

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 541.6+544.1

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ PtCu/C-КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2024 г. С. В. Беленов¹, Е. Е. Могучих¹, А. С. Павлец¹,
И. В. Панков¹, В. С. Меньщиков^{1,*}

¹Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: men.vlad@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2024 г.

После доработки 07.05.2024 г.

Принята к публикации 07.05.2024 г.

Изучены каталитическая активность в реакции восстановления кислорода и стабильность в различных режимах стресс-тестирования для полученных жидкофазными методами синтеза биметаллических PtCu/C-катализаторов с содержанием платины 20 и 30 мас. % методами циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде в трехэлектродной ячейке и в составе сборки мембранно-электродного блока в сравнении с коммерческим Pt/C-катализатором. Показаны значительные различия в степени деградации исследованных PtCu/C- и Pt/C-катализаторов для низкотемпературных топливных элементов, а именно от 33 до 67% в зависимости от методики стресс-тестирования и состава катализатора.

DOI: 10.56304/S1992722324601484

ВВЕДЕНИЕ

Главным компонентом развивающейся водородной энергетики являются устройства прямого преобразования химической энергии водорода в электрическую, названные топливными элементами (ТЭ) [1–4]. Важнейшими компонентами ТЭ являются анодный и катодный каталитические слои, содержащие электрокатализаторы на основе платины, ускоряющие протекание реакций окисления водорода и восстановления кислорода [5–7]. Активность и стабильность платиносодержащих катализаторов во многом определяют мощностные характеристики ТЭ и их срок службы [8, 9]. Для оценки стабильности катализаторов в условиях длительной эксплуатации ТЭ необходимо проводить эксперименты, требующие значительных затрат времени и ресурсов. Поэтому в большинстве случаев для оценки стабильности катализаторов используются ускоренные стресс-тесты [10]. Существует множество видов стресс-тестов, различающихся условиями проведения и длительностью, моделирующих эксплуатацию ТЭ в различных условиях. Так, в случае работы ТЭ в режиме постоянного включения/выключения (режим старт–стоп) рекомендуется использовать специальный стресс-тест в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В [11], при использовании ТЭ с постоянной нагрузкой – более мягкий режим в диапазоне потенциалов 0.6–1.2 В [12]. Важный

аспект ускоренного стресс-тестирования катализаторов – их проведение в модельных условиях в тонком каталитическом слое на поверхности вращающегося стеклографитового электрода в трехэлектродной ячейке или в составе сборки мембранно-электродного блока (МЭБ) [13].

Проблема корреляции между деградацией катализатора в трехэлектродной ячейке и реальной деградацией в процессе эксплуатации МЭБ по-прежнему остается актуальной, над ее решением активно работают различные группы исследователей [14, 15]. Отметим, что прямая корреляция между этими методами оценки стабильности катализаторов невозможна, поскольку при тестировании в МЭБ одновременно возникают несколько механизмов деградации, связанных с изменением структуры катализатора, мембраны и газодиффузионного слоя (ГДС). Эти процессы накладываются друг на друга, в результате чего фиксируется суммарная деградация системы. Поэтому в таких условиях тестирования сложно оценить устойчивость каждого конкретного компонента. Интерпретация результатов осложняется высокой вариативностью работы системы. В процессе тестирования в МЭБ ограничиваются диапазоном рабочего напряжения системы [16], а также контролируют процедуру запуска/остановки, избегая как напряжения холостого хода, так попадания

воздуха в анодное пространство [17, 18], в то время как при тестировании стабильности на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) таких ограничений нет.

Таким образом, для оценки перспектив коммерческого использования катализаторов для низкотемпературных ТЭ необходимо проводить сравнение их стабильности как в модельных условиях на ВДЭ в трехэлектродной ячейке, так и в каталитическом слое МЭБ. Цель данной работы – сравнение активности в реакции восстановления кислорода (РВК) и стабильности биметаллических PtCu/C-катализаторов в различных режимах стресс-тестирования в стандартной трехэлектродной ячейке и в составе единичного МЭБ.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методы синтеза PtCu/C-материалов. Образец PtCu/C(20) получен полиольным методом синтеза, как это описано в [19]. Массовая загрузка платины составляла 20%. Теоретическое соотношение металлов Pt : Cu = 1 : 1. Смешивали углеродный носитель, раствор соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, раствор кислоты $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и этиленгликоль. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком, затем нагревали до 100°C при барботировании СО и выдерживали при перемешивании в течение 2 ч. Затем давали системе самопроизвольно остыть до комнатной температуры, фильтровали и промывали изопропанолом и бидистиллированной водой. Продукт сушили в эксикаторе над P_2O_5 в течение суток.

Образец PtCu/C(30) получен боргидридным методом синтеза, как описано в [20]. Массовая загрузка платины составляла 30%. Теоретическое соотношение металлов Pt : Cu = 1 : 1. Смешивали носитель и прекурсоры металлов с этиленгликолем. Осаждение металлов проводили при комнатной температуре с помощью боргидрида натрия. Выдерживали систему в течение 1 ч при перемешивании, затем фильтровали, промывали и сушили, как описано выше.

Все полученные материалы обрабатывали 1 М HNO_3 в течение 3 ч при перемешивании с целью селективного растворения меди на поверхности катализатора [21, 22].

Соотношение металлов Pt:Cu в полученных материалах после обработки в кислоте определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения RFS-001 (Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, Россия). Массовую долю металлов в

PtCu/C-образцах определяли по массе несгоревшего остатка после прокаливании образцов при 800°C.

Порошковые рентгенограммы PtCu/C-материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение) в интервале углов 2θ от 15° до 95° с шагом 0.04° и скоростью регистрации 2° в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера:

$$D = K\lambda/(\text{FWHM}\cos\theta),$$

где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах), D – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (СПЭМ) проводили с помощью микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP (FEI Europe B.V., Р.О., Нидерланды), оснащенного энергодисперсионной приставкой EDAX, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Порошки электрокатализатора диспергировали в 2 мл изопропанола ультразвуком в течение 2–3 мин, затем одну каплю суспензии наносили на медную сетку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. Количество обработанных наночастиц (НЧ) для каждого катализатора составило не менее 400.

Электрохимические методы исследования. Каталитические чернила использовали для нанесения тонкого слоя катализатора на стеклографитовый электрод. Суспензию катализатора (каталитические чернила) получали, добавляя к навеске 0.0060 г каждого из образцов 1800 мкл изопропилового спирта, 100 мкл деонизированной воды и 100 мкл 1%-ной водной эмульсии полимера Nafion®. Затем суспензию диспергировали ультразвуком в течение 30 мин при контроле температуры не выше 150°C. Перед нанесением суспензии стеклоуглеродный торец ВДЭ полировали, затем промывали в изопропиловом спирте. Аликвоту “чернил” объемом 8 мкл отбирали с помощью микродозатора при непрерывном перемешивании и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного электрода площадью 0.196 см², после высушивали каталитический слой на воздухе в течение 15 мин при вращении 700 об./мин.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате VersaSTAT3 (AMETEK, США) в трехэлектродной ячейке, заполненной раствором 0.1 М HClO_4 , насыщенным Ag при атмосферном давлении. В процессе измерений ячейку термостатировали для поддержания температуры 25°C. В качестве электрода

сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного — платиновую проволоку. Перед погружением исследуемого электрода в раствор электролита его поверхность смачивали 0.1 М HClO_4 .

Первоначально проводили электрохимическую активацию (стандартизацию) поверхности электрода. Для этого регистрировали 100 циклов развертки потенциала в диапазоне от 0.04 до 1.0 В (все потенциалы в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) со скоростью 200 мВ/с. Далее регистрировали две ЦВА в том же диапазоне потенциалов, но при скорости развертки 20 мВ/с. Оценку площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) катализаторов проводили для второй ЦВА по полусумме количеств электричества, затраченных на электрохимическую адсорбцию ($Q_{\text{ад}}$) и десорбцию ($Q_{\text{д}}$) атомарного водорода в процессе регистрации ЦВА. Расчет ЭХАП вели по формуле

$$\text{ЭХАП} = Q_{\text{H}}/[R \times L],$$

где ЭХАП — площадь электрохимически активной поверхности платины, $\text{см}^2/\text{г}(\text{Pt})$; $Q_{\text{H}} = (Q_{\text{ад}} + Q_{\text{д}})/2$, количество электричества, затраченное на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода; R — количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода — 210 мкКл/ см^2 Pt; L — масса платины на электроде, г. Точность определения ЭХАП составляет $\pm 10\%$.

Для определения активности катализаторов в РВК проводили измерение серии вольтамперограмм с линейной разверткой потенциала в диапазоне от 0.02 до 1.1 В при скорости развертки 20 мВ/с. Предварительно электролит насыщали кислородом в течение 60 мин при вращении электрода со скоростью 700 об./мин. Для учета вклада омического падения напряжения потенциал исследуемого электрода уточняли по формуле

$$E = E_{\text{изм}} - IR,$$

где $E_{\text{изм}}$ — задаваемое значение потенциала, IR — омическое падение потенциала, равное произведению силы тока на сопротивление слоя раствора между электродом сравнения и исследуемым электродом, которое составляло 23 Ом.

Учет вклада процессов, протекающих на электроде в обескислороженном растворе (электролит насыщен Ar), проводили, вычитая из вольтамперограммы аналогичную кривую, зарегистрированную на этом же электроде при проведении измерений в электролите, насыщенном Ar : $(I(\text{O}_2) - I(\text{Ar}))$, как это описано в [23]. Регистрацию вольтамперограмм проводили при скоростях вращения дискового электрода 400, 900, 1600, 2500 об./мин. В качестве показателя активности в

РВК использовали: кинетический ток (i), потенциал полуволны ($E_{1/2}$). Кинетический ток определяли по нормализованным вольтамперограммам с учетом вклада массопереноса в условиях использования ВДЭ [24, 25]. Расчет плотности тока (j_k) при потенциале 0.90 В проводили по уравнению Коутетского—Левича. Плотность тока в дальнейшем нормируем на геометрическую площадь поверхности ВДЭ для определения кинетического тока (i_k). Используя полученные значения i_k , определяли масс-активность ($i_{\text{масс}}$), выполняя пересчет величины кинетического тока на массу платины, содержащейся на электроде, и удельную активность ($i_{\text{уд}}$), выполняя пересчет величины масс-тока на значение ЭХАП.

Стабильность катализаторов оценивали методами ускоренного стресс-тестирования, основанными на многократном вольтамперометрическом циклировании в диапазонах потенциалов 0.6–1.0 и 0.6–1.4 В в течение 5000 и 1000 циклов соответственно [26]. Измерения проводили в 0.1 М растворе HClO_4 , насыщенном аргонном или кислородом, при 25°C. Для определения ЭХАП до начала и после окончания стресс-тестирования проводили расчет ЭХАП по второму циклу вольтамперограммы так, как это описано выше.

Исследование катализаторов в МЭБ. Мембранно-электродные блоки были изготовлены методом горячего прессования, схематично процесс показан на рис. 1. Каталитические чернила наносили с помощью кисти непосредственно на ГДС (Freudenberg H23C8), одна из сторон которого была покрыта микропористым слоем. Каждый последующий слой каталитических чернил наносили после полного высыхания предыдущего, для этого ГДС нагревали до 90°C для равномерного и быстрого высыхания каждого слоя. Затем между ГДС с нанесенными каталитическими слоями была помещена мембрана (Nafion 212). Далее сборку, зажатую тefлоновыми листами, для исключения возможного прилипания ГДС к поверхности пресса помещали под пресс. Горячее прессование проводили при давлении 80 кг/ см^2 и температуре 130°C в течение 3 мин. После извлечения МЭБ происходило его остывание при комнатной температуре.

Катализатор для анодной стороны был одинаковым для всех изучаемыхборок МЭБ. Для приготовления анодных каталитических чернил к навеске катализатора, содержащей 0.4 мг(Pt)/ см^2 40% Pt/C-катализатора (ООО “Прометей РД”), добавляли расчетное количество воды, изопропилового спирта и водного раствора Nafion DE1022. При этом соотношение Nafion/углерод

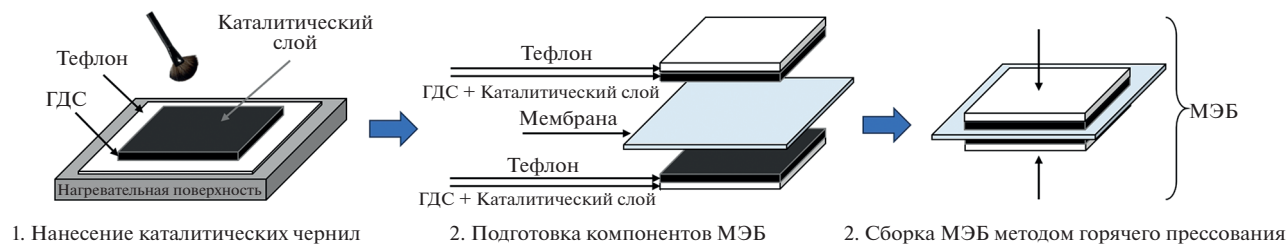


Рис. 1. Схема процесса подготовки и сборки МЭБ.

составляло 7/10 [27–29]. Далее полученную суспензию диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч, температура воды в ванне не поднималась выше 20°C.

Тестирование МЭБ проводили в единичной ячейке РахiTech (Франция) с активной площадью 5 см² на испытательном стенде FCT-50S (BioLogis, Франция). В качестве анодного газа использовали водород первого сорта согласно ГОСТ Р 51673-2000 [30], в качестве катодного – воздух, прошедший фильтрацию от пыли. Для активации ТЭ его выдерживали при 0.4 В в течение 4 ч. Температуру ТЭ и газовых линий поддерживали на уровне 26°C, температура увлажнителей составляла 25°C для исключения возможного конденсирования воды. Поток водорода составлял 220 мл/мин, воздуха – 680 мл/мин при атмосферном давлении. Далее были измерены разрядные кривые в диапазоне напряжений от 0.9 до 0.2 В с шагом в 250 мВ. Время выдержки при каждом напряжении составляло не менее 5 мин. В качестве эталонного образца сравнения был выбран известный коммерческий Pt/C-аналог JM20.

Для оценки долговечности МЭБ провели их многократное циклирование в составе ТЭ в диапазоне потенциалов 0.6–1.1 В со скоростью развертки 100 мВ/с [31], где анодный газ оставался прежним – водород, а на катодной стороне воздух был заменен на аргон. После 1000, 5000 и 10000 циклов проводили съемку разрядных кривых для определения остаточной мощности ячеек ТЭ. Дополнительно каждый раз после съемки разрядных кривых и смены газа на аргон ячейку ТЭ выдер-

живали при потенциале 0.2 В в течение 30 мин для полного восстановления остатков кислорода воздуха. Эксперимент по определению стабильности МЭБ выполняли без остановок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные PtCu/C-электрокатализаторы характеризуются массовой долей платины, близкой к теоретически загруженной – 20.1 и 32.0% для образцов PtCu/C(20) и PtCu/C(30) соответственно (табл. 1). На рентгенограммах изученных катализаторов (рис. 2) наблюдаются пики отражения углеродного носителя С (002) и металлической фазы с ГЦК-решеткой. Для биметаллических образцов характерен сдвиг пиков (111) и (200) относительно пиков чистой платины и, соответственно, меньшая величина параметра кристаллической решетки (табл. 1) по сравнению с Pt/C-катализатором, что говорит об образовании твердого раствора Pt–Cu. Состав твердого раствора, определенный по закону Вегарда (табл. 1) по данным рентгенофазового анализа (РФА), для полученных PtCu/C-катализаторов не соответствует соотношению металлических прекурсоров при синтезе, что свидетельствует о неполном вхождении атомов меди в состав твердого раствора с платиной. Отметим, что материал, полученный боргидридным методом синтеза с большей массовой долей металлов PtCu/C(30), характеризуется большей степенью сплавления (47%) по сравнению с материалом PtCu/C(20). Поскольку все биметаллические катализаторы подвергали предва-

Таблица 1. Состав и структурные характеристики полученных PtCu/C- и коммерческого Pt/C-катализаторов

Образец	Массовая доля Pt, %	Состав металлической компоненты (РФЛА)	Средний размер кристаллитов, нм (РФА)	Параметр кристаллической решетки, Å	Состав НЧ, закон Вегарда (РФА)
PtCu/C (20)	20.1	PtCu0.3	4.2	3.8415	PtCu0.32
PtCu/C (30)	32.0	PtCu0.5	2.6	3.8146	PtCu0.47
JM20	20.0	Pt	2.5	3.9200	Pt

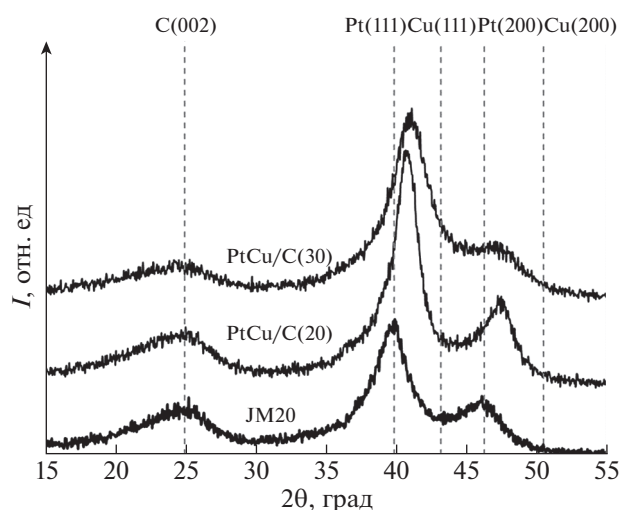


Рис. 2. Дифрактограммы полученных PtCu/C- и коммерческого Pt/C-электрокатализаторов.

рительной обработке в кислоте, их состав по данным РФЛА близок к составу, рассчитанному по закону Вегарда, вследствие полного растворения меди, не вошедшей в состав твердого раствора. Средний размер кристаллитов, определенный по уравнению Шеррера для образца PtCu/C(20), полученного полиольным методом синтеза, значительно превышает таковой для образца PtCu/C(30), полученного боргидридным методом (табл. 1).

Для более детального исследования микроstructures полученных катализаторов использовали метод ПЭМ с элементным картированием (рис. 3). На ПЭМ-изображениях наблюдаются сферические металлические НЧ, распределенные по поверхности углеродного носителя (рис. 3а, 3б, 3г, 3д). Для обоих материалов распределение частиц по размеру близко к гауссовскому, при этом для Pt/C характерно более узкое размерное и более равномерное пространственное распреде-

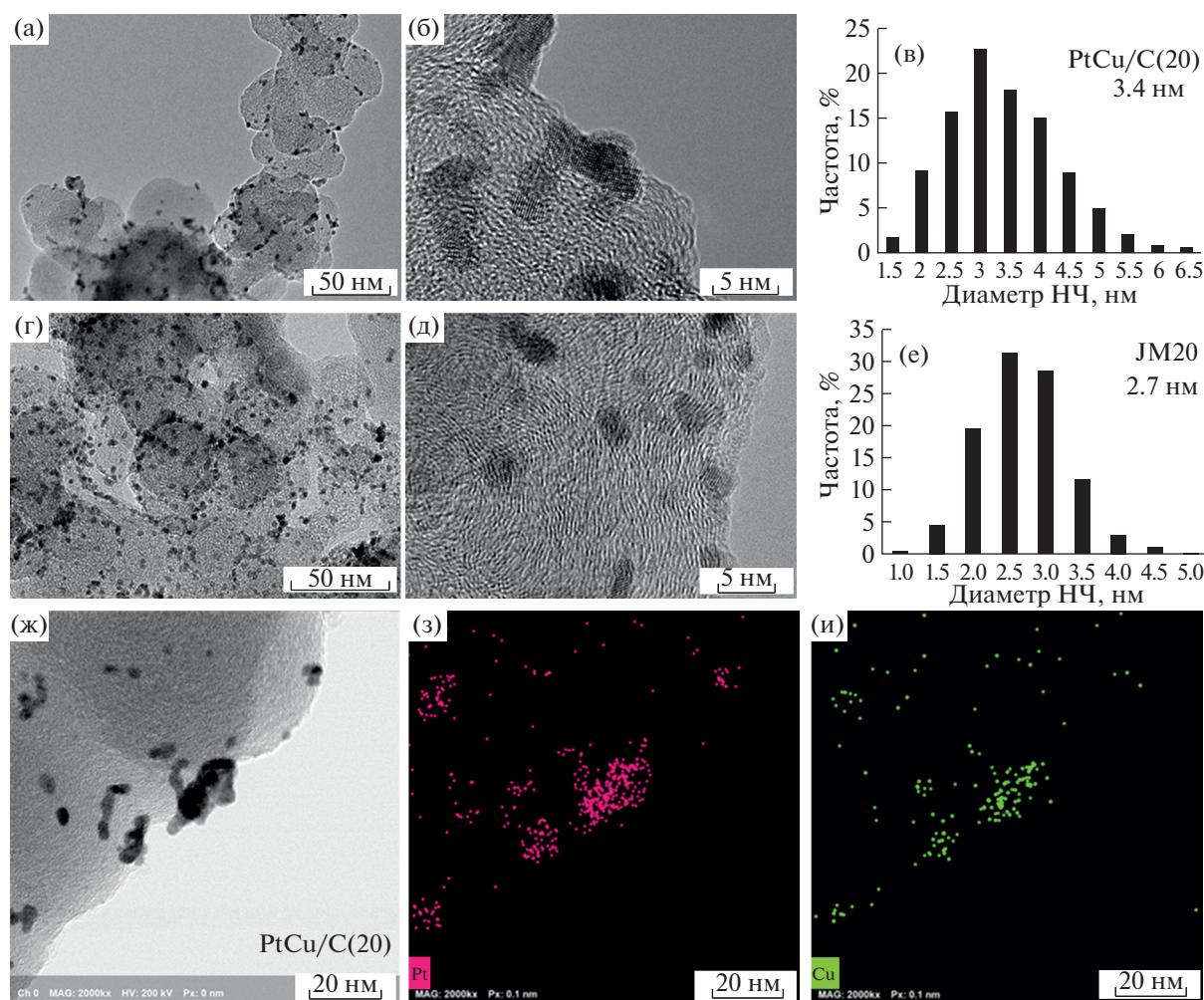


Рис. 3. ПЭМ-изображения: а, б – PtCu/C(20), г, д – JM20. Гистограммы размерного распределения НЧ в соответствующих материалах (в, е). СПЭМ-изображение участка поверхности PtCu/C(20) (ж), элементное картирование соответствующего участка: з – Pt, и – Cu.

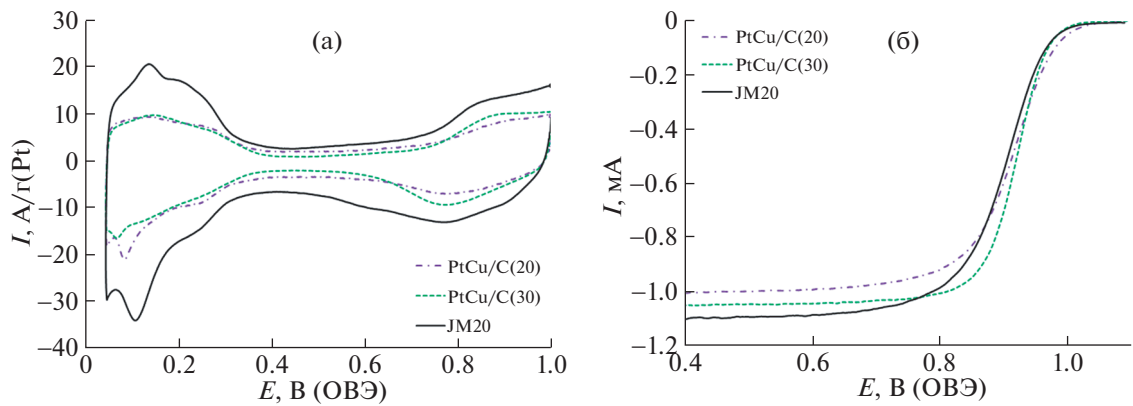


Рис. 4. ЦВА (а), скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, атмосфера Ar , 0.1 HClO_4 ; линейные вольтамперограммы (б) при скорости вращения 1600 об./мин, скорость развертки потенциала – 20 мВ/с, атмосфера O_2 , 0.1 HClO_4 для PtCu/C-материалов после обработки в 1 М HNO_3 с массовой долей платины 20 (штрихпунктирная линия) и 30% (пунктирная) и коммерческого Pt/C-материала JM20 (сплошная).

ление (рис. 3в, 3е). Для PtCu/C-катализатора характерно присутствие агломератов, состоящих из трех–пяти НЧ (рис. 3а, 3б, 3ж). Элементное картирование участка поверхности PtCu/C(20) подтверждает биметаллический характер полученных НЧ, так как платина и медь находятся на одних и тех же участках носителя (рис. 3ж, 3з, 3и).

Расчет величины ЭХАП по данным циклической вольтамперометрии (рис. 4а) для изученных материалов показал значительно большую площадь коммерческого Pt/C-катализатора по сравнению с полученными PtCu/C-катализаторами (табл. 2), что связано с размерным эффектом и хорошо согласуется с данными [32, 33]. При этом материал PtCu/C(20) с меньшей массовой долей платины характеризуется большей величиной ЭХАП по сравнению с материалом PtCu/C(30), несмотря на больший средний размер кристаллитов по данным РФЛА. Активность в РВК полученных PtCu/C-катализаторов (рис. 4б) выше по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом, несмотря на меньшую величину ЭХАП, поскольку эти материалы демонстрируют большие удельные катодные токи при потенциале 0.9 В и более высокие значения потенциала полуволны. Повышенная каталитическая активность биметалли-

ческих материалов по сравнению с Pt/C обусловлена промотирующим действием меди, приводящим к уменьшению межатомного расстояния в кристаллической решетке и изменению энергии d -орбиталей, что в свою очередь облегчает адсорбцию молекул кислорода на поверхности Pt [34]. За счет введения легрующего компонента в структуру НЧ происходит уменьшение энергии связи Pt–О, за счет чего увеличивается активность материалов в РВК по сравнению с чистой платиной [34]. Материал PtCu/C(20) с меньшей массовой долей платины, полученный полиольным методом синтеза, демонстрирует большую каталитическую активность по сравнению с материалом PtCu/C(30), что коррелирует с его большей величиной ЭХАП.

Стабильность PtCu/C-материалов после обработки в 1 М HNO_3 с массовой долей платины около 20 и 30% была изучена методом ЦВА в “мягком” (0.6–1.0 В) и “жестком” (0.6–1.4 В) режимах при $\sim 25^\circ\text{C}$. Установлено, что в “мягком” (0.6–1.0 В) режиме стресс-тестирования PtCu/C-материалы после обработки в 1 М HNO_3 снижают свою активность на 37–48%, что несколько больше, чем Pt/C-катализатор (33%), но, несмотря на это, демонстрируют значительно большую активность в

Таблица 2. Электрохимические характеристики PtCu/C-катализаторов до стресс-тестов

Образец	ЭХАП, $\text{m}^2/\text{г (Pt)}$	I_k , мА	$I_{\text{масс}}$, А/г (Pt), при 0.9 В	$I_{\text{уд}}$, А/м ² (Pt), при 0.9 В	$E_{1/2}$, В
PtCu/C(30)	24	2.33	332	13.4	0.93
PtCu/C(20)	42	1.84	424	10.0	0.93
JM20	80	1.33	254	3.2	0.91

Таблица 3. Характеристики PtCu/C- и Pt/C-катализаторов после стресс-тестирований в различных режимах

Материал	После 0.6–1.0 В, 5000 циклов				После 0.6–1.4 В, 1000 циклов			
	ЭХАП, м ² /г(Pt)	$E_{1/2}$, В	I_k , мА	$I_{\text{масс}}$, А/г(Pt)	ЭХАП, м ² /г(Pt)	$E_{1/2}$, В	I_k , мА	$I_{\text{масс}}$, А/г(Pt)
JM20	71	0.89	0.74	170	52	0.87	0.50	110
PtCu/C(20)	35	0.91	0.97	219	33	0.90	0.62	142
PtCu/C(30)	22	0.92	1.43	210	23	0.91	0.91	131

РВК (~200 А/г(Pt)) после стресс-теста по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом – 60 А/г(Pt) (табл. 3). Отметим, что снижение величины

ЭХАП в данном режиме тестирования для всех образцов незначительно и составляет 10–15% (рис. 5). В “жестком” (0.6–1.0 В) режиме стресс-

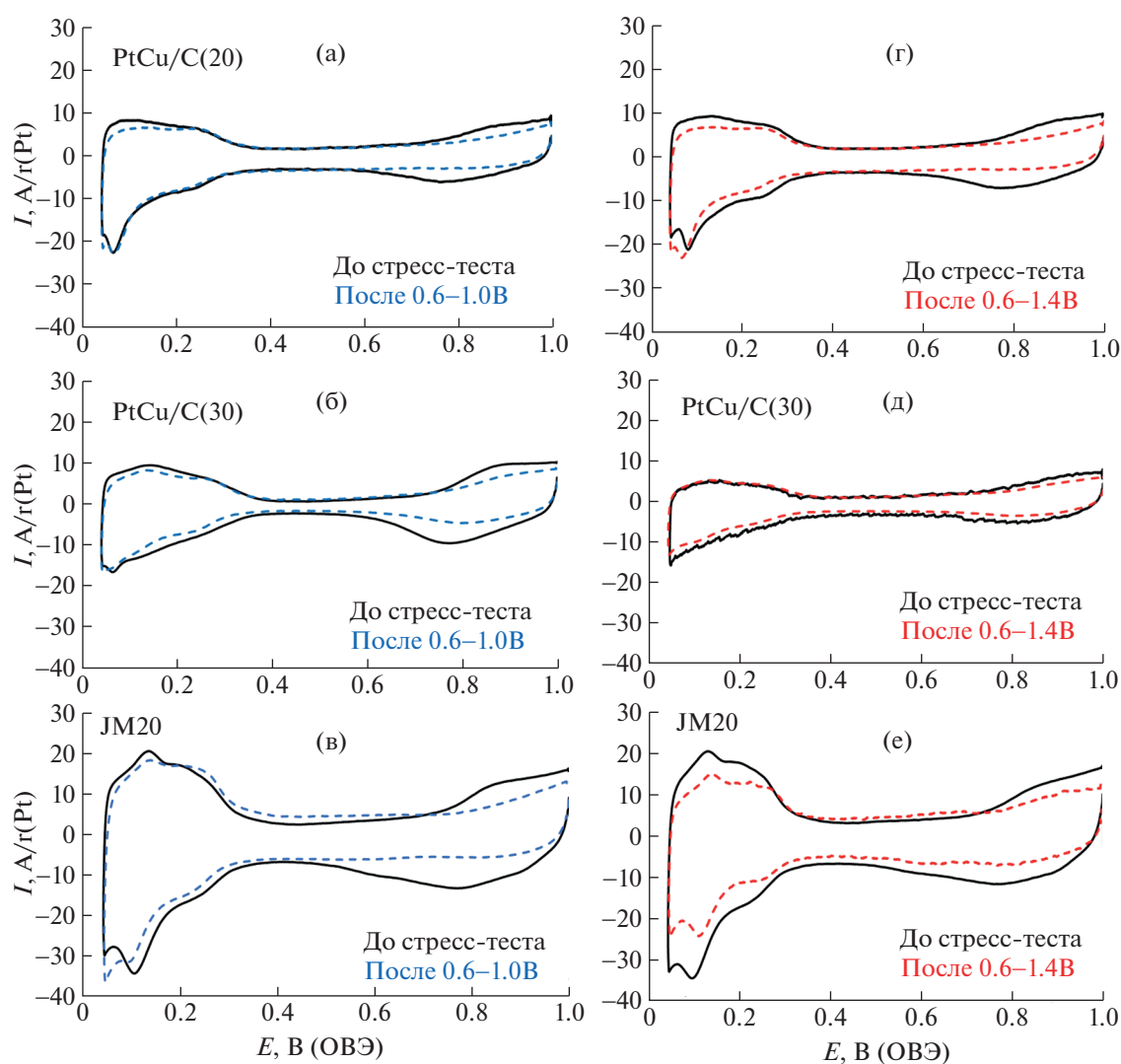


Рис. 5. ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, атмосфера Ar, 0.1 НСlO₄ для PtCu/C-материалов после обработки в 1 М ННО₃ с массовой долей платины 20% (а, г) и 30% (б, д) и коммерческого Pt/C-материала JM20 (а, б, в) до (сплошная линия) и после (пунктирная) стресс-тестирования 5000 ЦВА в диапазоне 0.6–1.0 В; г, д, е – до (сплошная линия) и после (пунктирная) стресс-тестирования 1000 ЦВА в диапазоне 0.6–1.4 В.

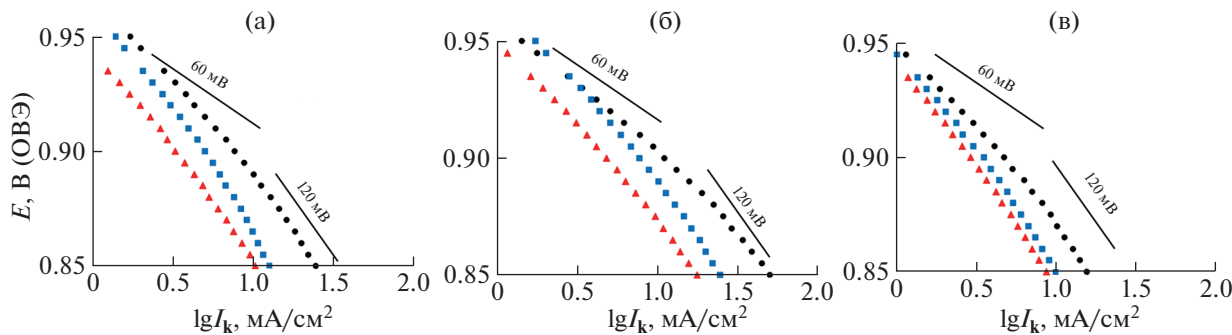


Рис. 6. Поляризационные кривые в координатах Тафеля для PtCu/C-материалов после обработки в 1 М HNO₃ с массовой долей платины 20 и 30% и коммерческого Pt/C-материала JM20 до (●) и после стресс-тестирования в различных режимах: 0,6–1,0 В (■), 0,6–1,4 В (▲).

тестирования происходят значительная деградация площади активной поверхности Pt/C-катализатора на 35% от исходного значения (табл. 3), в то время как PtCu/C-материалы деградируют не более чем на 21%, и сильное снижение каталитической активности материалов до 67% от начального значения. Активность в РВК после стресс-теста для PtCu/C-материалов после обработки в 1 М HNO₃ также выше – 130–140 А/г(Pt) по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом – 41 А/г(Pt), что видно на поляризационных кривых в Тафелевских координатах (рис. 6).

Таким образом, несмотря на меньшую величину ЭХАП, PtCu/C-материалы после обработки в 1 М HNO₃ независимо от содержания платины демонстрируют бóльшую активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C-аналогом как до, так и после стресс-тестирования в различных условиях. По результатам оценки активности и стабильности изученных PtCu/C-материалов на ВДЭ показано, что данные катализаторы перспективны для их дальнейшего тестирования в составе МЭБ.

Изучение активности PtM/C-катализаторов в МЭБ. По результатам тестирования в МЭБ среди изученных биметаллических катализаторов

наибольшую активность и максимальную мощность продемонстрировал PtCu/C(20)-образец – 175 мВт/см² (рис. 7). Тем не менее все изученные биметаллические катализаторы продемонстрировали меньшую активность и меньшую максимальную мощность по сравнению с коммерческими Pt/C-материалом JM20, максимальная мощность для которого составляет ~250 мВт/см². Отметим, что эти результаты не коррелируют с данными, полученными при измерениях на тонком слое ВДЭ. Возможно, данный факт связан с диффузионными затруднениями в более толстом каталитическом слое в МЭБ. По-видимому, изменение состава каталитических чернил при приготовлении каталитического слоя и оптимизация процесса формирования каталитического слоя при изготовлении МЭБ могут повысить удельные характеристики биметаллических катализаторов.

Изучение стабильности PtM/C-материалов в МЭБ. После измерения активности катализаторов в МЭБ продуваемый воздух на катоде заменяли на аргон для проведения стресс-тестирования катализаторов. После 1000, 5000 и 10000 циклов продуваемый аргон на катоде был заменен на воздух и проведено измерение вольтамперных характе-

Таблица 4. Характеристики Pt/C- и катодных PtCu/C-катализаторов в МЭБ в процессе испытаний на стабильность в течение 10 000 циклов в диапазоне потенциалов 0,6–1,1 В

Материал	Начальные измерения		После 1000 циклов		После 5000 циклов		После 10 000 циклов	
	<i>I</i> при 0,6 В А/см ²	<i>W</i> мВт/см ²	<i>I</i> при 0,6 В А/см ²	<i>W</i> мВт/см ²	<i>I</i> при 0,6 В А/см ²	<i>W</i> мВт/см ²	<i>I</i> при 0,6 В А/см ²	<i>W</i> мВт/см ²
Pt/C JM20	0.34	250	0.33	250	0.29	230	0.25	200
PtCu/C(20)	0.20	175	0.19	166	0.15	143	0.12	123
PtCu/C(30)	0.12	100	0.11	96	0.08	71	0.06	58

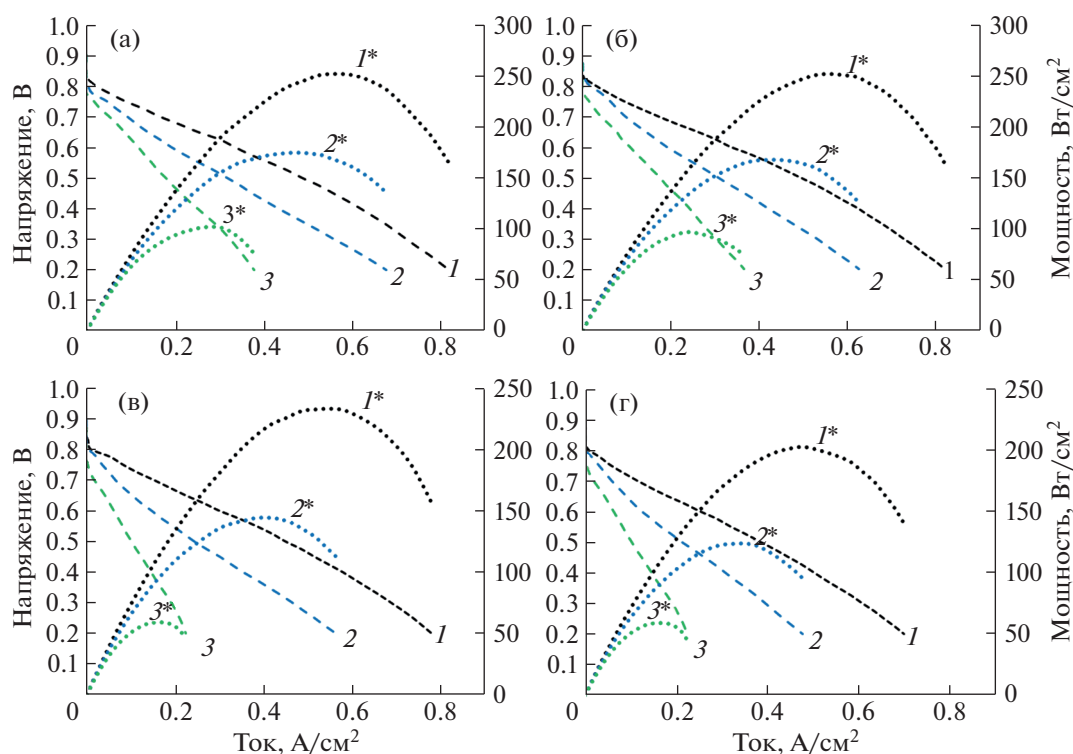


Рис. 7. Вольтамперные и мощностные удельные характеристики МЭБ в измерительной ячейке с активной площадью 5 см^2 с различными катодными катализаторами: коммерческий Pt/C-катализатор JM20 (1, 1^*), PtCu/C(20) (2, 2^*), PtCu/C(30) (3, 3^*) (а); начальные характеристики после 1000 (б), 5000 (в), 10 000 циклов (г).

ристик для МЭБ (рис. 7). Видно, что после стресс-теста наибольшую мощность демонстрирует коммерческий катализатор JM20 — 200 мВт/см^2 (табл. 4). Результаты оценки стабильности катализаторов в МЭБ показали, что наибольшую потерю мощности в 42% продемонстрировал материал PtCu/C(30) с загрузкой платины 30%. Для катодных катализаторов JM20 и материала PtCu/C(20) потеря мощности составляет 20 и 30% соответственно. Аналогично при оценке стабильности материалов по снижению величины удельного тока при потенциале 0.6 В наибольшую стабильность демонстрирует коммерческий материал JM20 (степень деградации (СД) составляет 20%), что значительно выше по сравнению с материалами PtCu/C(20) и PtCu/C(30), для которых СД составляет 40 и 50% соответственно. Отметим, что процентное падение мощности от 5000 до 10000 циклов снижается для всех изученных материалов примерно одинаково и составляет $\sim 13\%$.

Важно отметить отсутствие корреляции результатов тестирования стабильности катализаторов в МЭБ (рис. 7) и на ВДЭ (рис. 4). Данный факт может быть связан с различиями в условиях тестирования образцов (толщина каталитического слоя [35, 36], различная доступность поверхно-

сти катализатора [37]). Кроме того, меньшая активность PtCu/C-катализаторов в МЭБ относительно коммерческого Pt/C-материала, в отличие от данных измерений на ВДЭ, свидетельствует о необходимости совершенствования методики приготовления каталитических чернил и нанесения каталитического слоя для улучшения качества каталитического слоя для PtCu/C-катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам комплексного исследования активности и стабильности катодных PtCu/C-катализаторов в различных режимах стресс-тестирования в трехэлектродной ячейке и в составе МЭБ показано отсутствие корреляции степени деградации катализаторов, определенной различными методами.

Установлено, что PtCu/C-материалы после обработки в 1 М HNO_3 независимо от содержания платины демонстрируют большую активность в РВК по сравнению с коммерческим Pt/C-аналогом как до, так и после тестов на стабильность в диапазонах потенциалов 0.6–1.0 и 0.6–1.4 В в течение 5000 и 1000 циклов соответственно. По результатам сравнительной оценки стабильности

изученных PtCu/C-материалов и коммерческого Pt/C-образца на ВДЭ продемонстрированы сопоставимая стабильность материалов по изменению активности и большая стабильность PtCu/C-катализаторов по изменению величины ЭХАП после стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.0 В. С другой стороны, по результатам испытаний в МЭБ наиболее активным (максимальная мощность) и устойчивым катализатором, по сравнению с биметаллическими PtCu/C-материалами с различным содержанием платины, оказался коммерческий образец Pt/C (JM20).

Отсутствие корреляции полученных данных по стабильности коммерческого Pt/C- и синтезированных PtCu/C-катализаторов в зависимости от используемого режима и условий тестирования может быть связано с различной доступностью катализатора в каталитических слоях в МЭБ и на торце ВДЭ в зависимости от состава катализатора. Данное исследование показывает необходимость всестороннего изучения активности и стабильности катализаторов в различных режимах для надежной оценки перспектив их коммерческого использования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0016. Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования “Высокоразрешенная электронная микроскопия” (Южный федеральный университет) за проведение измерений методом ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Blal M., Benatallah A., Neçaibia A. et al. // *Energy*. 2018. V. 168. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.11.095>
- Mo S., Du L., Huang Z. et al. // *Electrochem. Energy Rev.* 2023. V. 6. № 28. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s41918-023-00190-w>
- Shao Yu., Cheng Yi., Duan W. et al. // *Catalysis*. 2015. V. 5. № 12. P. 7288.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01737>
- Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. // *Успехи химии* 2012. Т. 81 № 3. С. 191.
<https://doi.org/10.1070/rc2012v081n03abeh004290>
- Janssen M., Weber P., Oezaslan M. // *Cur. Opin. Electrochem.* 2023. V. 40. P. 101337.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2023.101337>
- Shao M., Chang Qi., Dodelet J.-P., Regis C. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 6. P. 3594.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>
- Peng Z., Yang H. // *Nanotoday*. 2009. V. 4. № 2. P. 143.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2008.10.010>
- Padgett E., Yarlagaadda V., Holtz M.E. // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. № 4. P. F198.
<https://doi.org/10.1149/2.0371904jes>
- Stariha S., Macauley N., Sneed B.T. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 165. P. F492.
<https://doi.org/10.1149/2.0881807jes>
- Ren P., Pei P., Li Y. et al. // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2020. V. 80. P. 100859.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100859>
- Mezzavilla S., Baldizzone C., Swertz A.-C. et al. // *Catalysis*. 2016. V. 6. № 12. P. 8058.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02221>
- Zhang Y., Chen S., Wang Y. et al. // *J. Power Sources*. 2015. V. 273. P. 62.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.01>
- Thiele P., Yang Yu., Dirkes S. et al. // *Int. J. Hyd. Energy*. 2024. V. 52. D. P. 1065.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.292>
- Borup R.L., Kusoglu A., Neyerlin K.C. et al. // *Cur. Opin. Electrochem.* 2020. V. 21. P. 192.
<https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.02.007>
- Hua Z., Zheng Z., Pahon E. et al. // *J. Power Sources*. 2022. V. 529. P. 231256.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231256>
- Takahashi T., Ikeda T., Murata K. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2022. V. 169. № 4. P. 044523.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac662d>
- Colombo E., Bisello A., Casalegno A., Baricci A. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. P. 054508.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abf4eb>
- Colombo E., Baricci A., Mora D. et al. // *J. Power Sources*. 2023. V. 580. P. 233376.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233376>
- Pavlets A., Alekseenko A., Pankov I. et al. // *J. Mat. Res.* 2023. V. 38. № 20. P. 4595.
<https://doi.org/10.1557/s43578-023-01179-3>
- Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Nikolskiy A.V. et al. // *Int. J. Hyd. Energy*. 2022. V. 47. № 71. P. 30460.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.014>
- Menshchikov V.S., Alekseenko A.A., Guterman V.E. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. № 4. P. 742.
<https://doi.org/10.3390/nano10040742>
- Alekseenko A.A., Pavlets A.S., Mikheykin A.S. et al. // *App. Surf. Sci.* 2023. V. 631. P. 157539.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.157539>
- Shinozaki K., Zack J.W., Pylypenko S. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. P. F1384.
<https://doi.org/10.1149/2.0551512jes>
- Gasteiger H.A., Kocha Sh.S., Sompalli B., Wagner F.T. // *Appl. Catal. B*. 2005. V. 56. № 1–2. P. 9.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>
- Khudhayer W.J., Kariuki N.N., Wang X. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. B1029.
<https://doi.org/10.1149/1.3599901>
- Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Alekseenko A.A. et al. // *Catalysts*. 2022. V. 12. № 4. P. 414.
<https://doi.org/10.3390/catal12040414>
- Киравосян С.А., Алексеев А.А., Гутерман В.Е. и др. // *Электрохимия*. 2019. Т. 55. № 12. С. 1532.
<https://doi.org/10.1134/S0424857019120089>
- Alekseenko A., Belenov S., Mauer D. et al. // *Inorganics*. 2024. V. 12. № 1. P. 23.
<https://doi.org/10.3390/inorganics12010023>

29. *Mo S., Du L., Huang Z. et al.* // *Electrochem. Energy Rev.* 2023. V. 6. № 28. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s41918-023-00190-w>
30. Государственный стандарт Российской Федерации. ГОСТ Р 51673-2000 Водород газообразный чистый. 2023.
31. *Аваков В.Б., Богдановская В.А., Василенко В.А. и др.* // *Электрохимия* 2015. Т. 51. № 8. С. 813.
<https://doi.org/10.7868/S0424857015080034>
32. *Mayrhofer K.J.J., Blizanac B.B., Arenz M. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. № 30. P. 14433.
<https://doi.org/10.1021/jp051735z>
33. *Wang C., Markovich N.M., Stamenkovic V.R.* // *ACS Catal.* 2012. V. 2. № 5. P. 891.
<https://doi.org/10.1021/cs3000792>
34. *Xiao Z., Wu H., Zhong H. et al.* // *Nanoscale.* 2021. V. 13. № 32. P. 13896.
<https://doi.org/10.1039/D1NR02820K>
35. *Derendyaev M.A., Koryakin D.V., Filalova E.M. et al.* // *Nanotechnologies in Russia.* 2020. V. 15. P. 797.
<https://doi.org/10.1134/S1995078020060087>
36. *Billy E., Maillard F., Morin A. et al.* // *J. Power Sources.* 2010. V. 195. № 9. P. 2737.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.101>
37. *Novikova K., Kuriganova A., Leontyev I. et al.* // *Electrocatalysis.* 2018. V. 9. P. 22.
<https://doi.org/10.1007/s12678-017-0416-4>