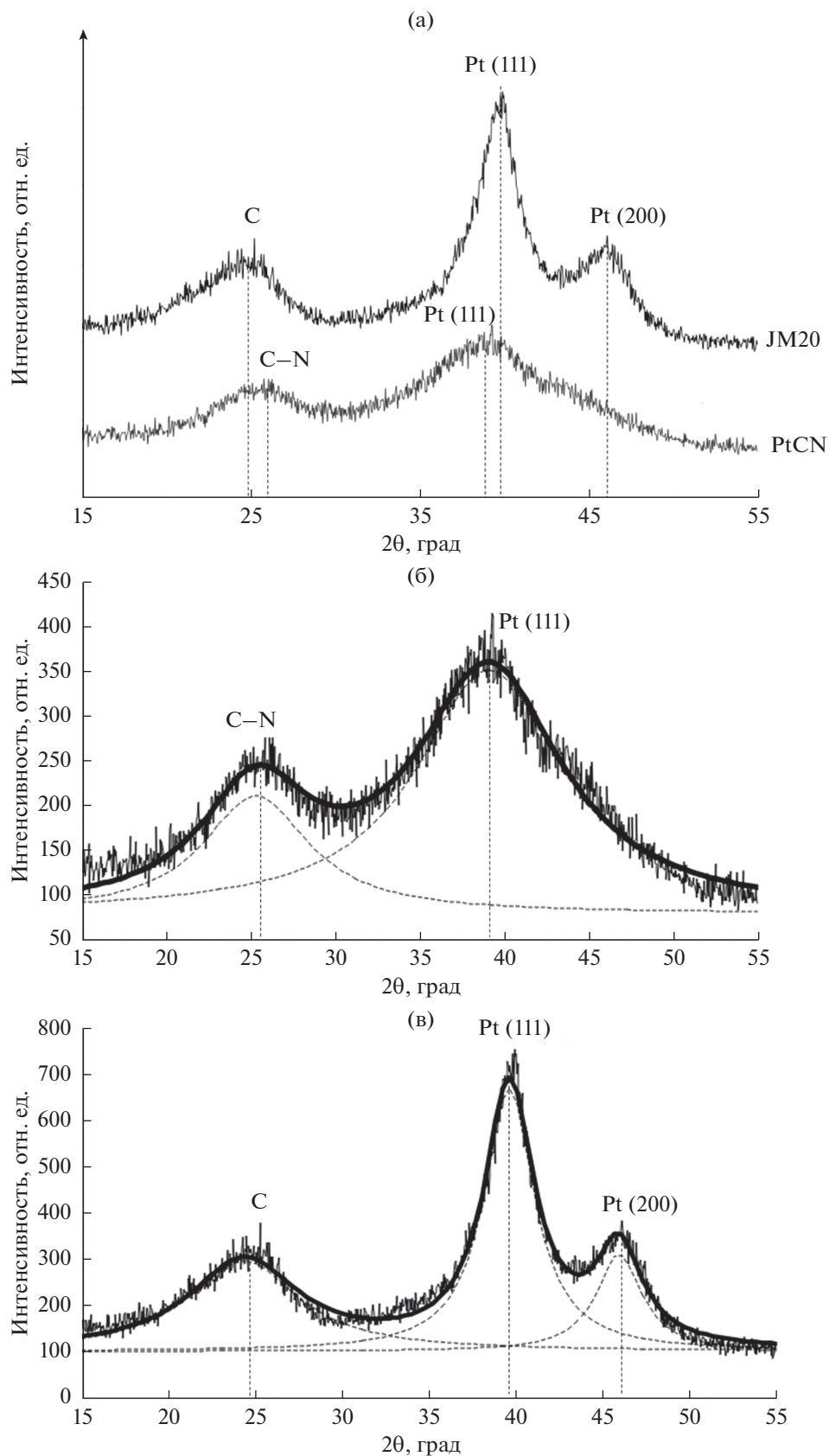


Рис. 1. Рентгенограммы Pt/C- и Pt/CN-электрокатализаторов и схемы анализа рентгеновских дифрактограмм образцов PCN (б) и JM20 (в).

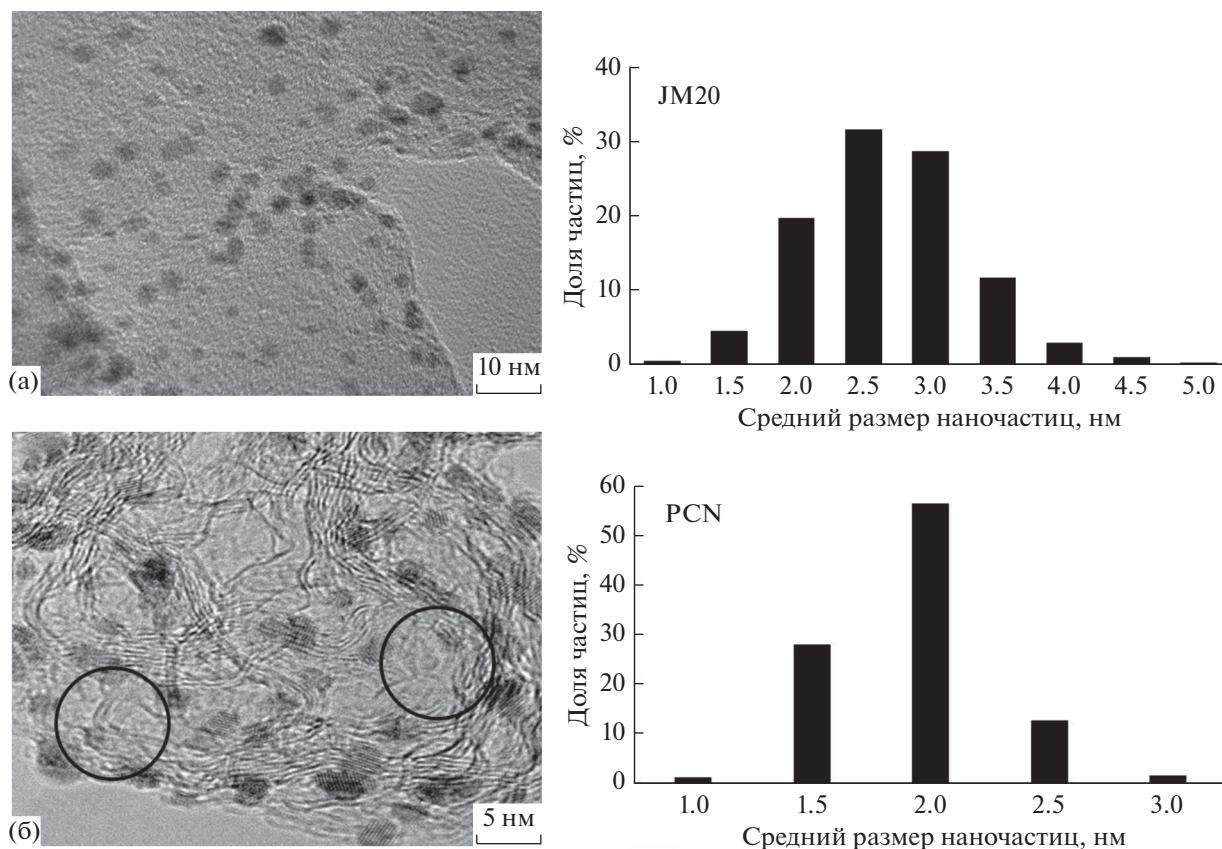


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии для катализаторов JM20 (а), PCN (б). Справа – гистограммы распределения наночастиц по размерам в соответствующих материалах.

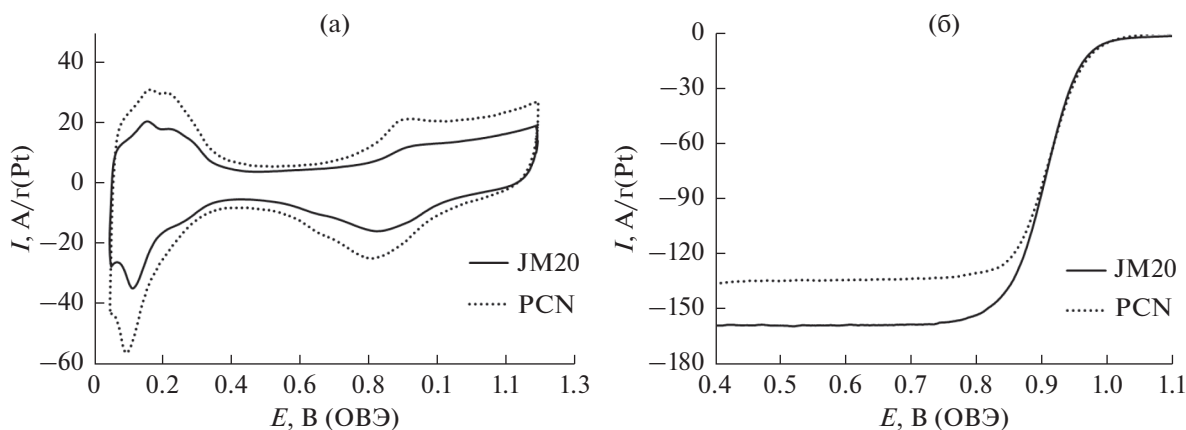


Рис. 3. ЦВА электрокатализаторов в атмосфере Ag (а), неподвижный электрод; вольтамперограммы электрокатализаторов в атмосфере O_2 (б) при скорости вращения дискового электрода – 1600 об/мин. Электролит – 0.1 М $HClO_4$, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

на существованием дополнительных проблем при диффузии кислорода в пористом слое катализатора PCN, обусловленных его пониженной гидрофильностью. Тем не менее, масс-активность ($I_k, A/g(Pt)$) электрокатализатора PCN в

РВК оказалась заметно выше, чем у коммерческого катализатора JM20 (табл. 2). Учитывая, что удельная активность катализаторов в РВК ($I_k, A/cm^2(Pt)$) различается незначительно (табл. 2), основной причиной, обуславливающей большую

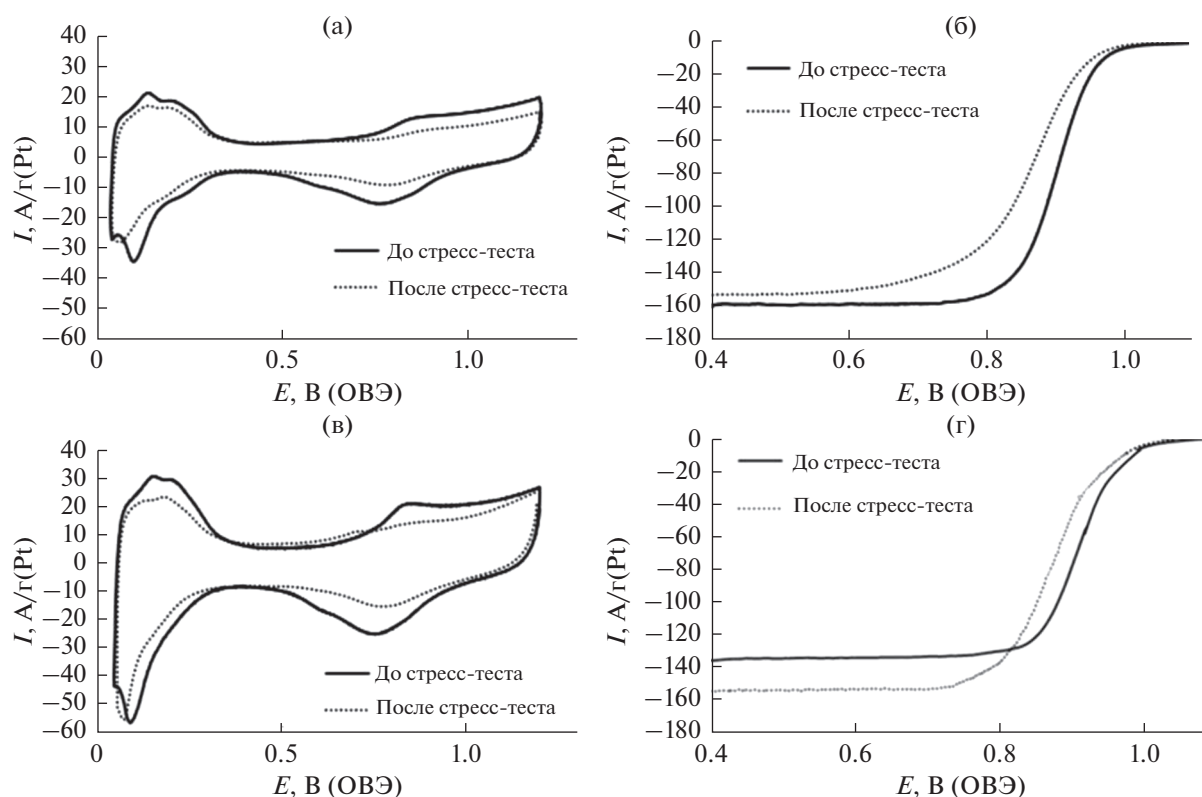


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы неподвижных электродов в атмосфере Ag (а, в) до и после стресс-теста. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода (б, г) до и после стресс-теста при скорости вращения диска 1600 об/мин. Катализаторы: (а, б) JM20; (в, г) PCN. Электролит – 0.1 М HClO₄. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с. Условия стресс-теста: 5000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В, 23°C.

масс-активность PCN, следует считать высокую ЭХАП, являющуюся следствием малого размера наночастиц платины в этом материале.

Оценку долговечности катализаторов проводили методом многократного вольтамперометрического циклирования в “мягком” и “жестком” режимах, соответственно, в диапазонах потенциалов 0.6–1.0 В (5000 циклов) и 0.6–1.4 В (1000 циклов). Согласно литературным данным, результаты стресс-теста в “мягком” режиме в большей степени связаны с процессами растворения–переосаждения платины, агрегацией ее наночастиц, а природа углеродной подложки играет второстепенную роль [18, 33, 34]. В “жестком” режиме стресс-теста возрастает роль устойчивости к деградации самого носителя [34]. По завершению стресс-тестирования стабильность оценивали по изменению ЭХАП и масс-активности катализаторов в РВК. На рис. 4 и 5 изображены ЦВА катализаторов в атмосфере аргона и вольтамперограммы электровосстановления кислорода на катализаторах PCN и JM20 до и после соответствующих стресс-тестов.

Стресс-тестирование катализаторов в “мягком” режиме вызвало снижение токов в водородной и, в большей степени, в кислородной обла-

стях ЦВА (рис. 4а, 4в). Вольтамперограммы электровосстановления кислорода на электродах после стресс-теста смещены в область меньших потенциалов (рис. 4б, 4г), что свидетельствует об уменьшении скорости РВК. Отметим, что на катализаторе PCN после стресс-теста возрастает значение предельного диффузионного тока восстановления кислорода, что может быть связано с разработкой (повышением гидрофильности) пористого каталитического слоя, нанесенного на вращающийся электрод.

Стресс-тестирование катализаторов в “жестком” режиме приводит к значительному уменьшению токов как в водородной, так и в кислородной областях ЦВА (рис. 5а, 5в). При этом в процессе циклирования не наблюдается уширение двойной области ЦВА, что является косвенным свидетельством устойчивости носителей к процессам окисления [18, 35]. Вольтамперограммы РВК также смещаются в область меньших значений потенциалов (рис. 5б, 5г). После 1000 циклов “жесткого” стресс-теста на обоих катализаторах происходит более существенное падение ЭХАП и масс-активности в РВК, чем после 5000 циклов стресс-теста в “мягком” режиме (рис. 6). В “жестком” режиме ЭХАП меняется от

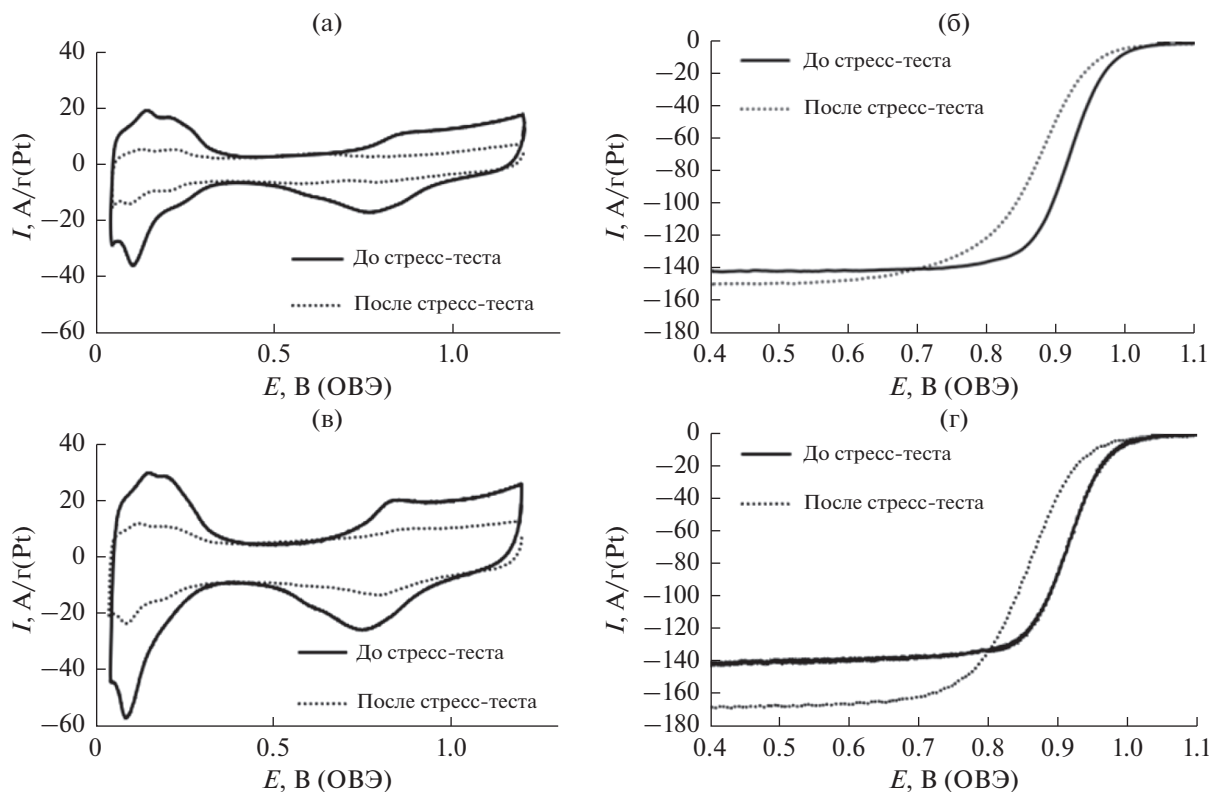


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы неподвижных электродов в атмосфере Ag (а, в) до и после стресс-теста. Вольтамперограммы электровосстановления кислорода (б, г) до и после стресс-теста при скорости вращения диска 1600 об/мин. Катализаторы: (а, б) JM20; (в, г) PCN. Электролит – 0.1 М HClO₄. Скорость развертки потенциала – 20 мВ/с. Условия стресс-теста: 1000 циклов в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В, 23°C.

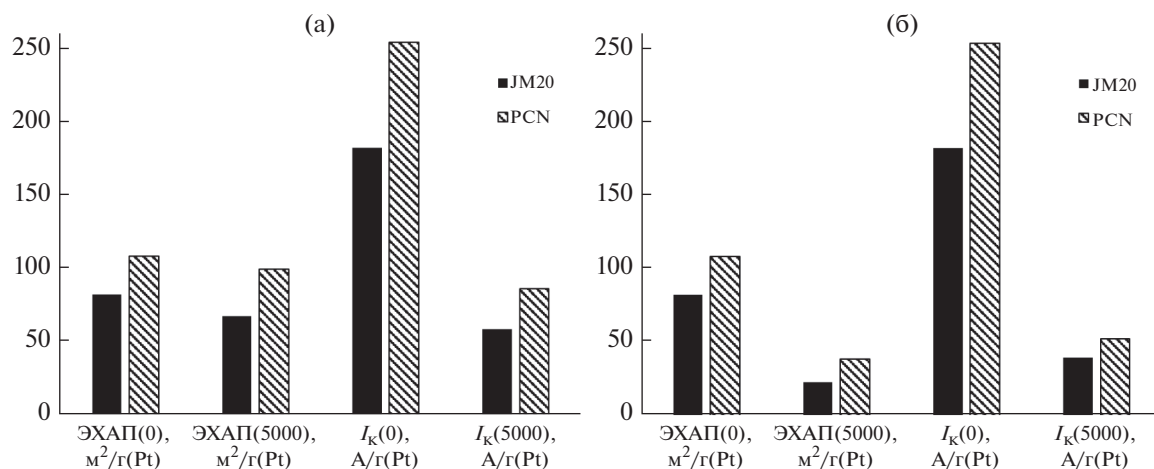


Рис. 6. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение Pt/C-катализаторов до и после завершения стресс-тестирования в “мягком” (а) и “жестком” (б) режимах. Дополнительные пояснения смотрите в тексте.

110 до 40 $m^2/g(Pt)$ для PCN и от 84 до 22 $m^2/g(Pt)$ для коммерческого катализатора JM20, что составляет 36 и 26% соответственно. Масс-активность катализаторов после стресс-теста снижается в 4.7 и в 4.5 раз, соответственно, для PCN и

JM20 (рис. 6б). При этом по абсолютному значению масс-активности PCN остается выше, чем у JM20 (рис. 6б).

Сравнение поведения катализаторов в ходе стресс-тестирования в разных режимах позволяет

сделать вывод о более высокой стабильности образца PCN по сравнению с JM20. По-видимому, допирование углерода азотом упрочняет адгезию НЧ платины к носителю, что замедляет растворение платины, затрудняет отрыв или перемещение НЧ по поверхности носителя и тем самым препятствует их агрегации в процессе стресс-теста. Еще одним фактором, приводящим к увеличению стабильности данного образца может быть изначально большая степень графитизации носителя, возникшая при высокотемпературной обработки углеродного материала. Это, в свою очередь, привело к уменьшению количества поверхностных кислородсодержащих групп, которые первыми подвергаются окислению при тестировании катализаторов в широком диапазоне потенциалов и вносят вклад в деградацию материала в целом.

ВЫВОДЫ

Методом жидкофазного синтеза с использованием допированного азотом углеродного носителя получен платиновый катализатор PCN с массовой долей платины 22 мас. % и средним размером НЧ платины 1.9 нм. Электронное взаимодействие интеркалированных атомов азота с атомами углерода и нанесенными НЧ платины обуславливает смещение характерных отражений углерода и платины на рентгеновских дифрактограммах этого материала в сторону больших и меньших значений углов 2θ , соответственно. По положению отражений платины 111 на рентгенограмме установлено, что постоянная кристаллической решетки платины составляет 0.3968 Å в наночастицах PCN, в то время как для наночастиц в коммерческом Pt/C-катализаторе JM20 она равна 0.3920 Å.

ЭХАП электрокатализатора PCN и его масс-активность в РВК оказались выше, чем у коммерческого аналога JM20. Причиной установленных различий является в первую очередь маленький размер НЧ платины в PCN и высокая равномерность их пространственного распределения. Высокая ЭХАП обуславливает высокую масс-активность катализаторов PCN и JM20 близки (совпадают в пределах ошибки определения).

Устойчивость катализаторов к деградации оценивали в двух режимах вольтамперометрического стресс-тестирования. Несмотря на меньший размер наночастиц платины, катализатор PCN продемонстрировал более высокую стабильность в обоих стресс-тестах. По завершению испытаний он сохранял более высокую ЭХАП и масс-активность в РВК по сравнению с JM20.

Мы полагаем, что высокая стойкость образца PCN к деградации может быть обусловлена соче-

танием оптимальной морфологии (равномерности пространственного распределения наночастиц Pt и характера их размещения в порах) и позитивного влияния атомов азота, внедренных в углерод, на прочность адгезии наночастиц платины к носителю.

Платиновый катализатор PCN, синтезированный на основе допированного азотом углеродного носителя, представляет несомненный интерес для испытания в МЭБах водородо-воздушных ТЭ. Мы полагаем, что допированный азотом углеродный материал CN может оказаться перспективным и для получения двухкомпонентных платино-металлических электрокатализаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м. н. с. А.Ю. Никулину, м. н. с. Н.В. Мальцевой, к. х. н., ведущему научному сотруднику Н.Ю. Табачковой, к. х. н., ведущему инженеру В.А. Волочаеву за полезные советы и замечания по работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90135.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Zhang, H., Hwang, S., Wang, M., Feng, Z., Karakalos, S., Luo, L., Qiao, Z., Xie, X., Wang, Ch., Su, D., Shao, Yu., and Wu, G., Single Atomic Iron Catalysts for Oxygen Reduction in Acidic Media: Particle Size Control and Thermal Activation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 40, no. 139, p. 14143. <https://doi.org/10.1021/JACS.7B06514>
- Zheng, X., Wu, J., Cao, X., Abbott, J., Jin, C., Wang, H., Strasser, P., Yang, R., Chen, X., and Wu, G., N-, P-, and S-doped Graphene-like Carbon Catalysts Derived from Onium Salts with Enhanced Oxygen Chemisorption for Zn-air Battery Cathodes, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.09.054>
- Moriau, L.J., Hrnjic, A., Pavlisic, A., Kamsek, A.R., Petek, U., Ruiz-Zepeda, F., Sala, M., Pavko, L., Selih, V.S., Bele, M., Jovanovic, P., Gatalo, M., and Hodnik, N., Resolving the nanoparticles structure-property relationships at the atomic level: a study of Pt-based electrocatalysts, *iScience*, 2021, vol. 24, no. 2, 102102. <https://doi.org/10.1016/J.ISCI.2021.102102>
- Maillard, F., Simonov, P.A., and Savinova, E.R., *Carbon Materials as Supports for Fuel Cell Electrocatalysts*,

- Carbon Materials for Catalysis*, 2008, p. 429.
<https://doi.org/10.1002/9780470403709.CH12>
5. Bentele, D., Aylar, K., Olsen, K., Klemm, E., and Eberhardt, S.H., PEMFC Anode Durability: Innovative Characterization Methods and Further Insights on OER Based Reversal Tolerance, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 2, p. 024515.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ABE50B>
 6. Stevens, D.A. and Dahn, J.R., Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 179.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.09.004>
 7. Reiser, C.A., Bregoli, L., Patterson, T.W., Yi, J.S., Yang, J.D., Perry, M.L., and Jarvi, T.D., A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2005, vol. 8, p. A273.
<https://doi.org/10.1149/1.1896466>
 8. Lee, G., Choi, H., and Tak, Y., In situ durability of various carbon supports against carbon corrosion during fuel starvation in a PEM fuel cell cathode, *Nanotech.*, 2018, vol. 30, no. 8, p. 085402.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf48c>
 9. Du, Y., Shen, Y.B., Zhan, Y.L., Ning, F.D., Yan, L.M., and Zhou, X.C., Highly active iridium catalyst for hydrogen production from formic acid, *Chinese Chem. Lett.*, 2017, vol. 28, p. 1746.
<https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2017.05.018>
 10. Castanheira, L., Silva, W.O., Lima, F.H.B., Crisci, A., Dubau, L., and Maillard, F., Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere, *ACS Catal.*, 2015, vol. 5, p. 2184.
<https://doi.org/10.1021/CS501973>
 11. Chen, J., Hu, J., and Waldecker, J.R., A Comprehensive Model for Carbon Corrosion during Fuel Cell Start-Up, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 8, p. F878.
<https://doi.org/10.1149/2.0501508jes>
 12. Jia, F., Guo, L., and Liu, H., Dynamic characteristics of internal current during startups/shutdowns in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.*, 2019.
<https://doi.org/10.1002/ER.4537>
 13. Tang, H., Qi, Z., Ramani, M., and Elter, J., PEM Fuel Cell Cathode Carbon Corrosion due to the Formation of Air/Fuel Boundary at the Anode, *J. Power Sources*, 2008, vol. 158, p. 1306.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.059>
 14. Meyer, Q., Pivac, I., Barbir, F., and Zhao, C., Detection of oxygen starvation during carbon corrosion in proton exchange membrane fuel cells using low-frequency electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 2020, vol. 470, p. 228285.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.228285>
 15. Messing, M. and Kjeang, E., Empirical modeling of cathode electrode durability in polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 2020, vol. 451, p. 227750.
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2020.227750>
 16. Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Belenov, S.V., Menshikov, V.S., Tabachkova, N.Y., Safronenko, O.I., and Moguchikh, E.A., Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018, vol. 43, p. 3676.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.12.143>
 17. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Alekseenko, A.A., Lin, R., Tabachkova, N.Y., and Safronenko, O.I., Activity and Stability of Pt/C and Pt-Cu/C Electrocatalysts, *Electrocatalysis*, 2018, vol. 9, p. 550.
<https://doi.org/10.1007/s12678-017-0451-1>
 18. Yano, H., Watanabe, M., Iiyama, A., and Uchida, H., Particle-size effect of Pt cathode catalysts on durability in fuel cells, *Nano Energy*, 2016, vol. 29, p. 323.
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2016.02.016>
 19. Polymeros, G., Baldizzone, C., Geiger, S., Grote, J.P., Knossalla, J., Mezzavilla, S., Keeley, G.P., Cherevko, S., Zeradjanin, A.R., Schüth, F., and Mayrhofer, K.J.J., High temperature stability study of carbon supported high surface area catalysts – expanding the boundaries of exsitu diagnostics, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 211, p. 744.
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2016.06.105>
 20. Wanga, S., Wanga, H., Huang, Ch., Ye, P., Luo, X., Ning, J., Zhong, Y., and Hu, Y., Trifunctional electrocatalyst of N-doped graphitic carbon nanosheets encapsulated with CoFe alloy nanocrystals: The key roles of bimetal components and high-content graphitic-N, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2021, vol. 298, p. 120512.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2021.120512>
 21. Cheng, J., Li, Yu., Huang, X., Wang, Q., Mei, A., and Kang, P., Shen Highly stable electrocatalysts supported on nitrogen-self-doped three-dimensional graphene like networks with hierarchical porous structures, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 1492.
<https://doi.org/10.1039/C4TA05552G>
 22. Wang, W., Jia, Q., Mukerjee, S., and Chen, S., Recent insights into the oxygen-reduction electrocatalysis of Fe/N/C materials, *ACS Catal.*, 2019, vol. 9, p. 10126.
<https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.9B02583>
 23. Imran Jafri, R., Rajalakshmi, N., and Ramaprabhu, S., Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell, *J. Mater. Chem.*, 2010, vol. 20, p. 7114.
<https://doi.org/10.1039/C0JM00467G>
 24. Mardle, P., Ji, X., Wu, J., Guan, S., Dong, H., and Du, S., Thin film electrodes from Pt nanorods supported on aligned N-CNTs for proton exchange membrane fuel cells, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2020, vol. 260, p. 118031.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118031>
 25. Hu, Y., Jensen, J.O., Zhang, W., Cleemann, L.N., Xing, W., Bjerrum, N.J., and Li, Q., Hollow spheres of iron carbide nanoparticles encased in graphitic layers as oxygen reduction catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, vol. 53, p. 3675.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.201400358>
 26. Wang, H., Ye, W., Yang, Y., Zhong, Y., and Hu, Y., Zn-ion hybrid supercapacitors: achievements, challenges and future perspectives, *Nano Energy*, 2021, vol. 85, p. 105942.
<https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2021.105942>
 27. Golovin, V.A., Maltseva, N.V., Gribov, E.N., and Okunev, A.G., New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells. International, *Int. J. Hydrog.*

- Energy*, 2017, vol. 42, p. 11159.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.02.117>
28. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.*, 1978, vol. 11, no. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
29. Van der Vliet, D., Strmcnik, D.S., Wang, C., Stamenkovic, V.R., Markovic, N.M., and Koper, M.T.M., On the importance of correcting for the uncompensated Ohmic resistance in model experiments of the Oxygen Reduction Reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 647, p. 29.
<https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2010.05.016>
30. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen reduction reaction measurements on platinum electrocatalysts utilizing rotating disk electrode technique: II. Influence of ink formulation, catalyst layer uniformity and thickness, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F1384.
<https://doi.org/10.1149/2.0551512JES>
31. Pavlets, A., Alekseenko, A., Menshchikov, V., Belenov, S., Volochaev, V., Pankov, I., Safronenko, O., and Guterma, V., Influence of electrochemical pretreatment conditions of PtCu/C alloy electrocatalyst on its activity, *Nanomat.*, 2021, vol. 6, p. 1499.
<https://doi.org/10.3390/NANO11061499>
32. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Leontyev, N.G., Hennes, L., Rakhmatullin, A., Smirnova, N.V., and Dmitriev, V., Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: X-ray diffraction analysis and theoretical considerations, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 68, p. 35959.
<https://doi.org/10.1039/C4RA04809A>
33. Riese, A., Banham, D., Ye, S., and Sun, X., Accelerated stress testing by rotating disk electrode for carbon corrosion in fuel cell catalyst supports, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. F783.
<https://doi.org/10.1149/2.0911507JES>
34. Testing Wang, C., Ricketts, M., Soleymani, A.P., Janovic, J., Waldecker, J., and Chen, J., Effect of Carbon Support Characteristics on Fuel Cell Durability in Accelerated Stress *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 044507.
<https://doi.org/10.1149/2.0911507JES>
35. Forouzandeh, F., Li, X., Banham, D.W., Feng, F., Ye, S., Birss, V., Understanding the Corrosion Resistance of Meso- and Micro-Porous Carbons for Application in PEM Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. F3230.
<https://doi.org/10.1149/2.0261806JES>