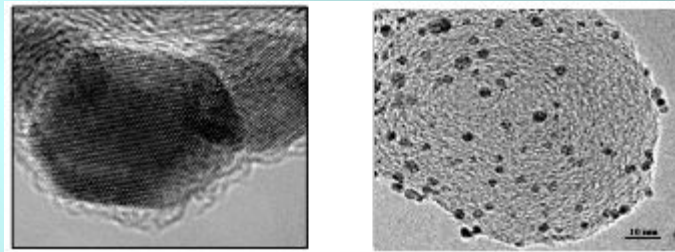
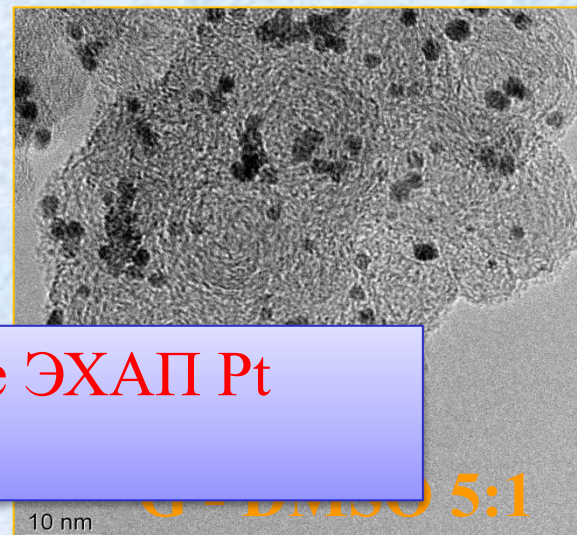
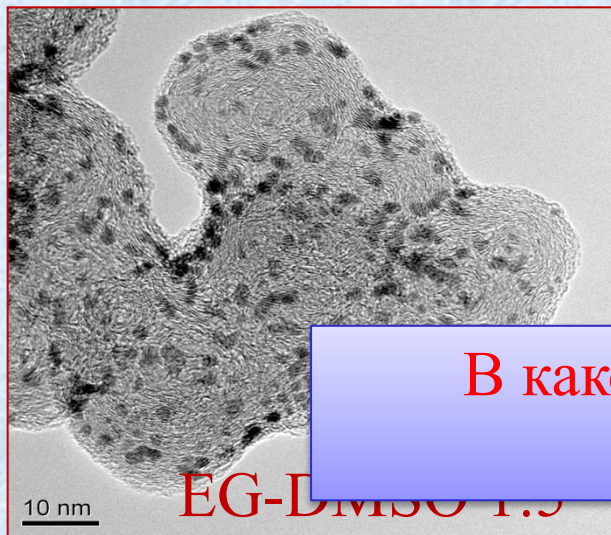


**Применение циклической вольтамперометрии  
для определения истинной  $S_{\text{пов}}$  платины и  
оценки стабильности (на примере Pt/C  
наноструктурных катализаторов)**

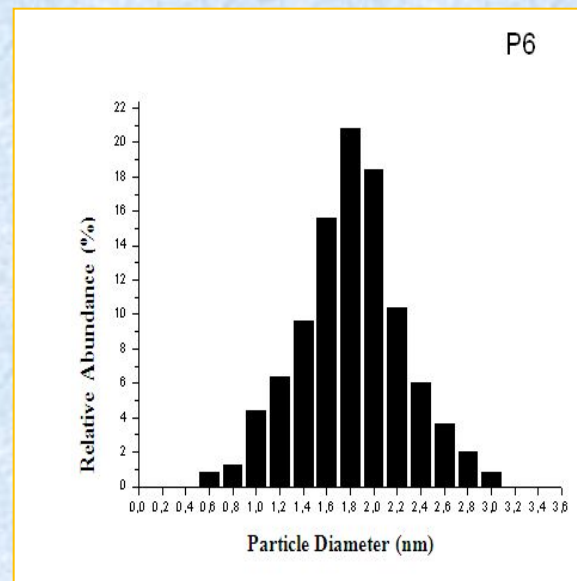
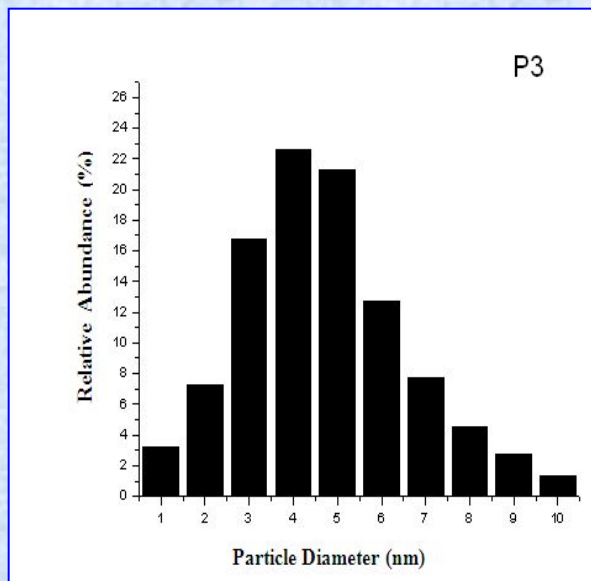
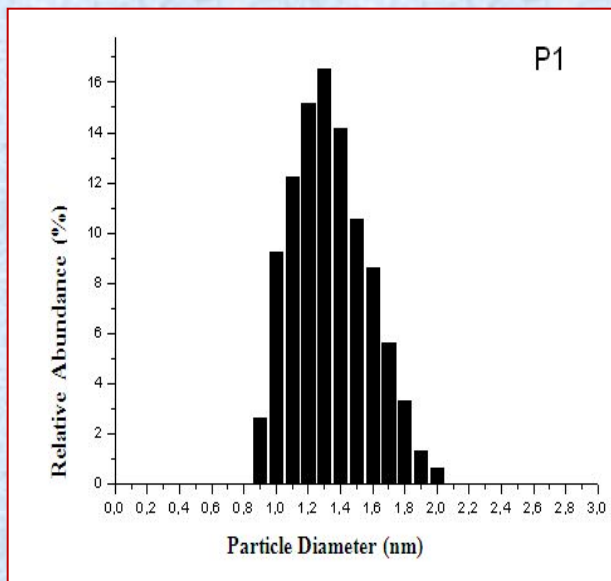


Гутерман В.Е., Бурдина Е.

# ПЭМ микрофотографии некоторых Pt/C электрокатализаторов



В каком электрокатализаторе ЭХАП Pt  
( $\text{m}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) больше?

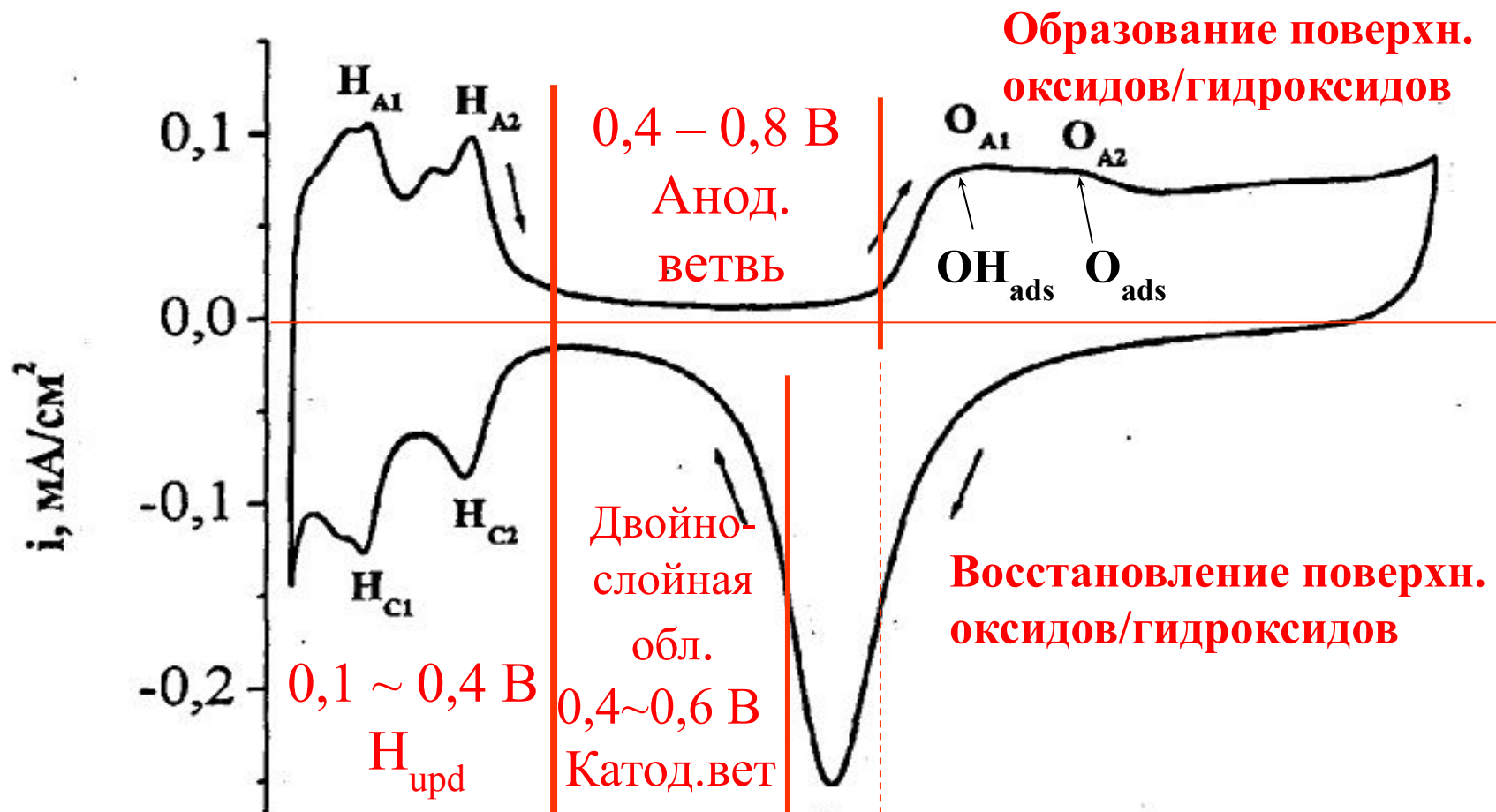


# Способы определения истинной площади поверхности

- Адсорбционные
- Электрохимические  $H_{UPD}$ ,  $Cu_{UPD}$ ,  $CO_{ad}$
- Основанные на использовании структурных методов исследования (микроскопические, дифракционные)

Электрохимические методы, как правило, основаны на кулонометрии процессов электрохимической десорбции различных атомов или молекул, например,  $H_{UPD}$ ,  $Cu_{UPD}$ ,  $CO_{ad}$  и др.

# ЦВА поликристаллического платинового электрода. Ar. 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



$E_r$  от 0,05 до 0,4 В – водородная область (образование адсорбированного водорода и его десорбция протекают практически обратимо);

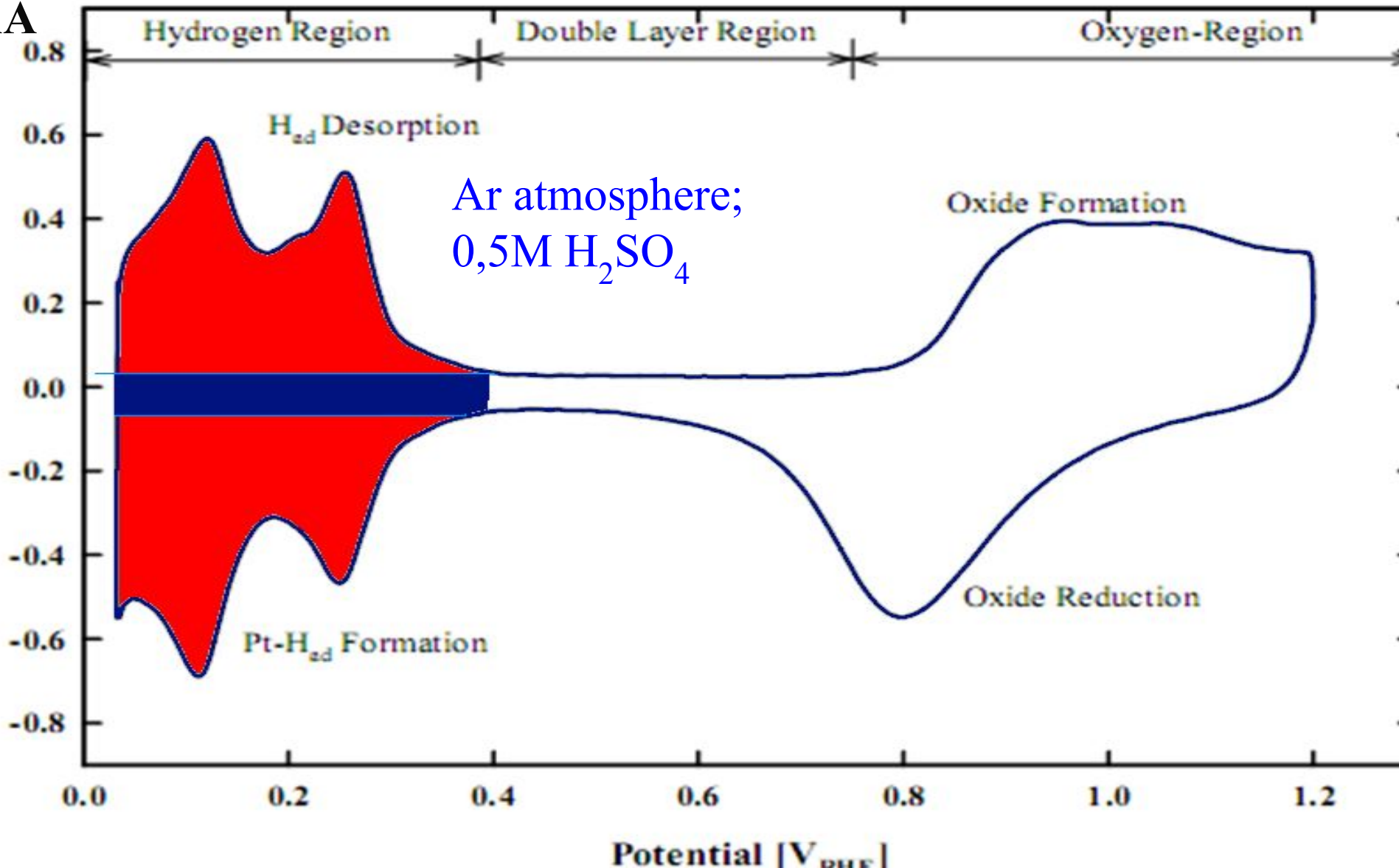
$E_r$  от 0,4 до 0,8 В – двойнослойная область;

$E_r \geq 0,8$  В – кислородная область (характеризуется существенной необратимостью)



$S_H$  Typical  $Q_{H_2}$  (Coulomb/gram for polycrystalline Pt)  $(m^2)$

nA



# Измерение ЭХАП платины

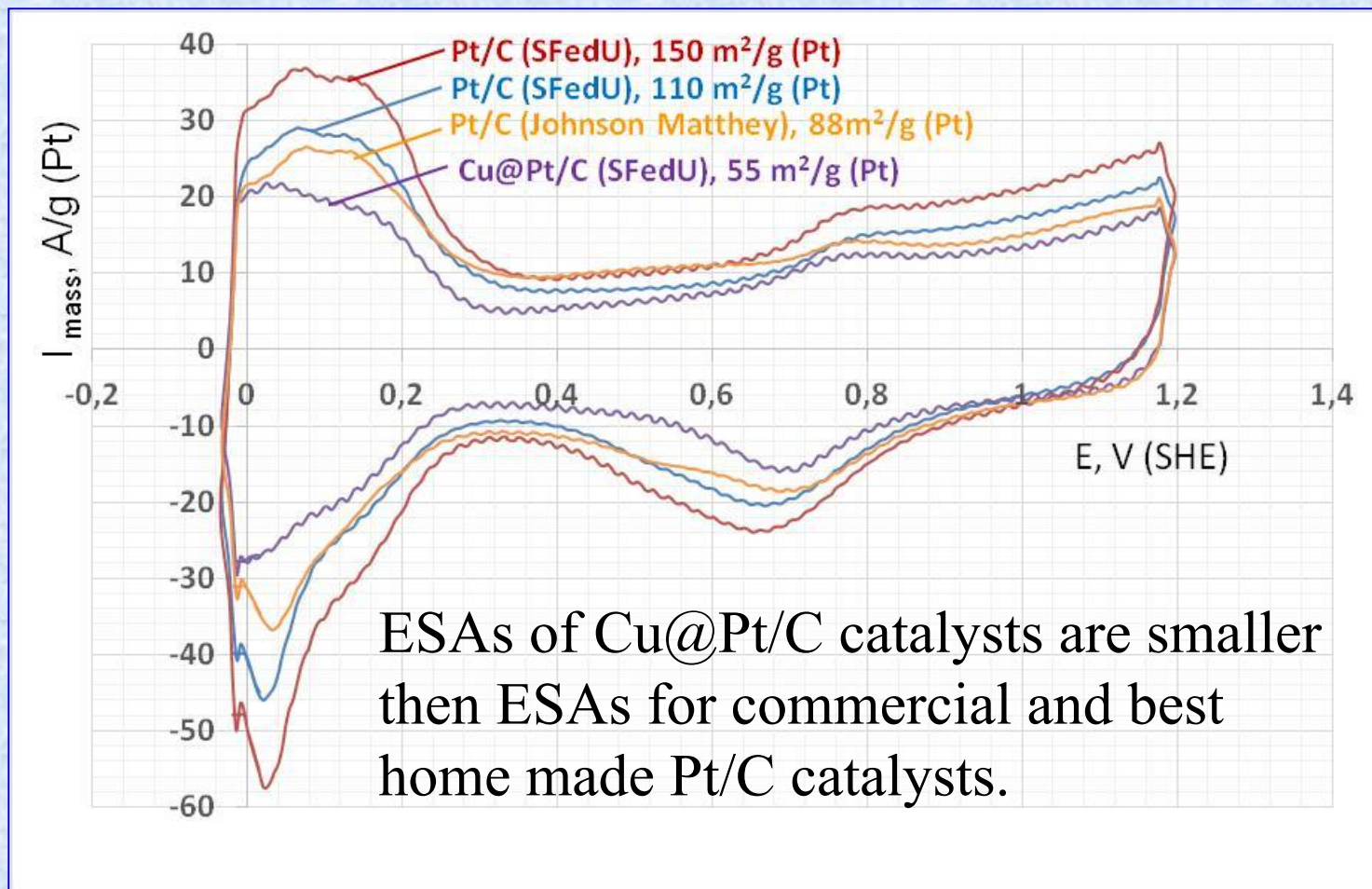
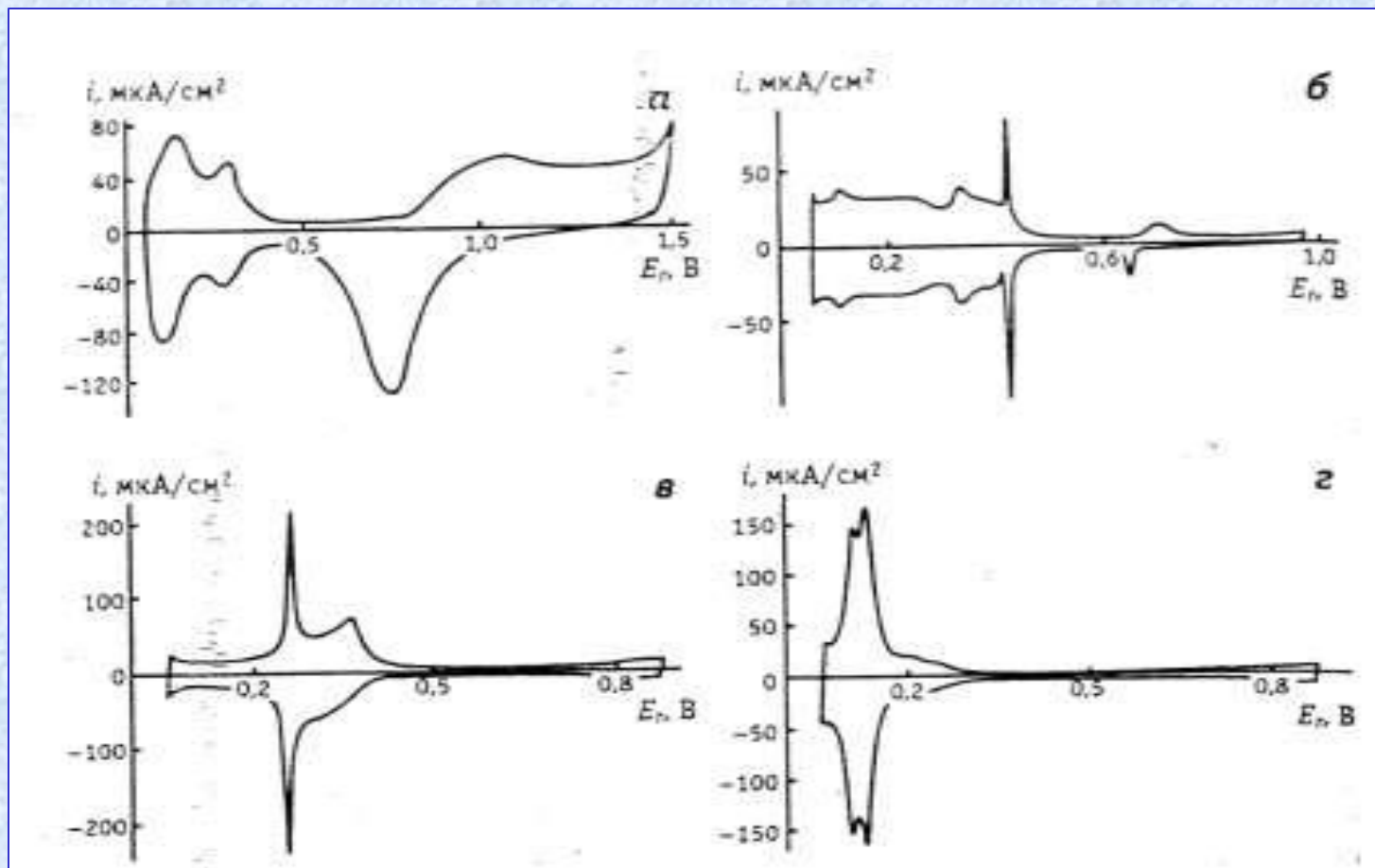


Fig. CVs some Pt/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. Ar. 0.1 M HClO<sub>4</sub>. (After 100 cycles).

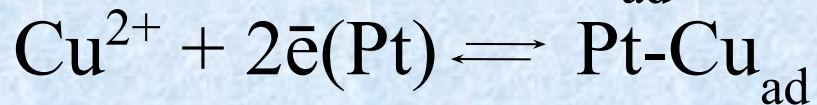
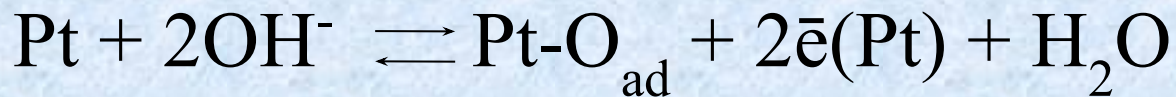
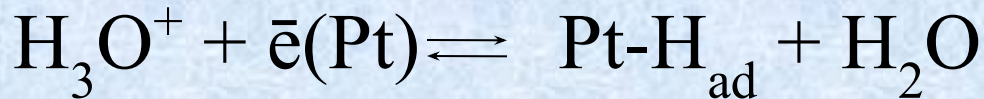
# Зависимость параметров ЦВА от структуры поверхности Pt электрода



Поликристаллическая платина (а) и грани монокристалла платины (111) (б), (100) (в) и (110) (г)

# Underpotential deposition

(осаждение с недонапряжением)

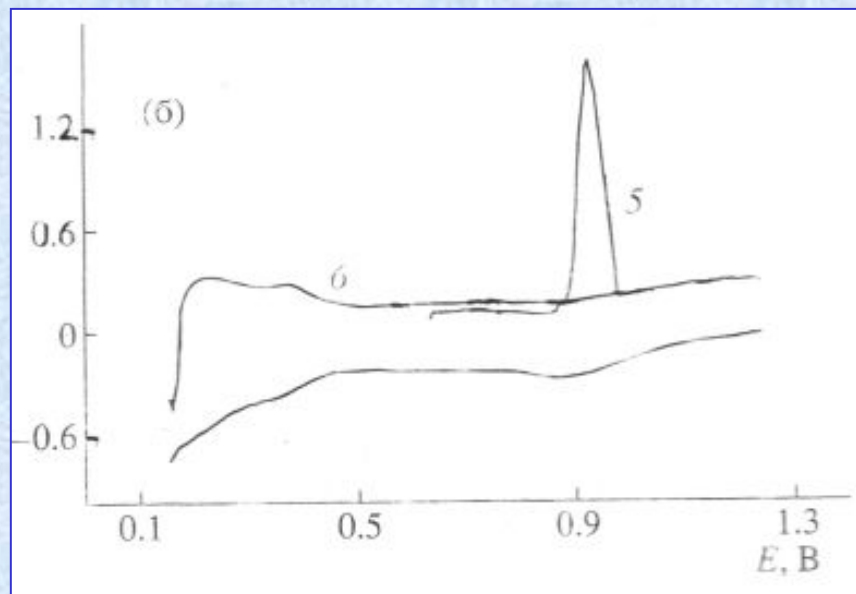


Образование адатомов происходит при потенциалах положительнее равновесного, где термодинамически еще невозможно выделение газообразных  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  или фазового осадка металлической меди.

«Осаждение при недонапряжении»,  
«дофазовое осаждение».



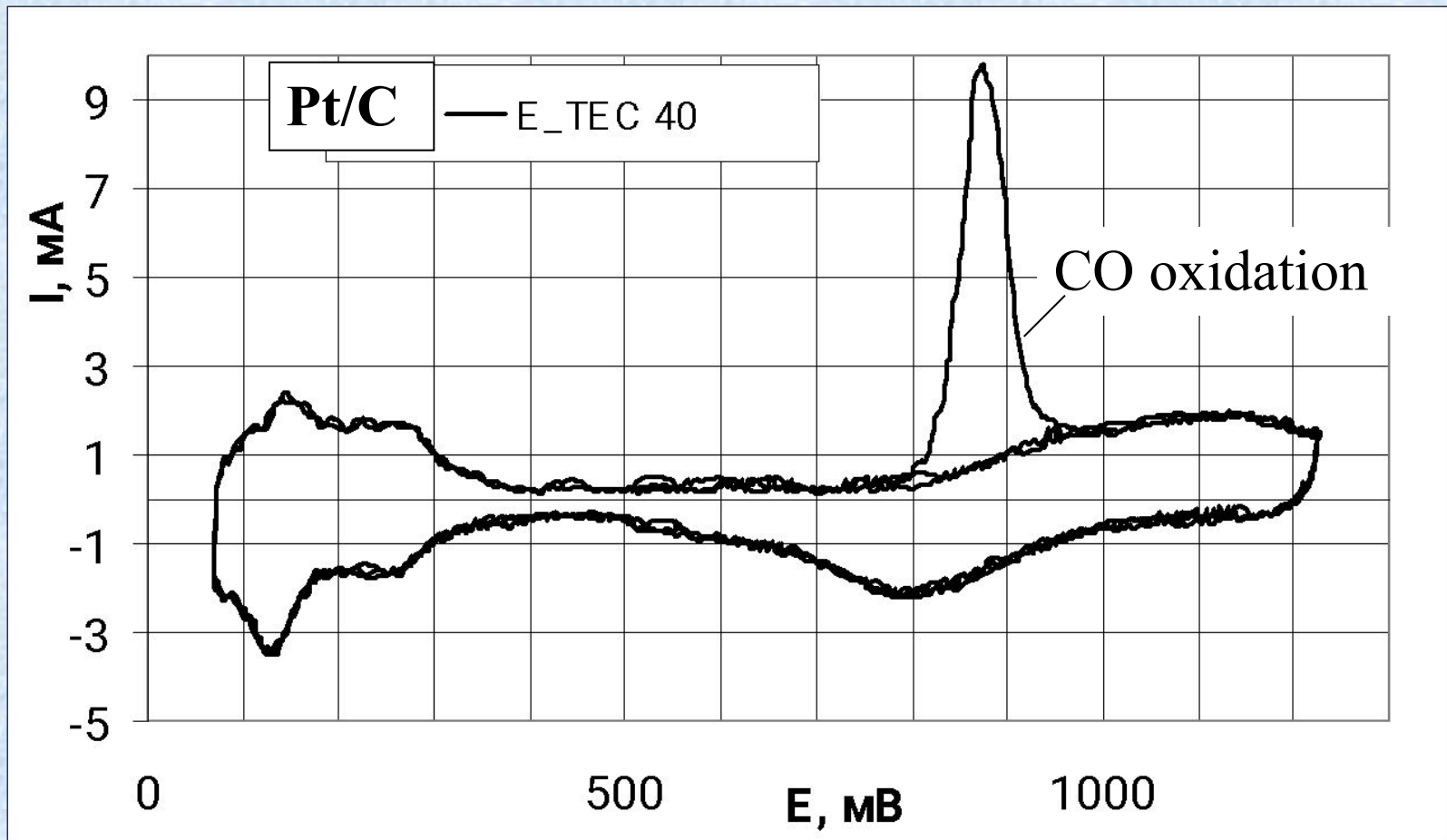
# Расчет поверхности платинового металла по пику электродесорбции адсорбированного СО



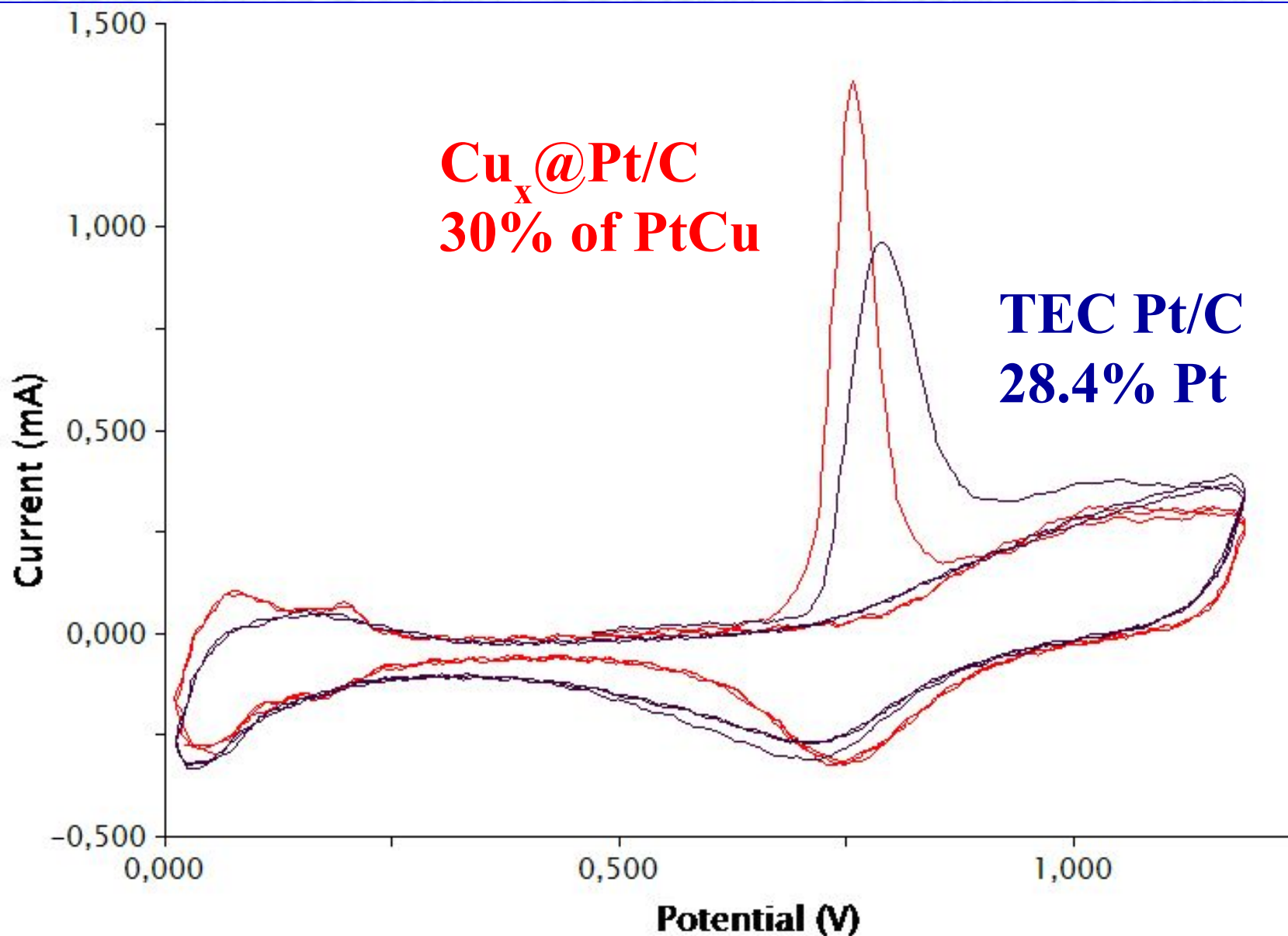
5 – после формирования монослоя СО, 6 – до формирования монослоя

Следует учитывать вид хемосорбции (мостиковая или линейная форма адсорбции молекул), который зависит от размера кристаллитов и ориентации их на носителе. Необходимо знать стехиометрию адсорбции и степень заполнения поверхности.

Кулонометрия адсорбированного СО дает адекватные результаты при низких степенях заполнения поверхности подложки металлом (для Pt, электроосажденной на стеклоуглерод).



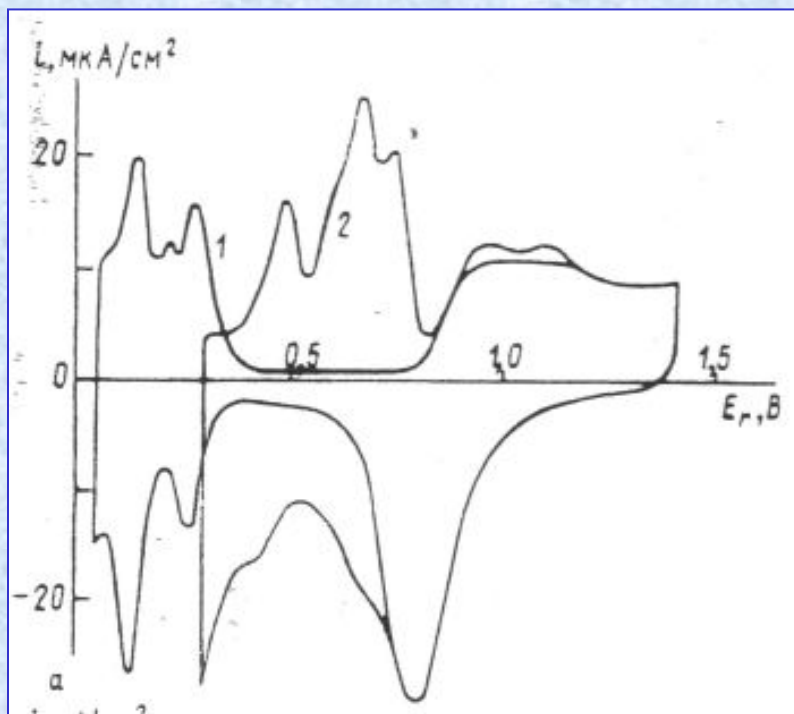
$$S_{CO} = \frac{Q_{CO} (\mu C / cm^2)}{420 (\mu C / cm^2_{Pt}) * L_{Pt} (g_{Pt} / cm^2)}$$



Электроокисление CO. Атмосфера Ar, 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , скор. развертки потенциала  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . неподвижный электрод.

## Осаждение металлов в области «недонапряжения»

Отсутствие спилловер-эффекта. Метод удобен для определения поверхностей дисперсных электродов, но нельзя использовать для образцов, содержащих менее  $\sim 10^{-4}$  г(Pt)/см<sup>2</sup>.



ЦВА Pt-электрода: 0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1);  
0,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10<sup>-2</sup> М CuSO<sub>4</sub> (2).

Затраты заряда на образование монослоя меди для поликристаллической платины составляют (с учетом переноса в реакции двух электронов) 4,2 Кл/м<sup>2</sup>.

Обычно используются адатомы Ag и Cu, причем медь предпочтительна, т.к. область десорбции меди приходится на потенциалы двойнослойной области и при ионизации адатом отдает 2ē, поэтому площадь пика должна быть в 2 раза больше, чем для пика десорбции серебра.



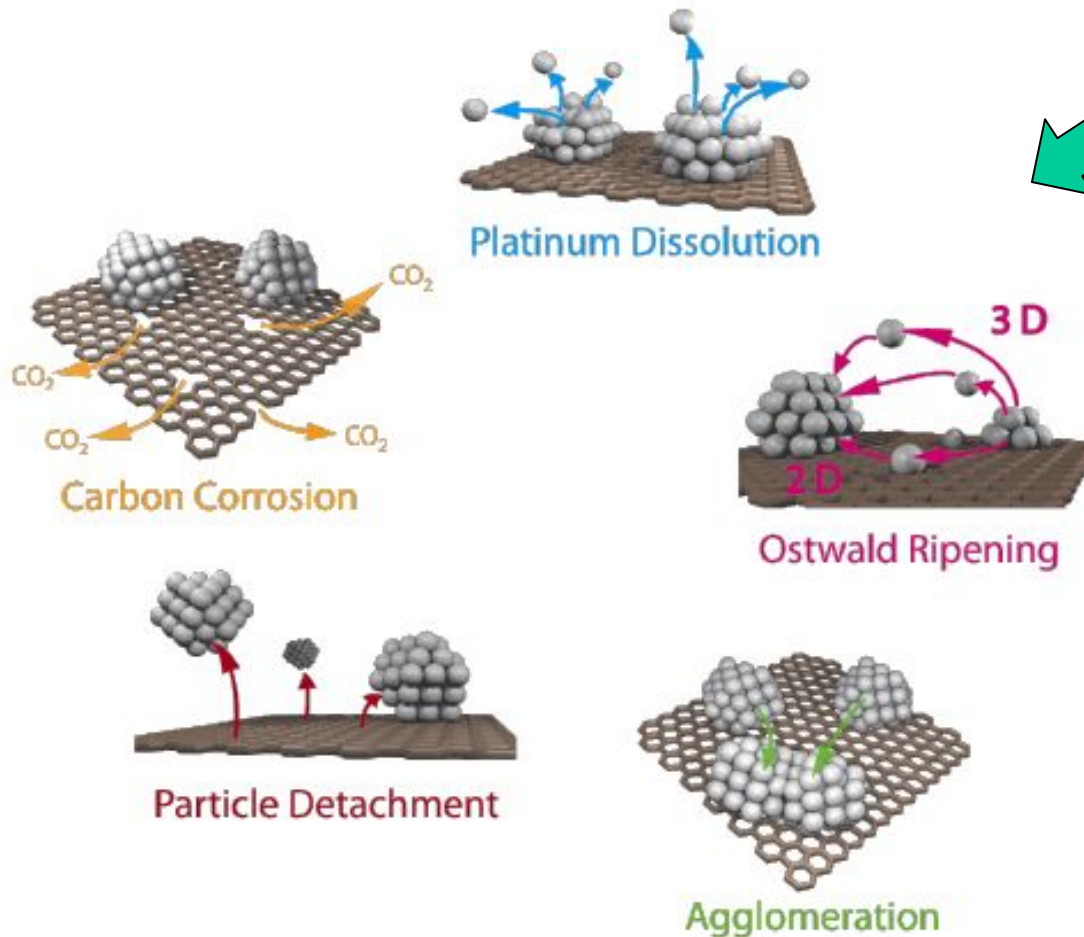
# Особенности метода

- Возникновение монослоя адатомов не является правилом;
- Область осаждения может перекрываться с областями адсорбции водорода и кислорода;
- Поверхностное распределение адатомов может быть неизвестным;
- Осаждение адатомов может происходить с частичным переносом заряда;
- Исправление на заряджение двойного слоя является спорным и нахождение конечной точки адсорбции металлов неопределенно;
- Если размер адатомов превышает размеры атомов платины, то возникает неопределенность в величине удельного заряда.

# Ограничения использования метода

- Адсорбция может протекать с частичным переносом заряда (количество осажденного вещества не соответствует измеренному заряду);
- Могут происходить явления, связанные с изменением поверхности (т. к. осаждение из раствора);
- Трудность определения конечной точки адсорбции, поскольку ее положение зависит от условий измерения;
- Метод не может быть использован для металлов, абсорбирующих водород, таких, как Pd;
- Невозможность определения поверхностей дисперсных электродов из-за спилловерного эффекта (spill over) – распространение атомов водорода на поверхность носителя, которая в отсутствие диспергированной платины не адсорбирует водород (размеры частиц больше 3 нм).
- Перекрывание областей адсорбции водорода и кислорода препятствует применению метода для легко окисляющихся переходных металлов (Ni, Fe, Ru, Os и т.п.)

**Изучение процессов деградация электрода  
(катализатора, кат. слоя, электродного материала)  
(метод циклической вольтамперометрии)**



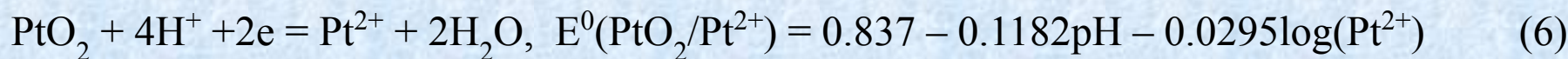
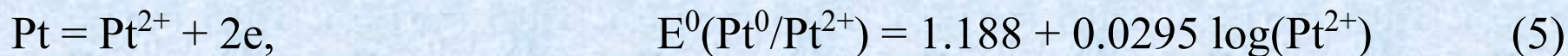
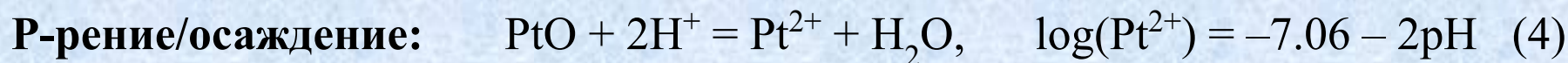
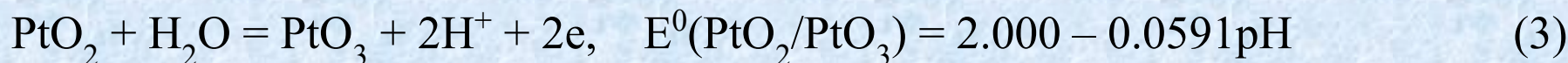
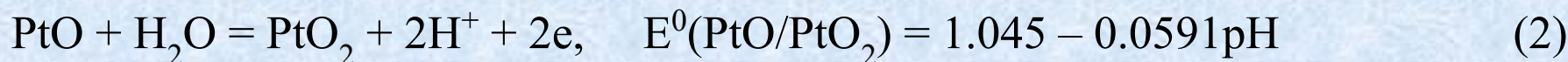
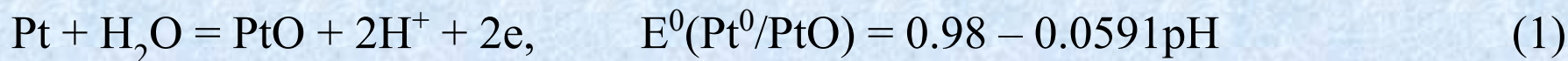
Упрощенное  
представление о  
механизмах  
деградации Pt/C

Josef C. Meier, Carolina Galeano, Ioannis Katsounaros, *etc.*, **Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts**, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014, 5, 44–67.



# Термодинамика реакций окисления/растворения для массивной Pt

## Окисление/восстановление:



Serhiy Cherevko, Nadiia Kulyk, Karl J. J. Mayrhofer, Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum, **Nano Energy**, 2016, Articles in Press.



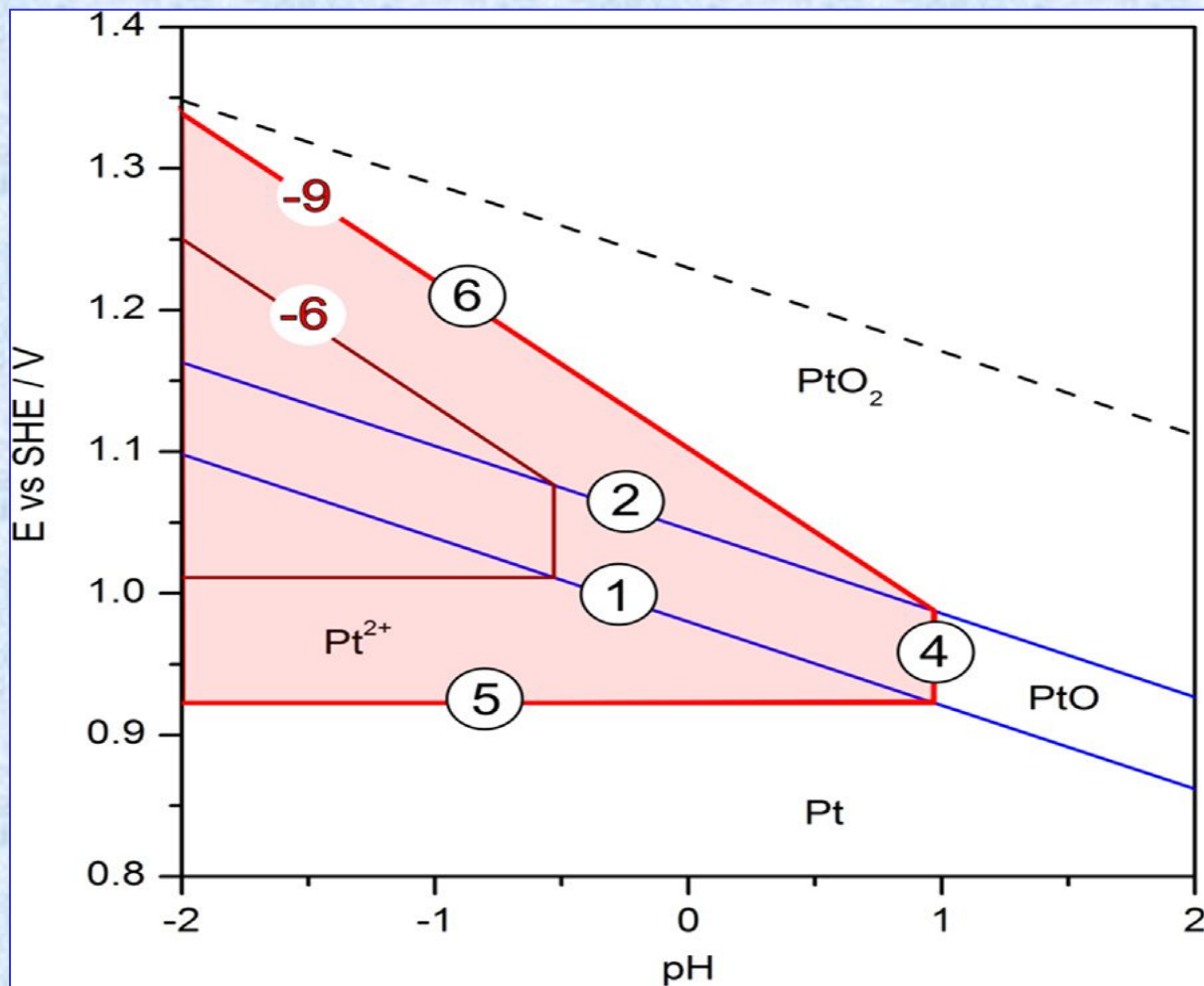
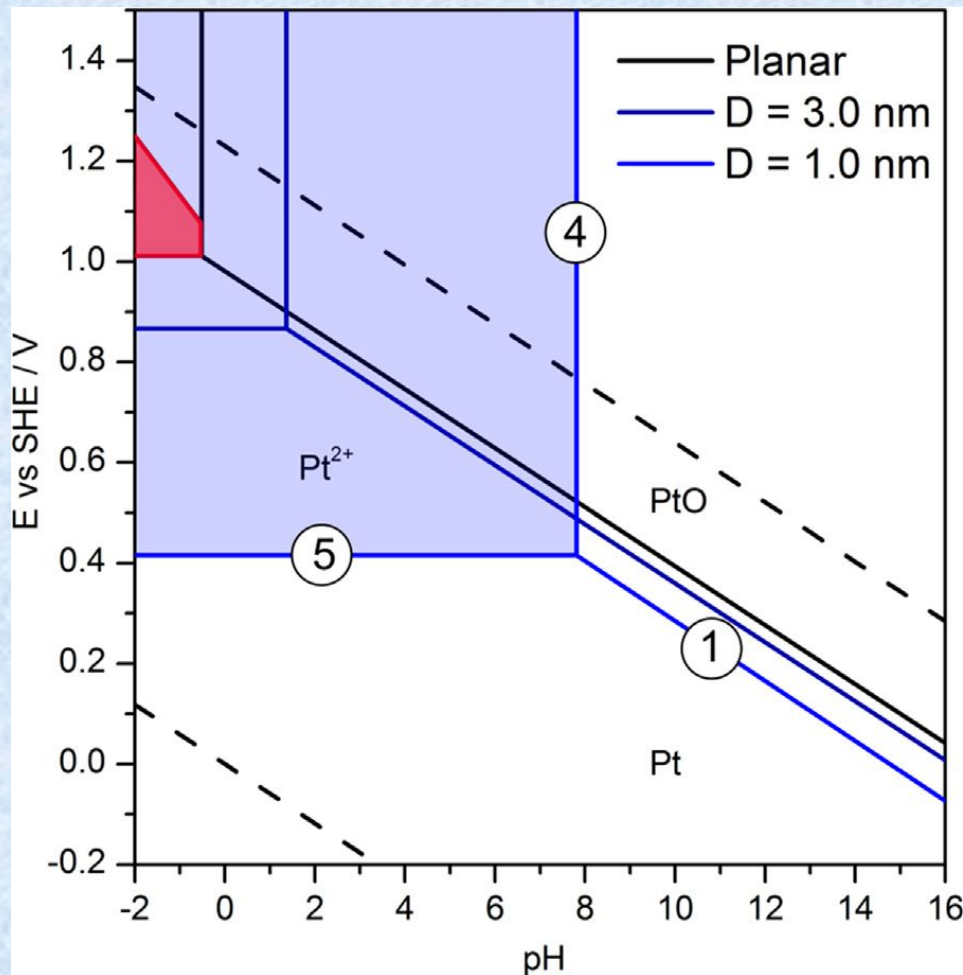


Рис. Диаграмма «потенциал-рН» для платины.

Цифры 1-6 соответствуют номерам реакций на слайде 11.

S. Cherevko, N. Kulyk, K. J. J. Mayrhofer, Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum, **Nano Energy**, 2016, Articles in Press.



Синее и красное выделение – области стабильности Pt<sup>2+</sup> для **массивной Pt**, **3** и **1nm** НЧ Pt, соответственно.

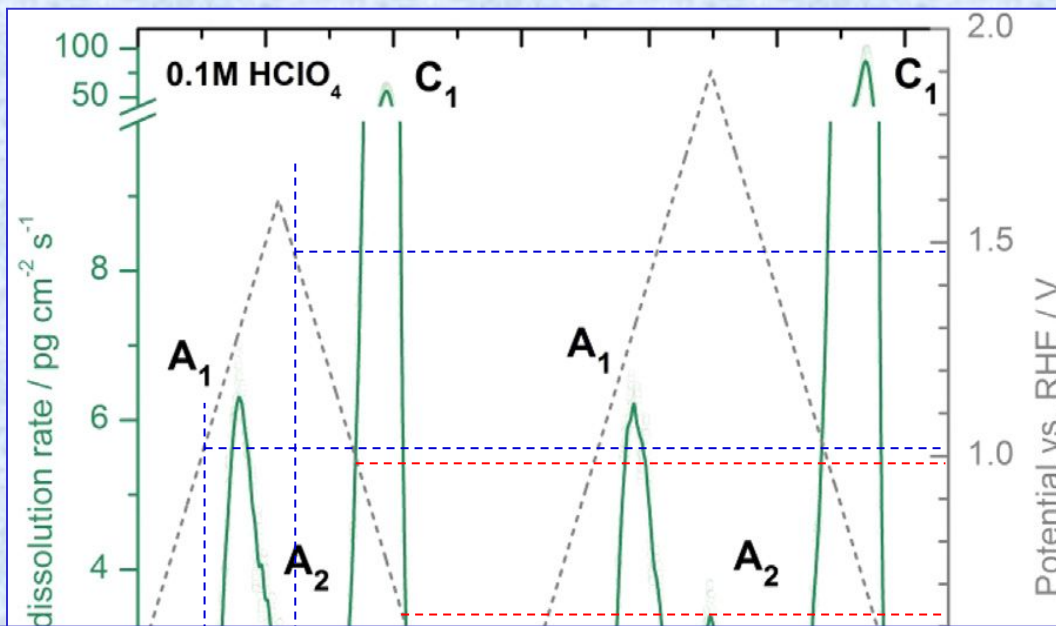
*Изменение равновесного потенциала:*

$$\Delta E = -\frac{2\gamma\vartheta_M}{zF} \frac{1}{r}$$

где  $\gamma$  – *поверхн. натяжение*,  
 $\vartheta_M$  – *молярный объем*,  $r$  – *радиус сферической НЧ*.

Рис. Диаграмма «потенциал-pH» Pt/Pt<sup>2+</sup> ([Pt<sup>2+</sup>] = 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup>) для частиц Pt разных размеров.

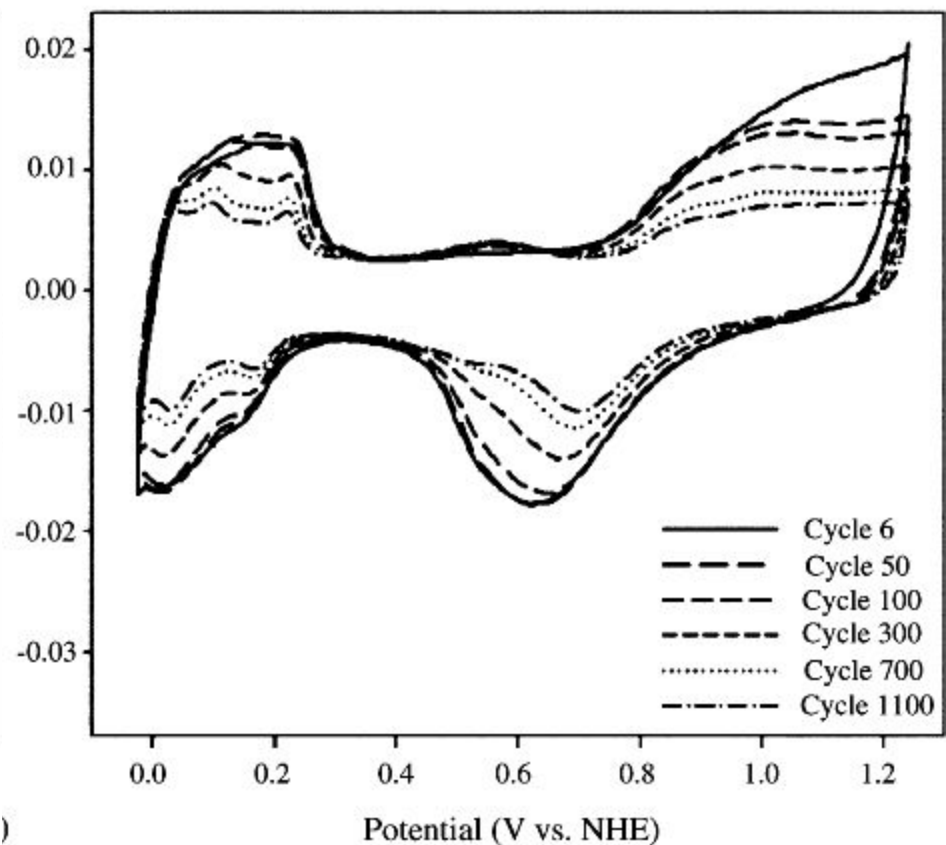
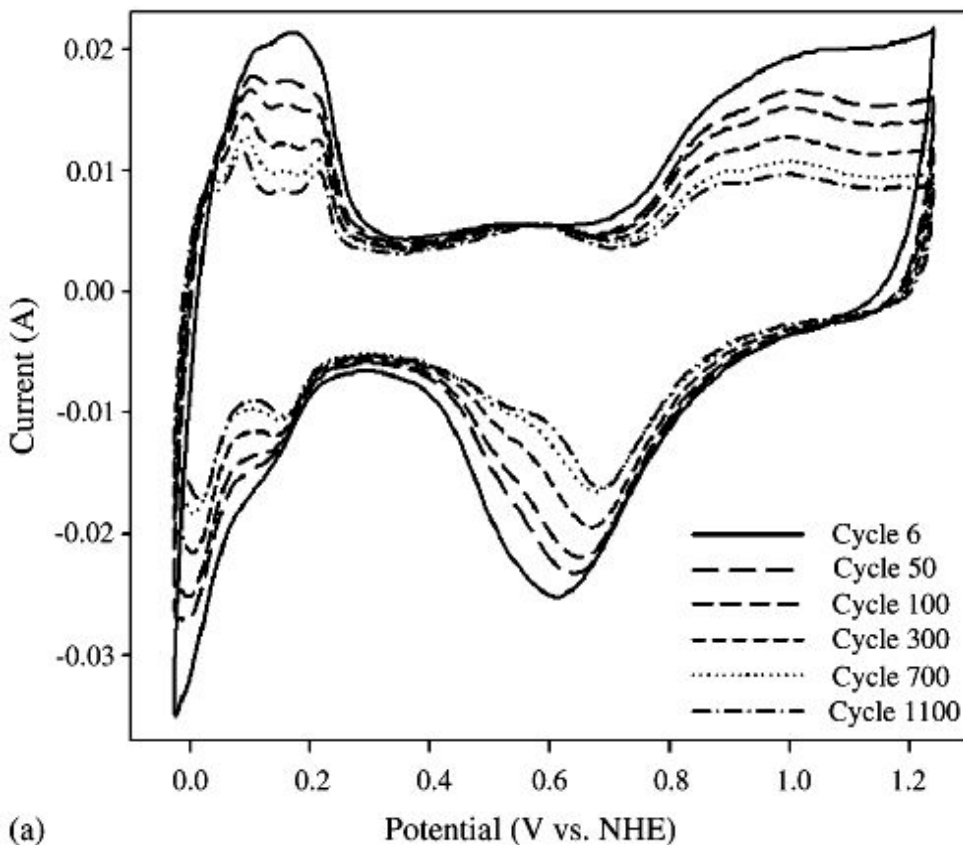
*S. Cherevko et al.*



**Основной вывод авторов [S. Cherevko et al.]:**  
 детальное понимание особенностей растворения платины в НТЭ в ходе стационарной работы или включения/выключения по-прежнему является большой проблемой.

Растворение платины в  $0.1\text{M HClO}_4$ . Пунктирная линия – изменение потенциала во времени в процессе эксперимента, **сплошная зеленая линия** – скорость растворения Pt. Скорость развертки потенциала:  $2\text{mV s}^{-1}$ .

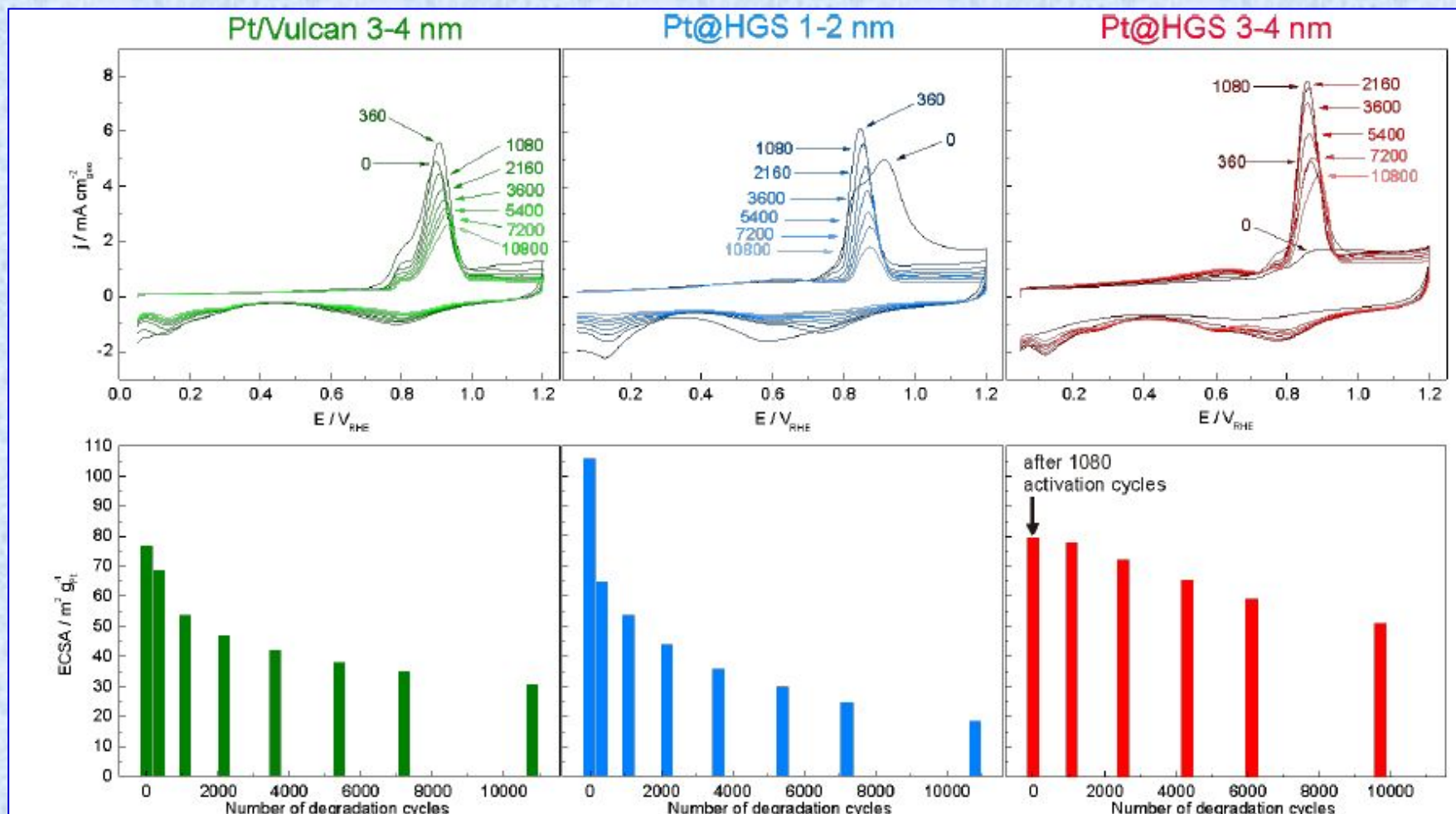
*S. Cherevko et al.*



Вольтамперограммы после последовательного циклирования Pt (a) и Pt<sub>1</sub>Co<sub>1</sub> сплава (b) в 0.3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Продувка N<sub>2</sub> при комнатной t.

Hector R. Colon-Mercado, Branko N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells, Journal of Power Sources 155 (2006) 253–263





**Электроокисление монослоя CO** после 0, 360, 1080, 2160, 3600, 5400, 7200 и 10800 циклов деградации для трех Pt/C электрокатализаторов(вверху).

Циклы деградации: диапазон потенциалов 0.4 - 1.4 В СВЭ,  $1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  (без вращения,  $\sim 25^\circ\text{C}$ , Ar, 0.1 М  $\text{HClO}_4$ ).

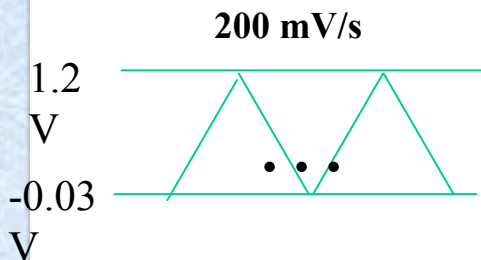
ЦВА окисления CO: диапазон потенциалов 0.05 and 1.2 В СВЭ,  $0.05 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$  to

**Зависимость ЭХАП от числа циклов (внизу).**

*Josef C. Meier и др.*

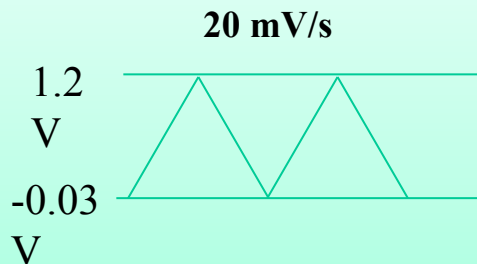
# Измерение ЭХАП и стабильности

## Стандартизация

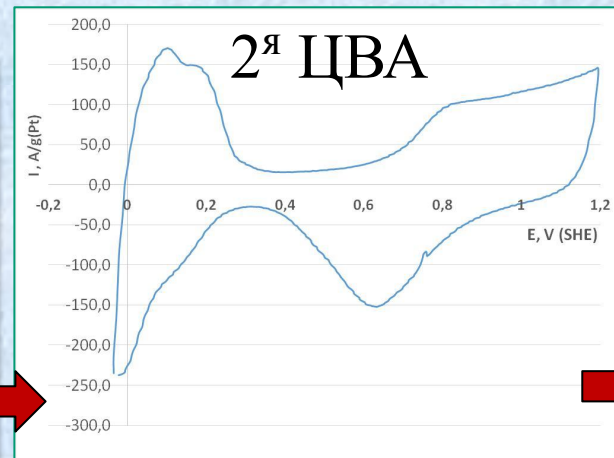


**100 циклов**

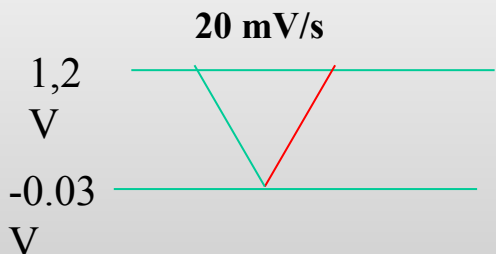
## ЦВА для расчета ЭХАП



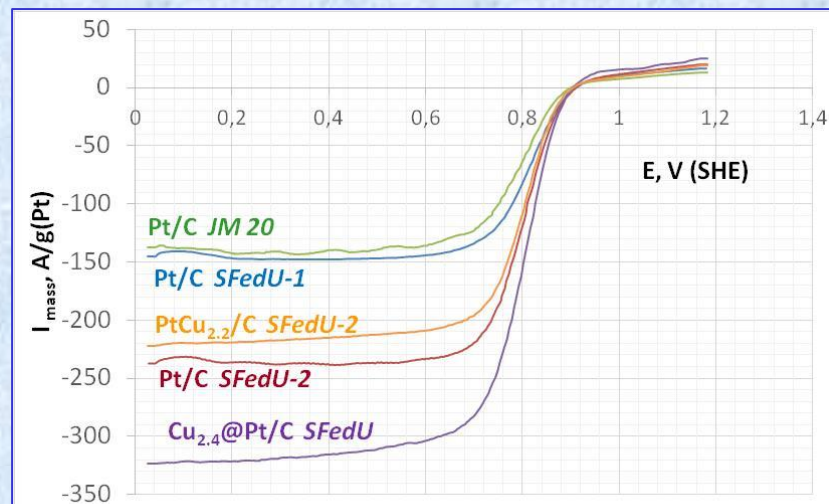
**2 цикла, Ar,  
комн. t °C**



## Активность в РВК

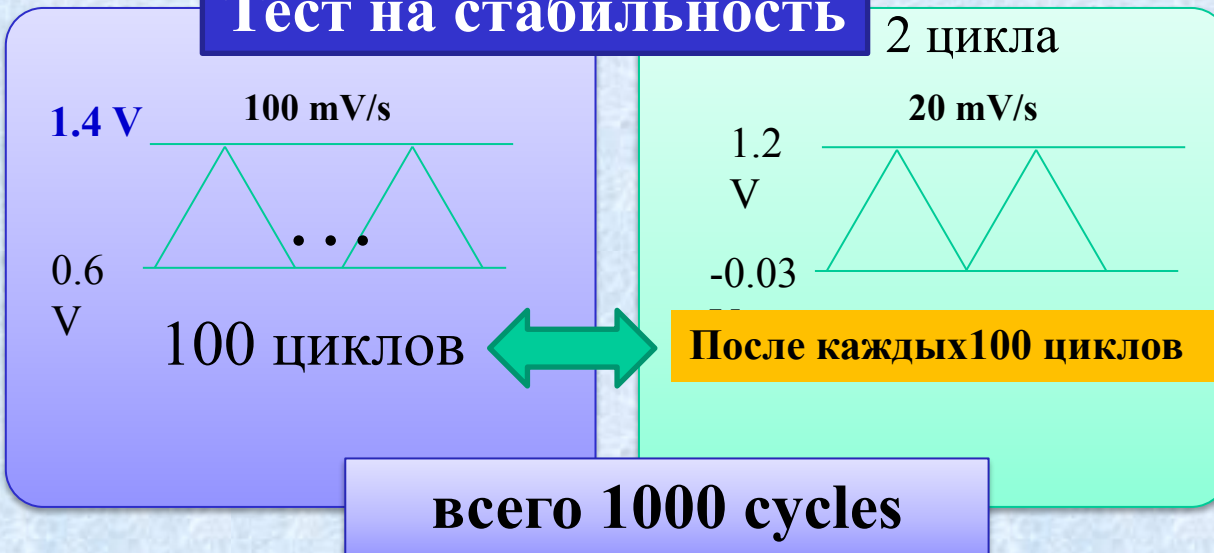


**ВДЭ, O<sub>2</sub>, 400, 600, 1000,  
1400, 1800, 2400 об/мин**

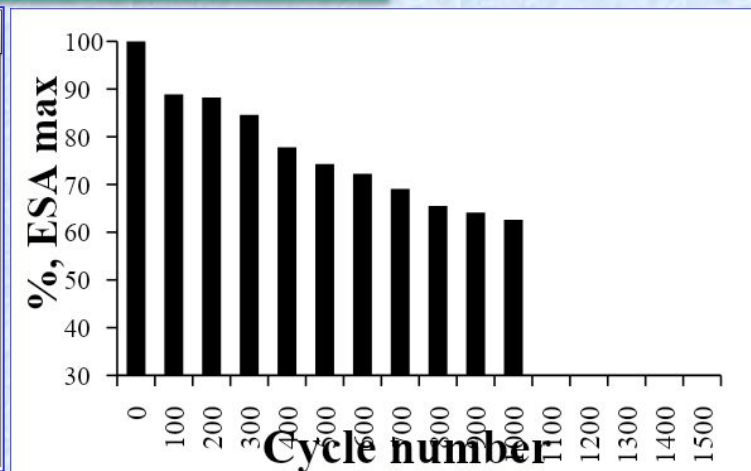
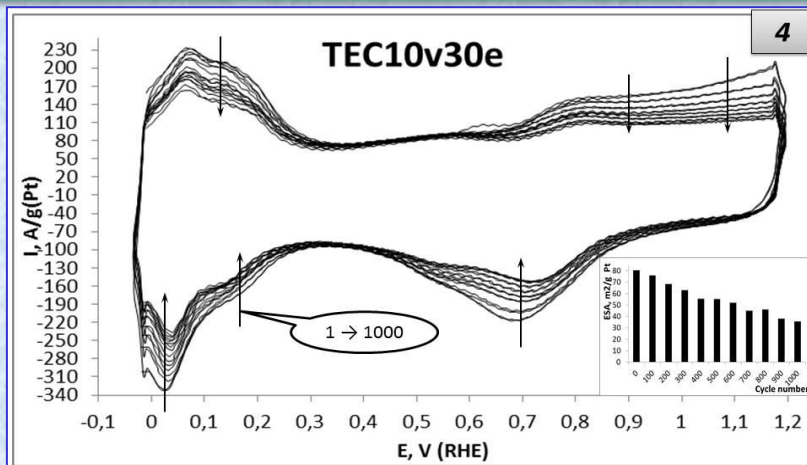


Протокол ускоренного испытания на стабильность кампании Ниссан.

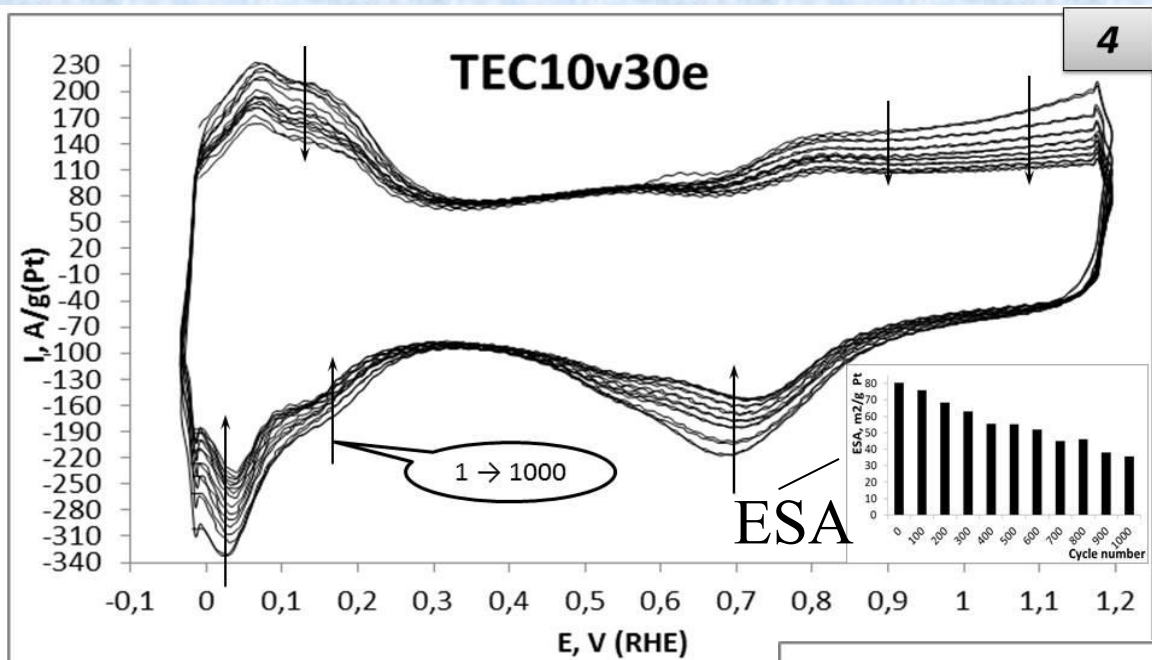
## Тест на стабильность



Измерение ЭХАП через каждые 100 cycles:

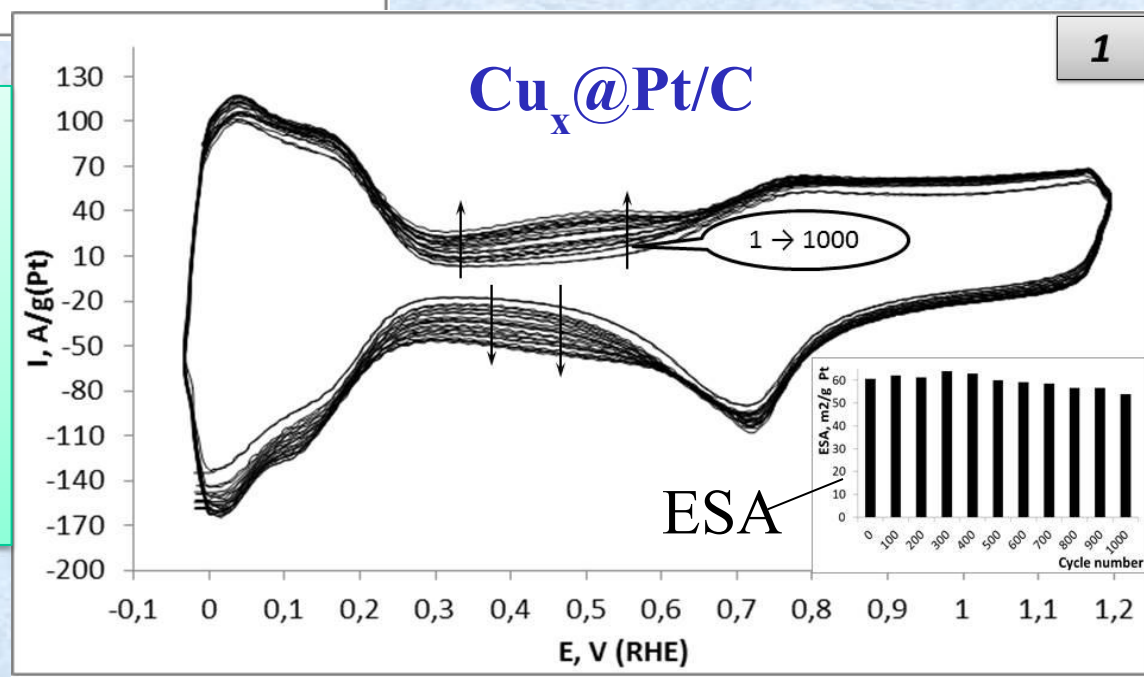


# Изменение ЦВА в процессе циклирования

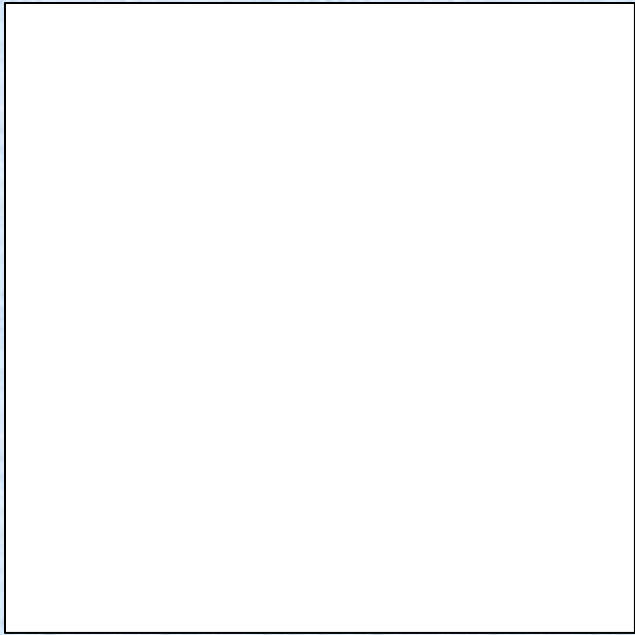


ЦВА после каждых 100 циклов для  $\text{Cu}_x @ \text{Pt}/\text{C}$  (1) и  $\text{TEC10v30e Pt}/\text{C}$  (4)

**1000 циклов 0.6 – 1.4 В**  
**Уменьшение ЭХАП:**  
 $\text{Pt}/\text{C}$   $\text{TEC10v30e}$  - от 80 до  $35 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1} \text{ Pt}$  ( $\Delta=56\%$ );  
 $\text{Cu}@ \text{Pt}/\text{C}$  - от 65 до  $56 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1} \text{ Pt}$  ( $\Delta=15\%$ ).







Как сравнивать собственные экспериментальные результаты с литературными данными?

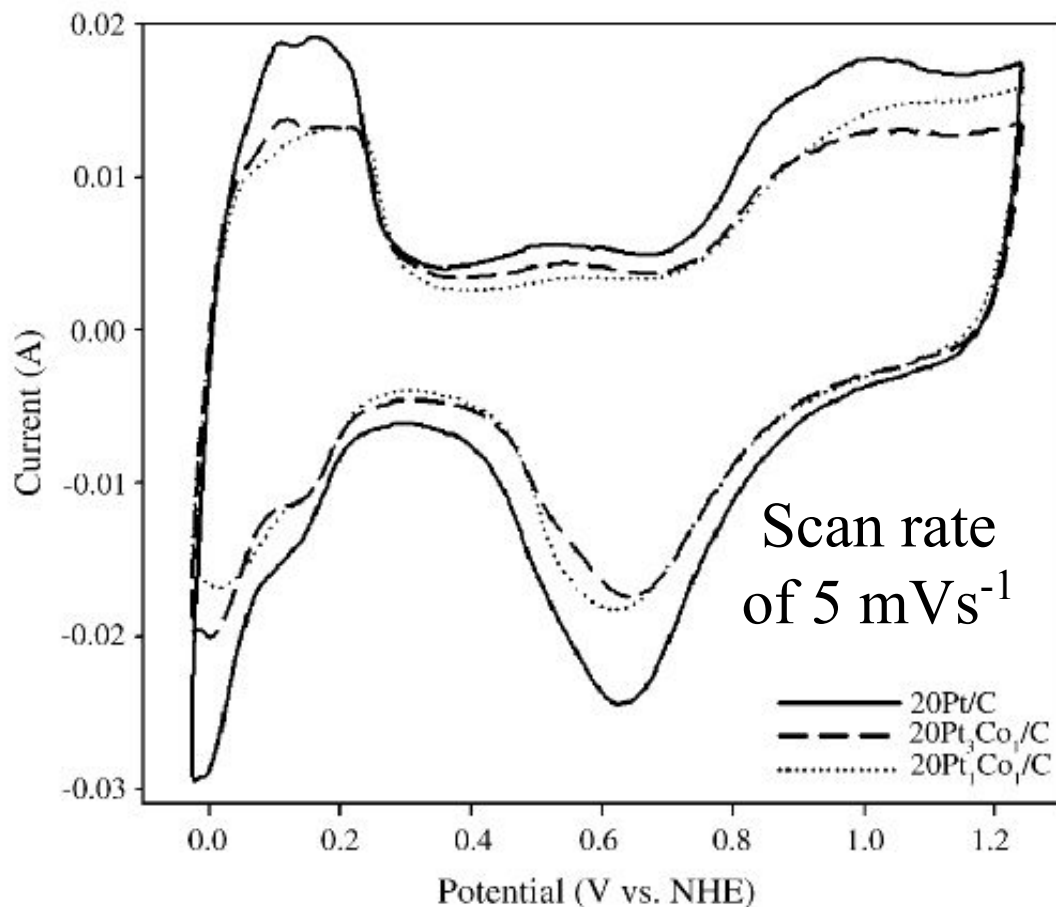


Fig.1. Voltammograms for Pt and Pt-alloys in 0.3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> purged with N<sub>2</sub> at room temperature at a sweep rate of 5mVs<sup>-1</sup>. The catalyst layer consists of a total metal loading of 28 μg and 5 μL of a mixture of Nafion solution (5wt.% from Aldrich) and isopropyl alcohol (1:20).

Hector R. Colon-Mercado, Branko N. Popov, Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells, Journal of Power Sources 155 (2006) 253–263