

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541.138

ЭФФЕКТИВНЫЙ PtNi/УНТ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

© 2023 г. В. А. Богдановская^{а, с, *}, И. Е. Вернигор^{а, с}, М. В. Радина^а, П. А. Сеницын^б,
В. Н. Андреев^{а, с}, Н. Ф. Никольская^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

^бСколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

^сСамарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
ул. Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

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

Поступила в редакцию 07.08.2023 г.

После доработки 14.08.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

Синтезированы PtNi катализаторы на углеродных нанотрубках (УНТ), подвергнутых предварительной обработке, и исследованы в реакции окисления водорода (РОВ) в щелочном электролите. Проведено сопоставление структурно-морфологических и электрохимических характеристик моноплатинового (Pt/УНТ) и биметаллического (PtNi/УНТ) катализаторов в РОВ при равном содержании платины и одинаковых УНТ. Установлено, что катализаторы, синтезированные на функционализированных в щелочи нанотрубках (УНТ_{NaOH}) значительно превосходят по стабильности и активности в РОВ PtNi катализаторы, синтезированным на УНТ, допированных азотом и моноплатиновый катализатор. Наибольшую активность в РОВ проявляет катализатор PtNi/УНТ_{NaOH} с массовым содержанием платины 10%, при отношении Pt : Ni равном 1 : 1. Основными параметрами, обеспечивающими высокие характеристики биметаллической системы являются: наличие на УНТ_{NaOH} активных центров для закрепления металлической фазы, содержание платины на поверхности катализатора, соотношение металлов.

Ключевые слова: биметаллический катализатор, реакция окисления водорода, щелочной электролит, углеродные нанотрубки, оксиды никеля, структура, гидрофобно-гидрофильные свойства

DOI: 10.31857/S0044185623700808, **EDN:** AFPVYS

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к водородно-воздушным топливным элементам (ТЭ) привлекает пристальное внимание, поскольку они способны обеспечивать высокую эффективность преобразования энергии химической реакции в электрическую, а также являются экологически чистыми [1, 2]. В случае ТЭ с протонообменной мембраной, которые в настоящее время находят практическое применение, как правило, используют платиносодержащие катализаторы, кинетика реакции окисления водорода (РОВ) на них является быстрой, в то время как катодное восстановление кислорода характеризуется значительным перенапряжением и требует большой загрузки платины [3]. Важной задачей в этом случае является разработка катализаторов для эффективного восстановления кислорода при одновременном снижении расхода платины.

В ТЭ с анионообменной мембраной перенапряжение реакции восстановления кислорода даже на катализаторах, не содержащих драгоценных металлов, близко к наблюдаемому на платиновых катализаторах [4]. Кроме того, щелочной электролит характеризуется меньшей коррозионной активностью по сравнению с кислым [5]. Таким образом, в щелочных ТЭ для реакции восстановления кислорода возможно использование катализаторов, не содержащих или с уменьшенным содержанием металлов группы платины (МГП) [6–8]. Именно поэтому данный тип ТЭ привлекает внимание исследователей в последние годы. Однако, исследования были преимущественно сосредоточены на создании электрокатализаторов для катодной реакции, ток обмена которой (i_0), по крайней мере на пять порядков ниже, чем ток обмена реакции окисления водорода на аноде при использовании Pt [9, 10]. Показано, что при использовании Pt катализаторов для РОВ ее кинетика на два порядка медленнее в

щелочных электролитах, чем в кислых, что значительно снижает общую эффективность щелочных ТЭ [10, 11]. Гештайгер и др. [12] показали, что в ТЭ с протонообменной мембраной РОВ имеет ток обмена $120 \text{ мА см}_{\text{Pt}}^{-2}$ при 40°C при использовании коммерческого Pt/C катализатора. Напротив, Sheng и др. [11] сообщили, что i_0 РОВ, равен $0.57 \text{ мА см}_{\text{Pt}}^{-2}$ в 0.1 М NaOH при 21°C на Pt/C. Снижение активности РОВ при переходе от кислых к щелочным электролитам наблюдали и в случае других драгоценных металлов, таких как Pd (от 5.4 до $0.06 \text{ мА см}_{\text{Pt}}^{-2}$ при 40°C), Ir (от 48 до $0.4 \text{ мА см}_{\text{Ir}}^{-2}$ при 40°C) и т. д. [12]. Из-за относительно медленной кинетики РОВ в щелочном электролите разработка новых катализаторов для анодов щелочных ТЭ является весьма актуальной и направлена на снижения содержания платины в катализаторах при одновременном уменьшении перенапряжением [13].

Известно, что одной из причин более медленного процесса РОВ в щелочном электролите является адсорбция оксигенированных соединений (OH^- частиц) на поверхности платины, блокирующих центры адсорбции H_2 [14]. Важными факторами, контролирующими скорость РОВ, вероятно, являются энергия связи водорода и первоначальная диссоциативная адсорбция водорода, определяющие скорость реакции, вне зависимости от присутствия OH^- ионов в растворе электролита [15]. В работе [16] подчеркивается, что электрокатализаторы с оптимальным балансом по энергиям адсорбции/диссоциации H_2 и адсорбции гидроксильных частиц ($\text{OH}_{\text{ад}}$) могут эффективно повысить активность в РОВ в щелочных электролитах. Следовательно, поиск катализаторов как с оксофильными центрами, которые обратимо связывают группы OH^- , так и с центрами с оптимальными энергиями связи водорода, объединяющимися в так называемую бифункциональную поверхность, имеет решающее значение для повышения активности катализаторов в РОВ на аноде [17, 18].

В щелочных ТЭ большинство переходных металлов устойчивы и в меньшей степени подвержены растворению [19]. Благодаря этому, перспективным представляется путь для создания катализатора РОВ для щелочных водородно-воздушных ТЭ [20], обеспечивающий снижение содержания платины за счет частичной замены ее более дешевым переходным металлом. Никель проявляет наиболее многообещающую РОВ-активность среди всех 3d-переходных металлов [21]. Считается, что роль Ni, в сплавах с МГП заключается в ускорении кинетики РОВ, либо в обеспечении оксофильных центров для адсорбции гидроксильных частиц (бифункциональный эффект), либо в воздействии на энергию связи

водорода (электронный эффект) [22, 23]. В первом случае, предполагается, что ОН связывается с Ni, а водород связывается с соседним МГП [23]. В данной работе исследовали PtNi катализаторы с различным массовым содержанием Pt и отношением металлов с целью установления оптимального содержания наночастиц металлов в составе каталитической системы, обеспечивающего наиболее эффективное протекание анодной реакции. Для сравнения использовали моноплатиновый катализатор, с близким содержанием платины.

МЕТОДИКА

Синтез катализаторов

Методика обработки УНТ в щелочном растворе и допирования азотом

Функционализацию осуществляли путем обработки исходных УНТ (НаноТехцентр ООО, Россия) в 1 М растворе NaOH (Химмед, Россия) при температуре 100°C в течение часа с последующей промывкой деионизованной водой до нейтрального значения pH. Затем УНТ сушили в вакуумном шкафу при 80°C до полного удаления влаги. Далее, полученный материал обозначается как УНТ_{NaOH} .

Для допирования азотом, УНТ_{NaOH} смешивали с меламином ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) в качестве прекурсора азота в соотношении $1 : 0.7$ и размалывали на шаровой мельнице в течение часа при 800 об./мин . Полученную порошкообразную смесь помещали в кварцевую трубку и подвергали термической обработке в атмосфере Ar при 600°C в течение часа. Полученный материал обозначали $\text{УНТ}_{\text{NaOH} + \text{N}}$.

Синтез катализаторов PtNi/УНТ_{NaOH}

Водную суспензию УНТ_{NaOH} подвергали обработке ультразвуком в течение 30 мин. Затем необходимое количество водного раствора азотнокислого никеля (Alfa Aesar, USA), и платинохлористоводородной кислоты (Аурат, Россия) вводили в водную суспензию УНТ при продолжающейся обработке ультразвуком. Через 15 мин добавляли муравьиную кислоту в количестве достаточном для восстановления металлов и выдерживали в течение часа при периодическом перемешивании. Полученную смесь выпаривали на водяной бане. Сухой порошок подвергали термообработке при 440°C в атмосфере Ar в течении 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры в атмосфере аргона. Данным методом были синтезированы катализаторы с отношением Pt : Ni = $1 : 1$ и $1 : 2$, и массовым содержанием Pt 10, 20, 40 мас. %.

Полиольный метод модифицирования УНТ платиной

Навеску УНТ_{NaOH} помещали в этиленгликоль (ОСЧ ЗАО “ЭКОС-1”, Россия) и подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч. Затем суспензию углеродного материала (УМ) в этиленгликоле помещали в круглодонную колбу, которую устанавливали в лабораторную баню, заполненную глицерином. Суспензию в колбе продували аргоном в течение часа, затем нагревали до температуры 110–130°C и через капельную воронку добавляли в этиленгликоль раствор, содержащий $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Температурную обработку продолжали в течение 1.5 ч при барботировании аргоном. После охлаждения смесь промывали водой, твердый осадок отделяли на центрифуге и помещали в сушильный шкаф.

Электрохимические измерения

Эксперименты проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными электродными пространствами. Рабочий электрод — вращающийся дисковый электрод из углесталла с площадью поверхности диска ($S_{\text{геом}} = 0.126 \text{ см}^2$), на которую наносили тонкий слой исследуемого катализатора. При проведении измерений в 0.1 М КОН (pH 12.7), электродом сравнения являлся Hg/HgO. При работе в 0.5 М H_2SO_4 (pH 0.2) использовали Ag/AgCl электрод. Все значения потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода (о. в. э.). Вспомогательным электродом служила платиновая проволока.

Для приготовления каталитических чернил 2 мг катализатора диспергировали в 500 мкл изопропилового спирта, с добавлением 1 мкл 0.5% раствора Nafion. 5 мкл ($\sim 150 \text{ мкг/см}^2$) этой суспензии наносили на поверхность рабочего электрода с помощью микропипетки. Сушили на воздухе при комнатной температуре ~ 30 мин.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) для определения величины электрохимически активной поверхности ($S_{\text{ЭАП}}$) записывали на стационарном электроде в атмосфере Ar, при скорости наложения потенциала 0.05 В/с. Для оценки величины $S_{\text{ЭАП}}$ УНТ определяли величину заряда всей площади ЦВА и 1/2 этой величины в виде ($1/2 Q$, мКл/г) принимали за величину активной поверхности УНТ. Электрохимически активную поверхность платины ($S_{\text{ЭАП Pt}}$) определяли путем интегрирования заряда на ЦВА, пошедшего на десорбцию водорода, принимая, что 0.210 мКл/см^2 необходимо для монослойного заполнения водородом 1 см^2 поверхности Pt.

Для определения активности исследуемых материалов в РОВ записывали поляризационные кривые (ПК) в электролите в атмосфере H_2 . Ско-

рость наложения потенциала составляла 0.005 В/с при скорости вращения электрода от 650 до 2800 об./мин. По поляризационным кривыми были определены следующие параметры: перенапряжение реакции (η), плотность тока (i) при 0.4 В, ток обмена (i_0). Транзиенты тока для РОВ записывали на вращающемся дисковом электроде (650 об./мин) при 0.4 В.

Определение стабильности

Коррозионную устойчивость каталитических систем определяли методом ускоренного коррозионного тестирования путем циклирования потенциала в интервале 0.6–1.2 В (о. в. э.) — в инертной атмосфере в 0.1 М КОН, со скоростью 0.1 В/с в течение 1000 циклов. После 100, 500 и 1000 циклов определяли $S_{\text{ЭАП}}$ по ЦВА в атмосфере аргона.

Определение содержания платины в синтезированных катализаторах

Метод основан на измерении оптической плотности раствора комплекса Pt с хлоридом двухвалентного олова (SnCl_2) в диапазоне концентраций Pt — от 0.4 до 100 $\text{мкг}_{\text{Pt}} \text{ мл}^{-1}$. Измерение оптической плотности исследуемого раствора проводили на спектрофотометре SPECORD M40. Более подробная методика измерений представлена в работе [24]. Метод позволяет определить точное содержание Pt в образцах, однако, в некоторых случаях, для удобства записывали округленный до десятков мас. % Pt (например, $40\text{PtNi/УНТ}_{\text{NaOH}}$).

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгенофотоэлектронные исследования проводили на спектрометре OMICRON ESCA+ (Германия) с алюминиевым анодом, оснащенным монохроматическим источником рентгеновского излучения $\text{AlK}\alpha$ XM1000 (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Для устранения локального заряда на анализируемой поверхности использовали нейтрализатор заряда CN-10 с током эмиссии 4 мкА и энергией пучка 1 эВ. Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ для спектров высокого разрешения отдельных элементов. Флуктуация положения пиков не превышала ± 0.2 эВ.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДА)

Двухлучевой сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Helios G4 Plasma FIB Uxe (FEI, Эйндховен, Нидерланды) со сквозным линзовым детектором и иммерсионной оптикой использо-

Таблица 1. Характеристики поверхности носителей

Материал	$S_{уд}$, м ² /г октан//вода	$1/2Q_{исх}/1/2Q$ после 1000 циклов, Кл/г	Группа//Энергия связи, эВ//доля на поверхности, ат. %; Σ ат. %
УНТ _{NaOH}	333.5//49.2	21.5//21	C—OH//533.35//2.18; Σ O//2.18
УНТ _{NaOH + N}	268.8//154.2	60//57	C=O//530.04//1.88; HO—C=O, O=C—N //531.87//6.81; C—OH//533.35//1.39 Σ O//10.08 Пиридиновая//398.57//0.38 Пиррольная//399.96//0.77; Σ N//1.15

вался для изучения структуры образцов. Изображения кольцевой сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM) и карты энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА) STEM-EDX были получены при 200 кВ с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan Themis Z с корректором сферических aberrаций и системой Super-X.

Метод эталонной контактной порометрии

Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств проводили методом контактной эталонной порометрии (МЭКП) [25]. МЭКП позволяет изучать пористую структуру любого материала в максимально широком диапазоне радиусов пор от 1 до 3×10^5 нм, их гидрофобно-гидрофильные свойства, а также определить удельную поверхность ($S_{уд}$) материалов. При использовании в качестве измерительной жидкости октана, получаемые зависимости включают все поры образца, при использовании воды измеряются гидрофильные поры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики модифицированных УНТ, используемых в качестве носителя

Для синтеза электрокатализаторов, в качестве носителя, использовали УНТ функционализированные в щелочи, и допированные азотом. Данные системы характеризуются высокой стабильностью, большой удельной площадью поверхности, что делает их перспективными носителями. Различные обработки (функционализация и допирование) приводят к образованию функциональных групп, которые могут выступать в качестве активных центров для связывания металлов. Согласно данным РФЭС (табл. 1) на поверхности УНТ_{NaOH} находится лишь небольшое число групп, содержащих кислород, в то время как на поверхности УНТ_{NaOH + N} наблюдаются три типа групп, содержащих кислород, а также азот в пи-

ридиновой (398.57 эВ) и в пиррольной формах (399.96 эВ) [26].

Как было показано ранее, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами УНТ проявляют активность в реакции восстановления кислорода (РВК) в кислом и щелочном электролитах [27]. Однако в РОВ, так же, как и УНТ, модифицированные никелем [28], эти УНТ не проявляют активность. С целью придания активности в РОВ был разработан и синтезирован биметаллический катализатор PtNi/УНТ на УНТ двух типов. Было сделано предположение, что параметром, определяющим активность в реакции окисления водорода, является величина $S_{ЭАП Pt}$. Последняя зависит от размера и количества частиц платины или ее сплава, число которых тем больше, чем больше активных центров для связывания металлической фазы (группы на поверхности носителя). Для выбора носителя и оптимального соотношения металлов был синтезирован ряд катализаторов и определена их активность в РОВ.

Выбор материала носителя и соотношения Pt : Ni

Электрохимические характеристики в РОВ для синтезированных катализаторов приведены в табл. 2 и на рис. 1.

Согласно представленным данным, катализаторы на УНТ_{NaOH + N} значительно уступают по активности катализаторам, синтезированным на УНТ_{NaOH}. Наибольшее перенапряжение РОВ наблюдается для 20PtNi/УНТ_{NaOH + N}, которое достигает 200 мВ при 1.5 мА/см² (рис. 1, кривая 5, табл. 2). Низкая активность этого катализатора (PtNi/УНТ_{NaOH + N}) в первую очередь может быть связана с меньшей $S_{ЭАП Pt}$ (табл. 2), которая в свою очередь зависит от свойств носителя. Как видно (табл. 1) величина гидрофильной поверхности УНТ_{NaOH + N} значительно превосходит (в три раза) гидрофильную поверхность нанотрубок, не подвергнутых допированию азотом. При этом величина $S_{ЭАП Pt}$ на этих катализаторах при близком

Таблица 2. Электрохимические характеристики катализаторов на двух типах УНТ и их активность в РОВ. 0.1 М КОН, вращающийся дисковый электрод, атмосфера H_2

	Массовый % платины//носитель//отношение (Pt : Ni)	$S_{\text{ЭАП Pt}}$, m^2/g	i , mA/cm^2 при 0.4 В	η , В при 1.5 mA/cm^2
1	10PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	36.4	2.11	0.032
2	24PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	23.1	2.20	0.047
3	24PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 2	18.4	2.20	0.070
4	38PtNi//УНТ _{NaOH} //1 : 1	18.8	2.02	0.050
5	20PtNi//УНТ _{NaOH+N} //1 : 1	17.5	1.68	0.200
6	33PtNi//УНТ _{NaOH+N} //1 : 1	12.5	1.94	0.098

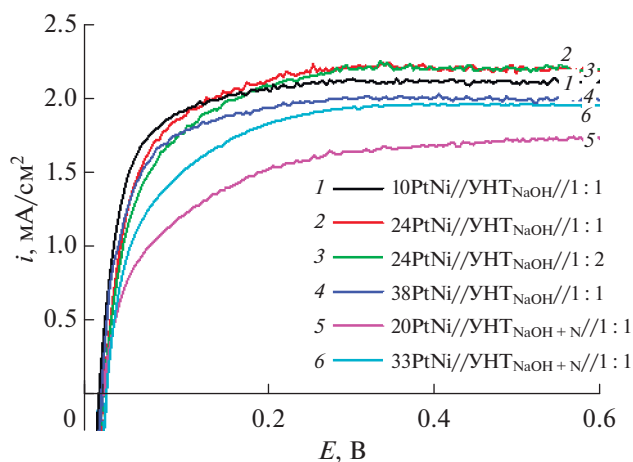
массовом содержании платины меньше, чем при нанесении металлов на подложку УНТ_{NaOH} (табл. 2). Кроме того, увеличение массы никеля (при соотношении Pt : Ni = 1 : 2) также приводит к снижению величины активной поверхности платины даже при использовании в качестве носителя УНТ_{NaOH}. Можно предположить, что в биметаллическом катализаторе снижение поверхности платины обусловлено блокировкой поверхности Pt оксидами никеля. При этом, катализаторы с отношением металлов 1 : 1 характеризуются меньшим перенапряжением РОВ, которое составляет 47 мВ для 24 PtNi/УНТ_{NaOH} и 32 мВ для 10 PtNi/УНТ_{NaOH}. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана система с отношением металлов 1 : 1, синтезированная на УНТ_{NaOH} (табл. 2).

Сравнение биметаллических катализаторов с моноплатиновыми системами

На рис. 2 представлены ЦВА, на основании которых были рассчитаны $S_{\text{ЭАП Pt}}$, представленные в таблице 3. Как видно, катализаторы на основе PtNi характеризуются значительно меньшей, величиной активной поверхности, чем моноплатиновые катализаторы. Снижение поверхности в случае биметаллических катализаторов, вероятно, связано с частичным перекрытием атомов Pt атомами Ni или его оксидом. Это подтверждается данными РФЭС (рис. 3, табл. 3), где при близком массовом содержании платины в 10PtNi/УНТ_{NaOH} и 10Pt/УНТ_{NaOH} на поверхности 10PtNi/УНТ_{NaOH} находится 0.63 ат. % Pt, что в 3.5 раза меньше, чем для 10Pt/УНТ_{NaOH} (табл. 3). Следует также отметить, что значительная часть Pt, в монометаллической каталитической системе, находится в нулевой валентности (рис. 3б). В тоже время никель преимущественно присутствует в виде оксидов: Ni_2O_3 и NiO (рис. 3а). Отличия в величине поверхности платины для этих двух типов катализаторов связано также с методикой их получения. Моноплатиновые катализа-

торы, получены полиольным методом, структура носителя при этом не разрушается. При синтезе биметаллической системы (440°C) происходит образование оксидов никеля и частичная деформации УНТ. Большое количество образовавшихся оксидов никеля (рис. 3) может блокировать как частицы платины, так и поверхность УНТ.

Важным параметром, характеризующим катализаторы, являются их гидрофобно-гидрофильные свойства. На рис. 4 приведены интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам в области микро- и мезопор. Видно, что пористость по октану для моноплатинового катализатора несколько меньше, чем эта величина для биметаллического катализатора (рис. 4а) и практически совпадает с величиной поверхности по октану для УНТ_{NaOH} (кривые 1, 2 на рис 4а). Объем гидрофильных пор для 10PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора, при этом, заметно выше, чем у катализатора 10Pt/УНТ_{NaOH} (рис. 4б). Согласно данным МЭКП модификация УНТ_{NaOH} наноча-

**Рис. 1.** Поляризационные кривые окисления водорода на синтезированных катализаторах (указано на рисунке). 0.1 М КОН, 5 мВ/с, 1500 об./мин, атмосфера H_2 , 100 мкг кат/ cm^2 .

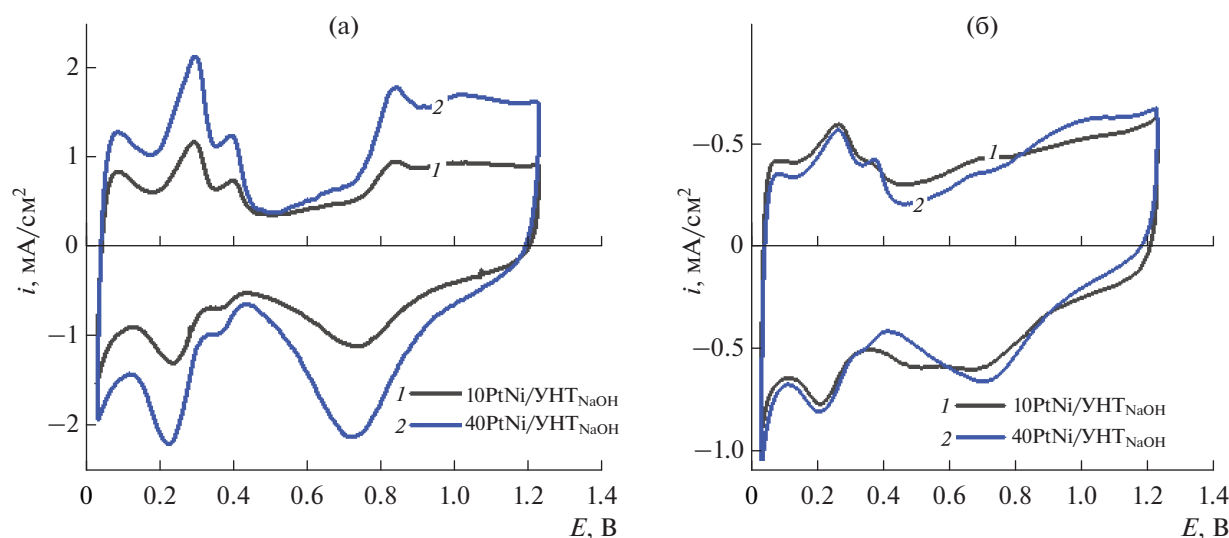


Рис. 2. ЦВА, записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке) в 0.1 М КОН, 50 мВ/с, Ar, 100 мкг кат/см².

стищами металлов приводит к росту гидрофильности в области мезопор. Большой гидрофильной поверхностью (503.73 м²/г) характеризуется 10PtNi/УНТ_{NaOH}, что может положительно сказываться на его электрохимической активности и обусловлено присутствием на поверхности большого количества Ni₂O₃.

Присутствие в составе биметаллической системы оксидов никеля приводит к возникновению необычной зависимости, когда величина гидрофильной поверхности (величина поверхности, измеренная по воде) превосходит суммарную удельную поверхность, измеренную по октану (как правило включающую всю поверхность). Для моноплатинового катализатора поверхность, измеренная по воде, меньше, чем суммарная, что характерно для большинства каталитических систем. Для объяснения наблюдаемой зависимости превышения гидрофильного объема пор в случае катализатора 10PtNi/УНТ_{NaOH} следует принять во внимание свойства оксидов никеля. Как известно, оксид никеля (Ni₂O₃) [29], используется при производстве оксидноникелевого электрода в

щелочных аккумуляторах. Характерным для этого оксида является вхождение в его состав значительного количества воды и как следует из работы [30] оксиды полностью гидрофильны, а углеродные материалы, в том числе УНТ практически полностью гидрофобны. Как показано в табл. 1, их гидрофильная поверхность составляет около 50 м²/г, после допирования или модифицирования платиной гидрофильная поверхность значительно увеличивается (табл. 1). Поверхность по октану в случае моноплатинового катализатора сохраняется без изменения (благодаря полиольному методу синтеза) и только незначительно уменьшается при высокотемпературном методе синтеза биметаллической системы. Таким образом, данные, полученные по измерениям площади поверхности биметаллического катализатора включают гидрофобную поверхность по октану, характеризующую углеродный носитель (УНТ) и гидрофильную поверхность оксида никеля. Для объяснения наблюдаемых зависимостей необходимо учитывать состав поверхности, откуда следует, что в 10PtNi/УНТ_{NaOH}, полученного пиро-

Таблица 3. Характеристики поверхности исследуемых катализаторов

Массовый % платины//УНТ	$S_{\text{ЭАП Pt}}$, м ² /г в 0.1 М КОН	Элемент//ат. % (по данным РФЭС)	$S_{\text{уд}}$, м ² /г C ₈ H ₁₈ //H ₂ O
10PtNi//УНТ _{NaOH}	36.3	O//2.21 Pt//0.63 Ni//0.36	310.1//503.73
10Pt//УНТ _{NaOH}	76.2	O//2.46 Pt//2.18	334.24//292.8

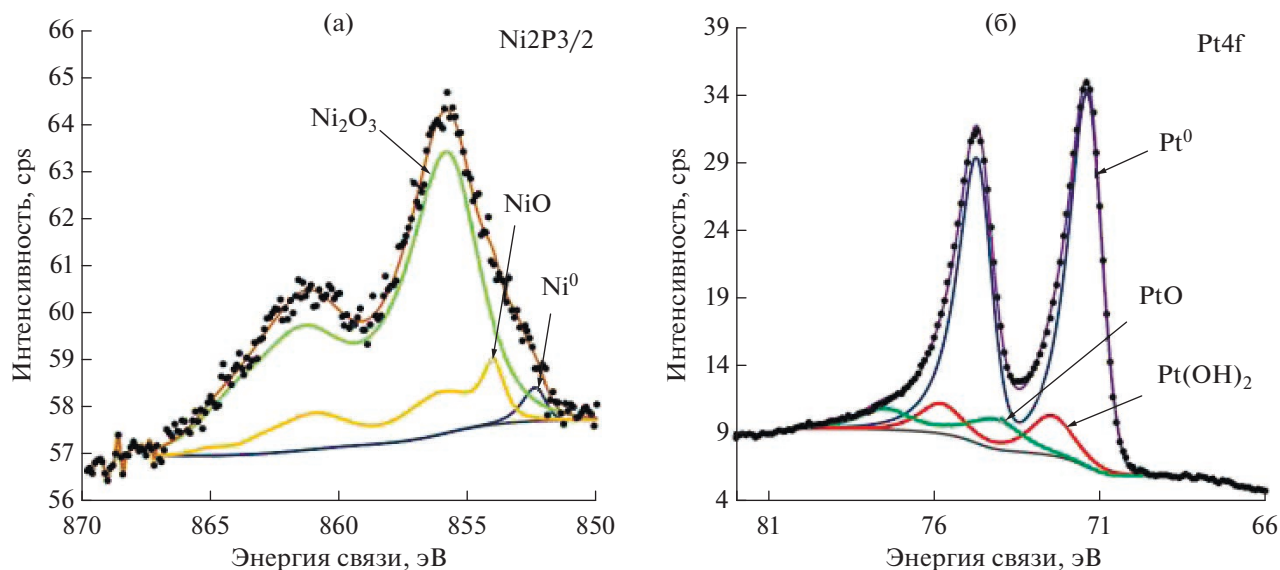


Рис. 3. (а) Ni2p3/2; (б) Pt4f РФЭ спектры 10PtNi/УНТ_{NaOH}.

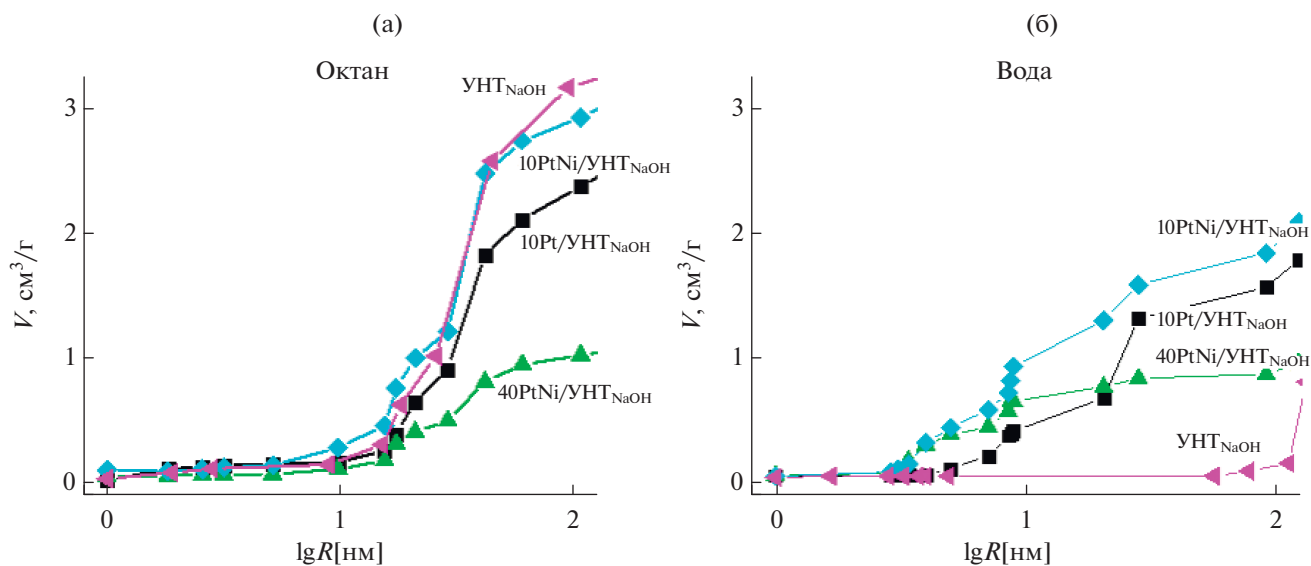


Рис. 4. Интегральные кривые распределения пор по эффективным радиусам, измеренные для УНТ_{NaOH} и исследуемых катализаторов (указано на рисунке) с использованием в качестве измерительных жидкостей: октан (а); вода (б).

лизом (440°C) изменилась пористая структура носителя и расположение металлов относительно друг друга. Исходя из данных СЭМ и ЭДА (рис. 5 и 6) вероятным является размещение оксида никеля на платине и частичное перекрывание ее от контакта с электролитом.

Согласно данным СЭМ (рис. 5), катализатор 10Pt/УНТ_{NaOH} синтезированный полиольным методом характеризуется равномерным распределением наночастиц Pt диаметром 5–12 нм. На 10PtNi/УНТ_{NaOH} наибольшее число наночастиц

характеризуется диаметром 12–40 нм. При этом в состав частиц металлической фазы входит как платина, так и никель. Отличительной особенностью биметаллической системы является значительно меньшее процентное содержание атомов платины на поверхности (табл. 3) при близком содержании кислорода. При этом в объеме содержание платины составляет 11 и 13 мас. %. Для 40PtNi/УНТ_{NaOH} помимо сферических наночастиц диаметром 9–20 нм, закрепленных на стенках УНТ, наблюдаются монокристаллы Pt раз-

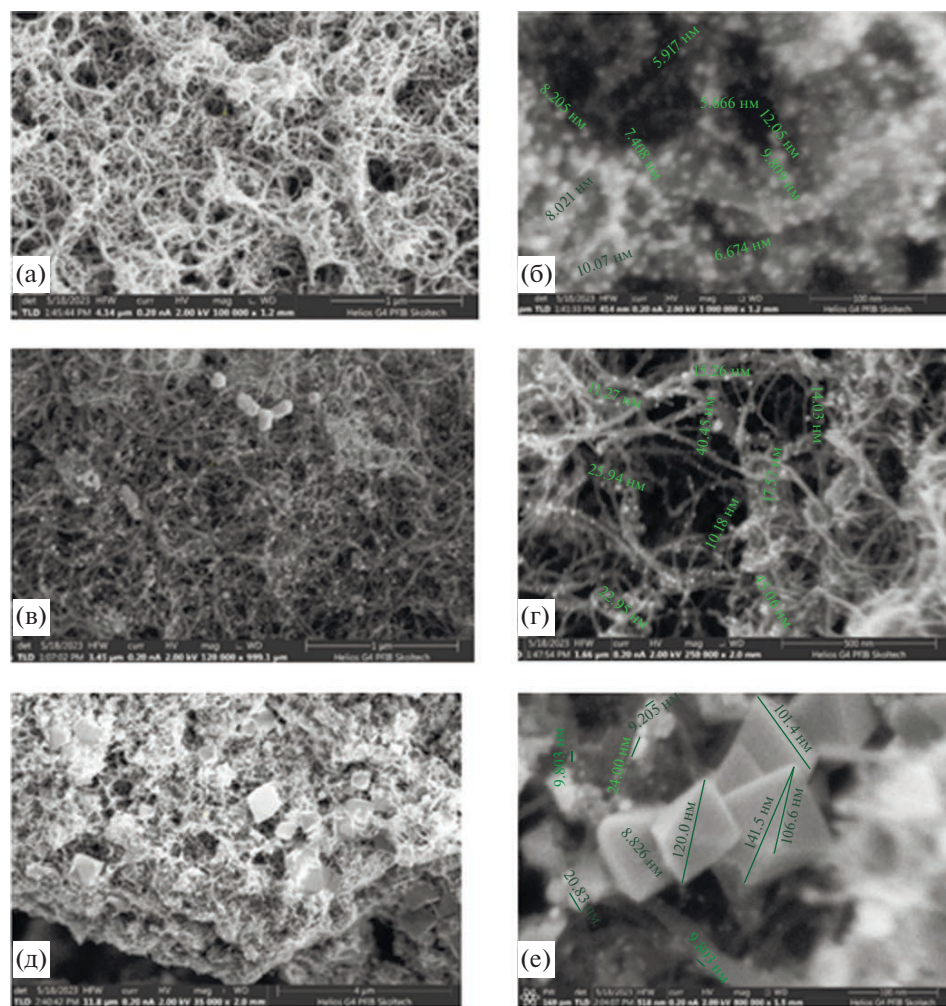


Рис. 5. СЭМ изображения исследуемых катализаторов (а, б) 10Pt/УНТ_{NaOH}, (в, г) 10PtNi/УНТ_{NaOH}, (д, е) 40PtNi/УНТ_{NaOH}.

личных размеров, которые обладают относительно меньшей $S_{уд}$, по сравнению со сферическими наночастицами. Образование данных кристаллов во время синтеза обусловлено тем, что при малом количестве активных центров на поверхности УНТ_{NaOH}, на поверхности нанотрубок образуются частицы платины больших размеров, что видно на рис. 5 при сравнении г и е изображений. Среди исследованных катализаторов 40PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется самой малой $S_{ЭАП\ Pt}$ (18 м²/г), рассчитанной из ЦВА (рис. 2).

На рис. 6 представлены карты распределения элементов по типу и количеству атомов, полученные методом ЭДА.

Согласно представленным данным ЭДА, для катализатора 10PtNi/УНТ_{NaOH} наблюдаются преимущественно частицы размером меньше 50 нм, и они включают как платину, так и частицы нике-

ля. Хорошо видно, что есть отдельные мелкие частицы никеля и платины.

Исследование активности катализаторов в реакции окисления водорода

Для оценки активности исследуемых катализаторов были записаны ПК в щелочном электролите. Катализатор 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется лучшими электрохимическими характеристиками, чем 40PtNi/УНТ_{NaOH}, и незначительно уступает монометаллическому катализатору с 40 мас. % Pt (рис. 7). При расчете удельных характеристик, отнесенных на грамм Pt в составе катализатора, 10PtNi/УНТ_{NaOH} проявляет наилучшие характеристики (табл. 4).

Помимо высокого значения плотности тока при 0.4 В, катализатор 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется относительно низким перенапряжением в РОВ (табл. 4), что свидетельствует о положи-

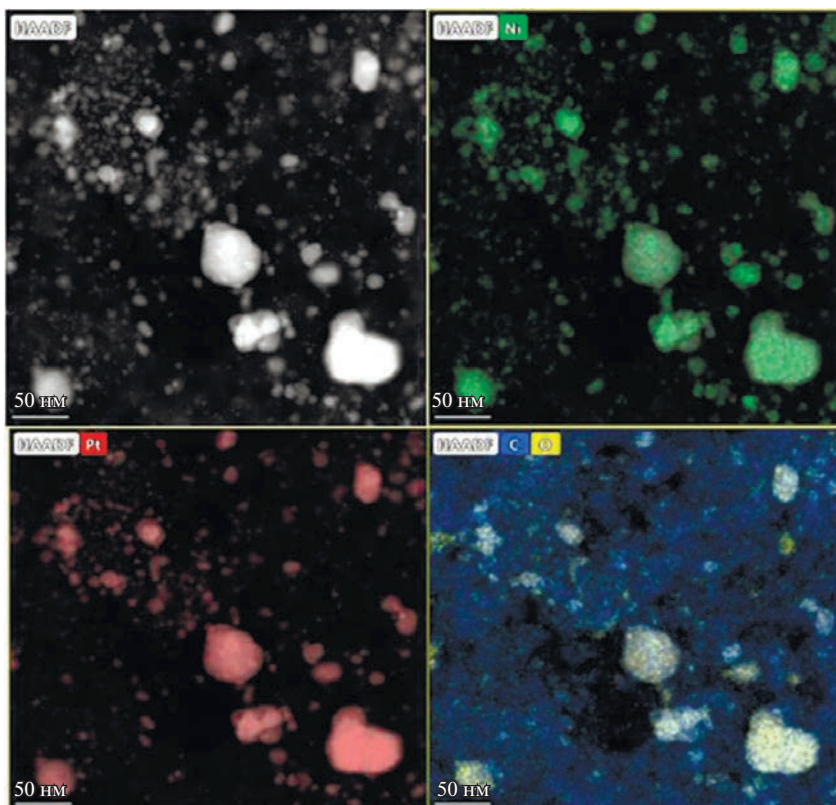


Рис. 6. Карты энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА), полученные для 10PtNi/UHT_{NaOH}.

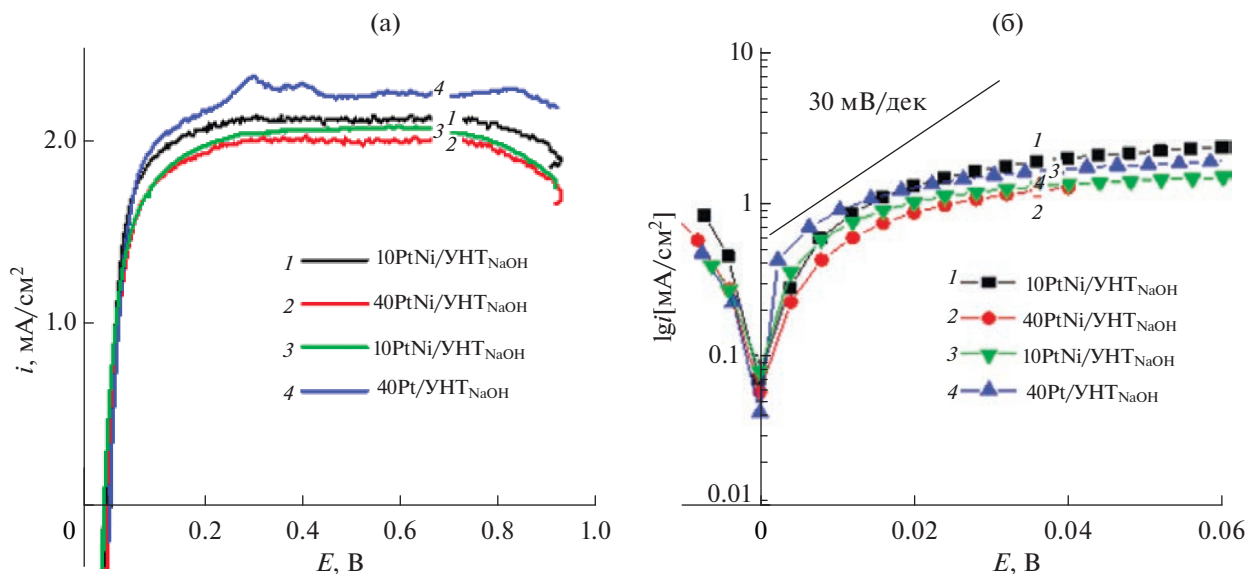


Рис. 7. (а) ПК окисления водорода; (б) ПК в Тафелевских координатах в 0.1 М КОН, записанные на исследуемых катализаторах (указано на рисунке), 5 мВ/с, 1500 об./мин, атмосфера H_2 , 100 мкг кат/см².

тельном влиянии атомов Ni в составе катализатора на процесс окисления водорода. Кроме того, наиболее высокие токи обмена характерны для биметаллического катализатора с содержанием платины 10 мас. %.

В работе [15] предложено определять замедленную стадию РОВ в щелочной среде на основе тафелевских наклонов. Величина тафелевского наклона, равная ~ 30 мВ дек⁻¹ указывает на диссоциативную адсорбцию молекулярного водорода,

Таблица 4. Электрохимические характеристики исследованных катализаторов в 0.1 М КОН

Катализатор	S_{Pt} , м ² /г исх.	S_{Pt} , м ² /г После 1000//% оставшейся поверхности
10PtNi/УНТ _{NaOH}	36.3	21.3//58%
40PtNi/УНТ _{NaOH}	18.8	15.4//82%
10Pt/УНТ _{NaOH}	68	30//44%
40Pt/УНТ _{NaOH}	57.3	25.7//44.8%

Таблица 5. Данные ускоренного коррозионного тестирования

Катализатор	i , мА/см ² при 0.4 В	$i \times 10^6$, мА/Г _{Pt} при 0.4 В	i_0 , мА/см ² _{Pt}	η , В при 1.5 мА/см ²
10PtNi/УНТ _{NaOH}	2.11	0.133	0.324	0.032
40PtNi/УНТ _{NaOH}	2.0	0.032	0.236	0.047
10Pt/УНТ _{NaOH}	1.83	0.114	0.179	0.088
40Pt/УНТ _{NaOH}	2.31	0.036	0.071	0.030

как скорость определяющую стадию (стадия Тафеля), а наклон ~ 120 мВ дек⁻¹ означает, что скорость определяющей стадией является перенос электрона (стадия Фольмер/Гейровский).

Стабильность исследуемых катализаторов

Стабильность является одной из важнейших характеристик электрокатализаторов. В данной работе, коррозионную стабильность оценивали по изменению ЭАП Pt в ходе ускоренного коррозионного тестирования в диапазоне потенциалов

циклирования 0.6–1.2 В (табл. 5), а также по транзидентам тока при 0.4 В, записанным в атмосфере H₂ (рис. 8).

Согласно представленным данным, в щелочном электролите 10PtNi/УНТ_{NaOH} характеризуется лучшей стабильностью, чем моноплатиновые системы с тем же массовым содержанием платины, о чем свидетельствует наибольший процент оставшейся ЭАП_{Pt} после коррозионного тестирования. Большую стабильность в щелочной среде проявляет 10PtNi/УНТ_{NaOH}. Следует также отметить, что при увеличении массы платины в составе катализатора (и соответственно никеля) стабильность в большей степени увеличивается в случае биметаллической системы, что подтверждает предположение о блокировании поверхности как наночастиц платины, так и поверхности УНТ. Согласно представленным транзидентам, исследуемые катализаторы характеризуются незначительным изменением плотности тока в течение 2000 с. В щелочном электролите, установившееся значение тока для 10PtNi/УНТ_{NaOH} совпадает с 40Pt/УНТ_{NaOH}, что говорит о положительном влиянии Ni на электрохимическую активность катализатора и его стабильность. Вероятно, роль никеля заключается в блокировании части поверхности оксидом никеля, который предохраняет от деградации как платину, так и УНТ. Это подтверждается тем фактом, что при увеличении массы металлов стабильность увеличивается в большей степени в случае PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора.

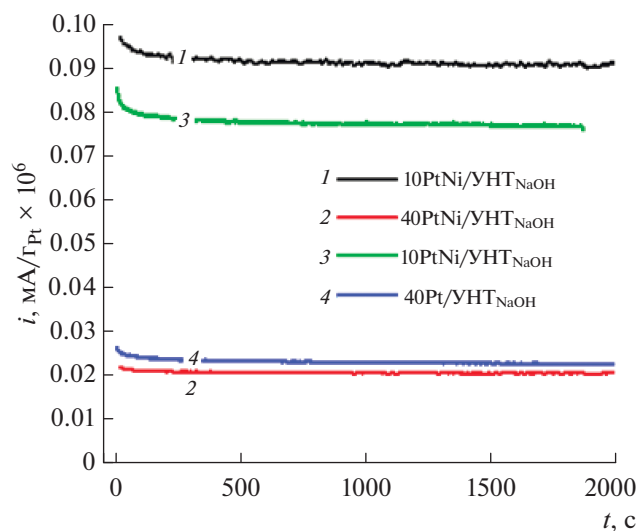


Рис. 8. Транзистенты тока (зависимость массовой активности катализаторов от времени) полученные на исследуемых катализаторах при 0.4 В (овэ), 650 об./мин, атмосфера H₂.

ВЫВОДЫ

Установлено, что оптимальным массовым отношением Pt : Ni, обеспечивающим наибольшую активность в РОВ, является 1 : 1 при синтезе на УНТ_{NaOH}.

Массовая активность 10PtNi/УНТ_{NaOH} катализатора в отношении РОВ превышает характеристики 40PtNi/УНТ_{NaOH} и монометаллического катализатора с 40 мас. % Pt в щелочном электролите.

Высокая активность и стабильность 10PtNi/УНТ_{NaOH} в РОВ делает его перспективным для применения в щелочных водородно-воздушных ТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке по проекту РНФ №

Авторы выражают благодарность ЦКП “Центр визуализации высокого разрешения” (AICF) Сколковского института науки и технологий за предоставление оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varcoe J.R., Atanassov P., Dekel D.R. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 3135.
2. Firouzaie H.A., Mustain W.E. // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 225.
3. Wang H., Wang R., Sui S. et al. // Automot. Innov. 2021. V. 4. P. 144.
4. Talukder N., Wang Y., Nunna B.B. et al. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 791.
5. Shao Y., Dodelet J.-P., Wu G. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1807615.
6. Hu C., Dai L. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 1804672.
7. Zhang X., Zhang X., Zhao S. et al. // Electrochimica Acta. 2021. V. 370. № 137712.
8. Vernigor I., Bogdanovskaya V., Radina M. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 161.
9. Rheinlander P.J., Herranz J., Durst J. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161 P. 1448.
10. Qiu Y., Xie X., Li W. et al. // Chinese J. Catalysis. 2021. V. 42. I. 12. P. 2094.
11. Sheng W.C., Gasteiger H.A., Shao-Horn Y. // J. Electrochemical Society. 2010 V. 157. P. 1529.
12. Durst J., Simon C., Hasche F., Gasteiger H. A. // J. Electrochemical Society. 2015. V. 162. P. 190.
13. Hu J., Kuttiviel K.A., Sasaki K. et al. // J. Electrochemical Society. 2018. V. 165. I. 15. P. 3355.
14. Campos-Roldán C.A., Alonso-Vante N. // Electrochemical Energy Reviews. 2019. V. 2. № 2. P. 312.
15. Cong Y., Yi B., Song Y. // Nano Energy. 2018. V. 44. P. 288.
16. Wang Y., Wang G., Li G. et al. // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 177.
17. Li J., Ghoshal S., Bates M.K. et al. // Angew Chem Int. Ed. Engl. 2017 V. 56. I. 49. P. 15594.
18. Lu S., Zhuang Z. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5156.
19. Sheng W., Bivens A.P., Myint M. et al. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. P. 1719.
20. Bakos I., Paszternák A., Zitoun D. // Electrochimica Acta. 2015. V. 176. P. 1074.
21. Davydova E., Zaffran J., Dhaka K. et al. // Catalysts. 2018. V. 8. № 10. P. 454.
22. Montserrat-Sisó G., Wickman B. // Electrochimica Acta. 2022. V. 420. P. 140425.
23. Zhou Z., Liu Y., Zhang J. et al. // Electrochemistry Communications. 2020. V. 121. P. 106871.
24. Богдановская В.А., Кузов А.В., Радина М.В. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 1083.
25. Volfkovich Y.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. // Int. J. Nanotechnol. 2005. V. 2. P. 292.
26. Hussein L. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 13088.
27. Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M. et al. // Catalysts. 2021. V. 11. P. 1354.
28. Bogdanovskaya V., Vernigor I., Radina M. et al. // Catalysts. 2023. V. 13. P. 161.
29. Казаринов И.А., Волынский В.В., Ключев В.В. и др. // Электрохимическая энергетика. 2017. № 4. С. 173.
30. Вольфович Ю.М., Михалин А.А., Рычагов А.Ю. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. С. 963.