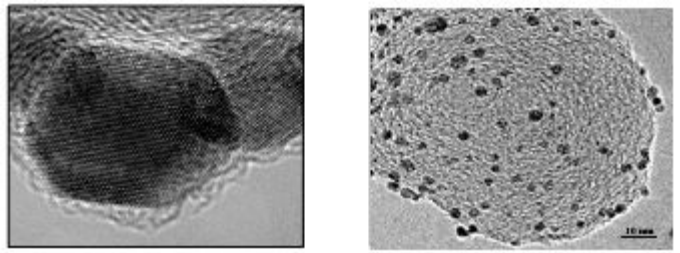
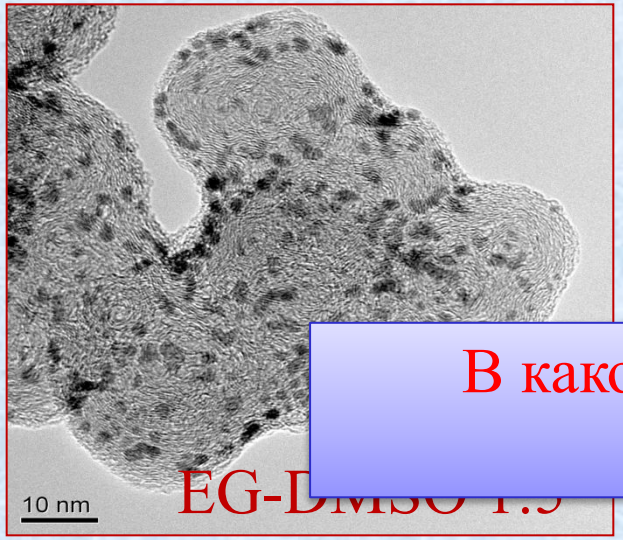
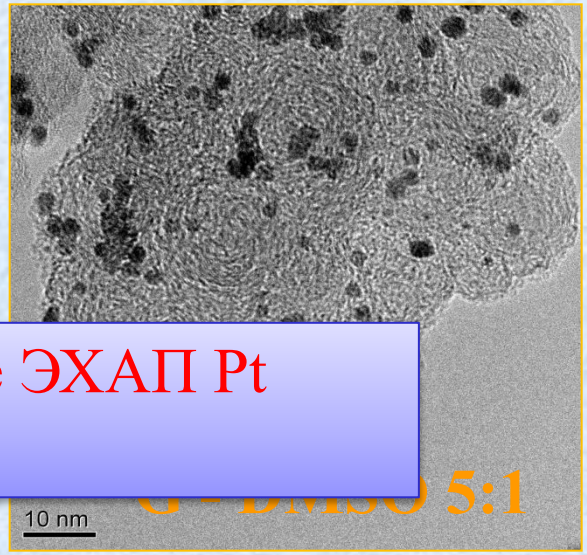
Применение циклической вольтамперометрии для определения истинной $S_{пов}$ платины и оценки стабильности (на примере Pt/C наноструктурных катализаторов)



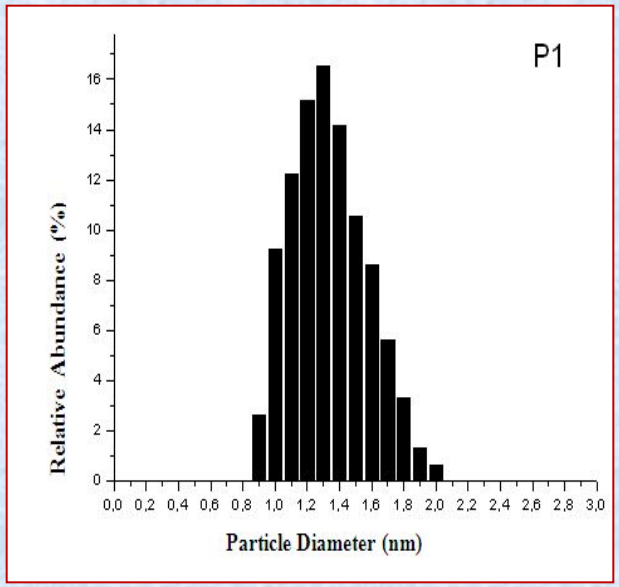
Гутерман В.Е., Бурдина Е.

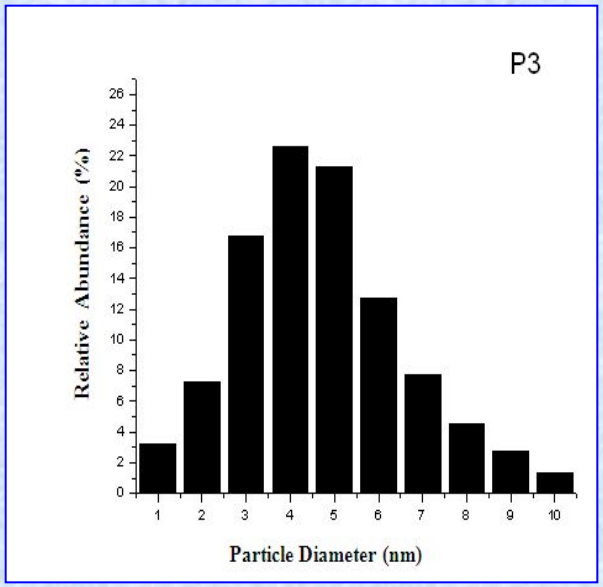
ПЭМ микрофотографии некоторых Pt/C электрокатализаторов

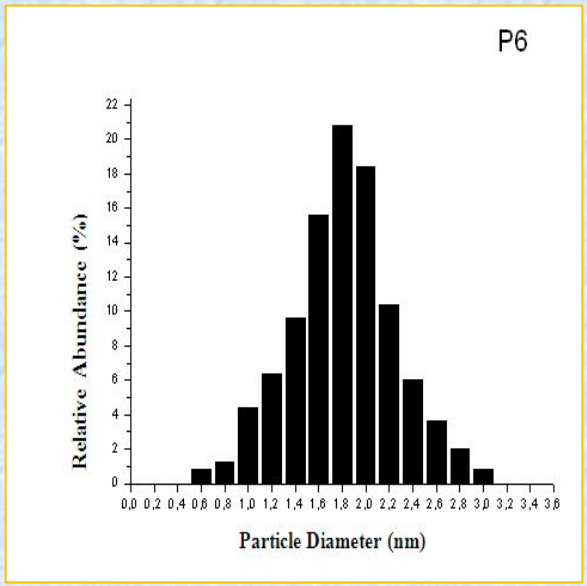




В каком электрокатализаторе ЭХАП Pt ($м^2/г(Pt)$) больше?





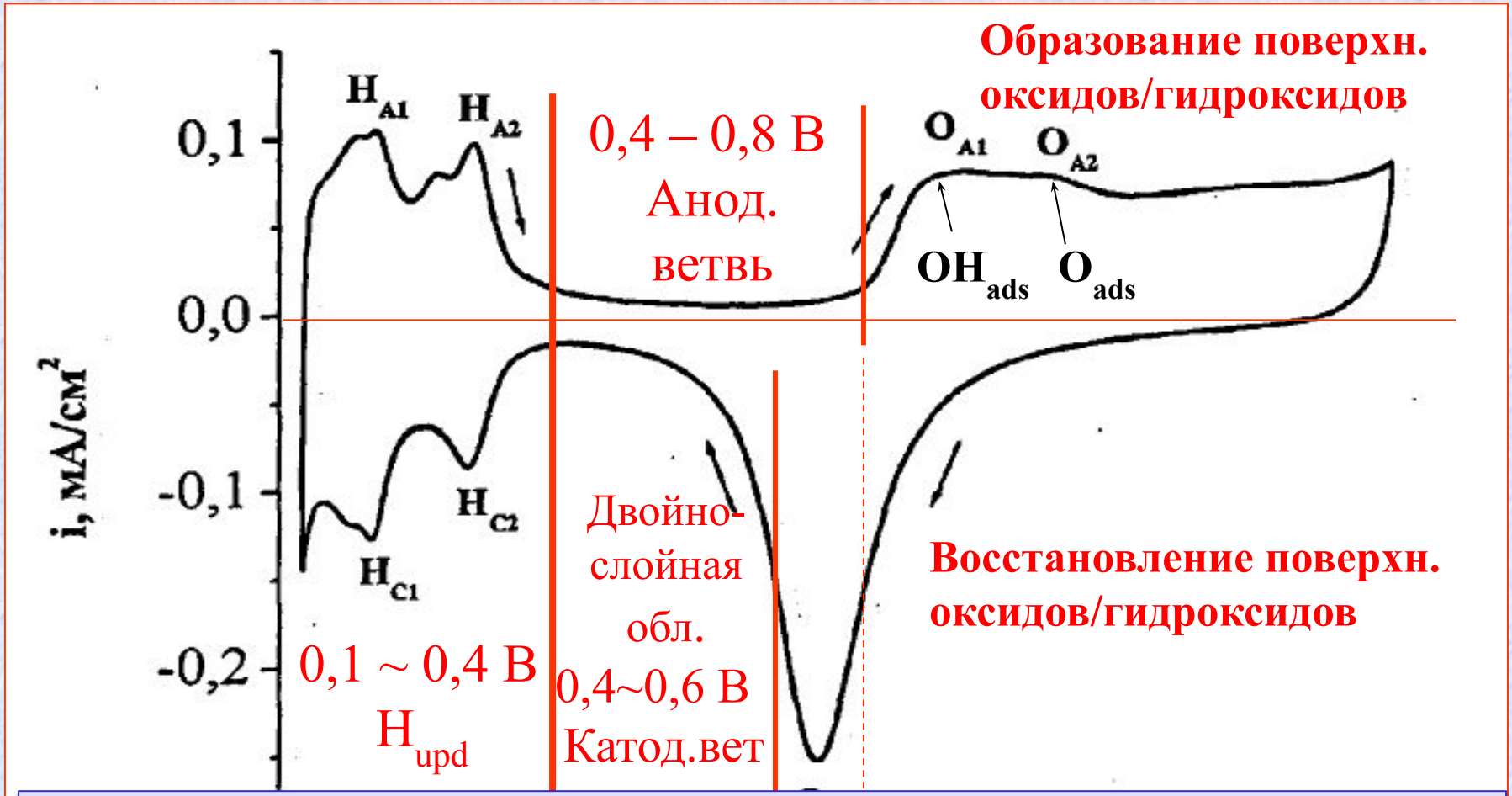


Способы определения истинной площади поверхности

- 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_2SO_4.



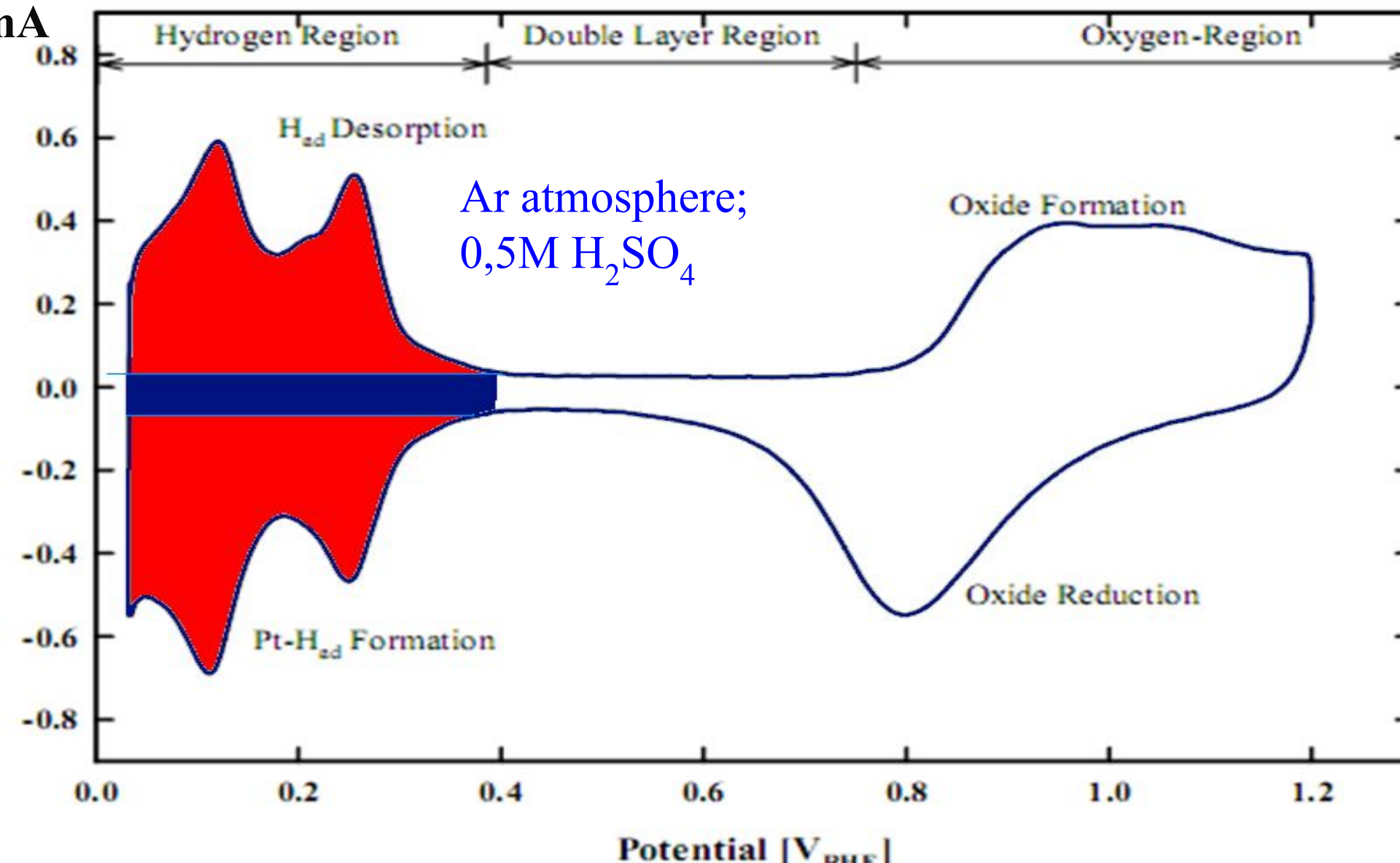
E_r от 0,05 до 0,4 В – водородная область (образование адсорбированного водорода и его десорбция протекают практически обратимо);

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

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

Typical voltammogram for polycrystalline Pt

$S_H = Q_H(\mu C/cm^2)/210(\mu C/cm^2)*I_{Pt}(g_{Pt}/cm^2)$



Измерение ЭХАП платины

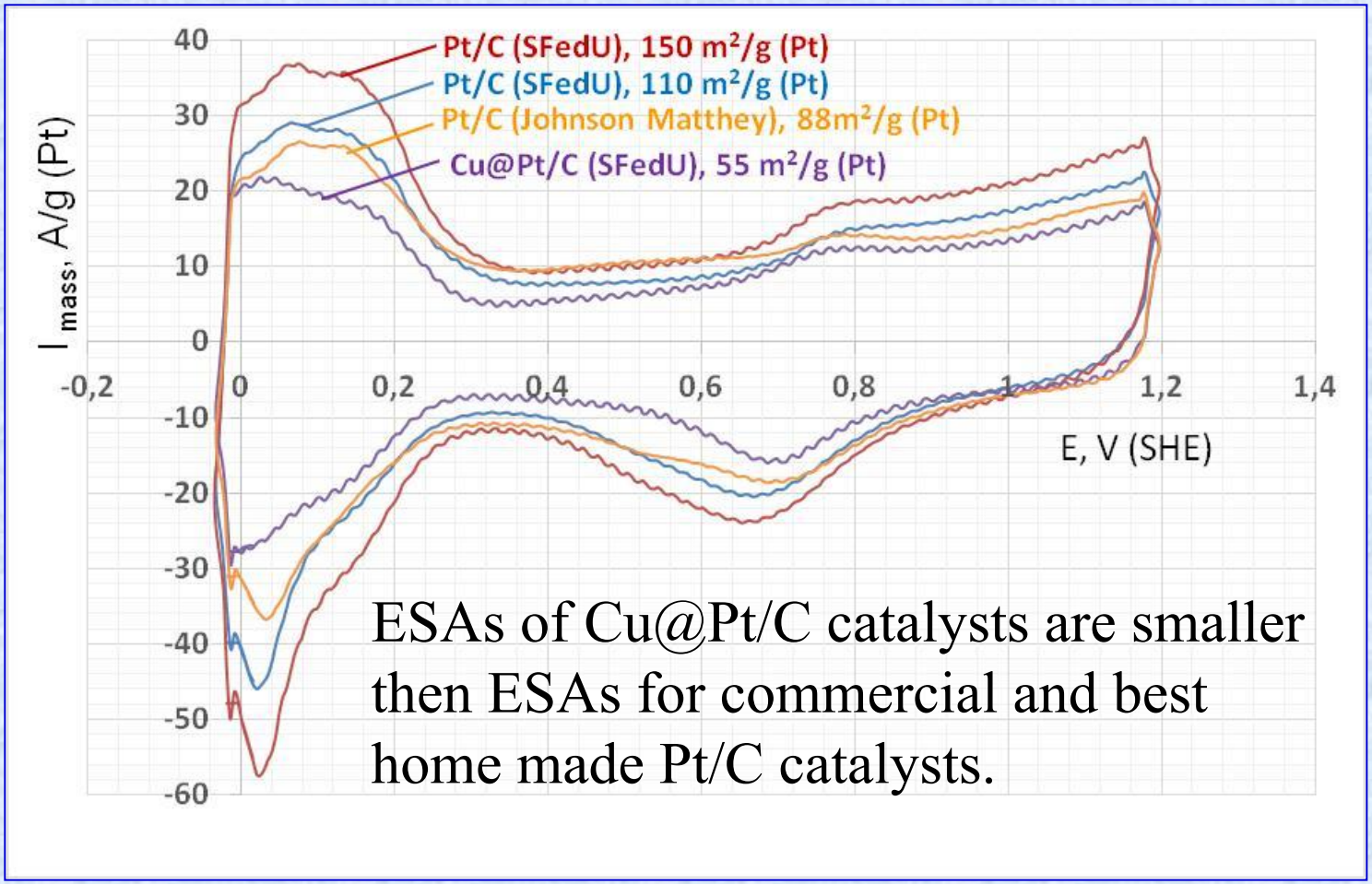
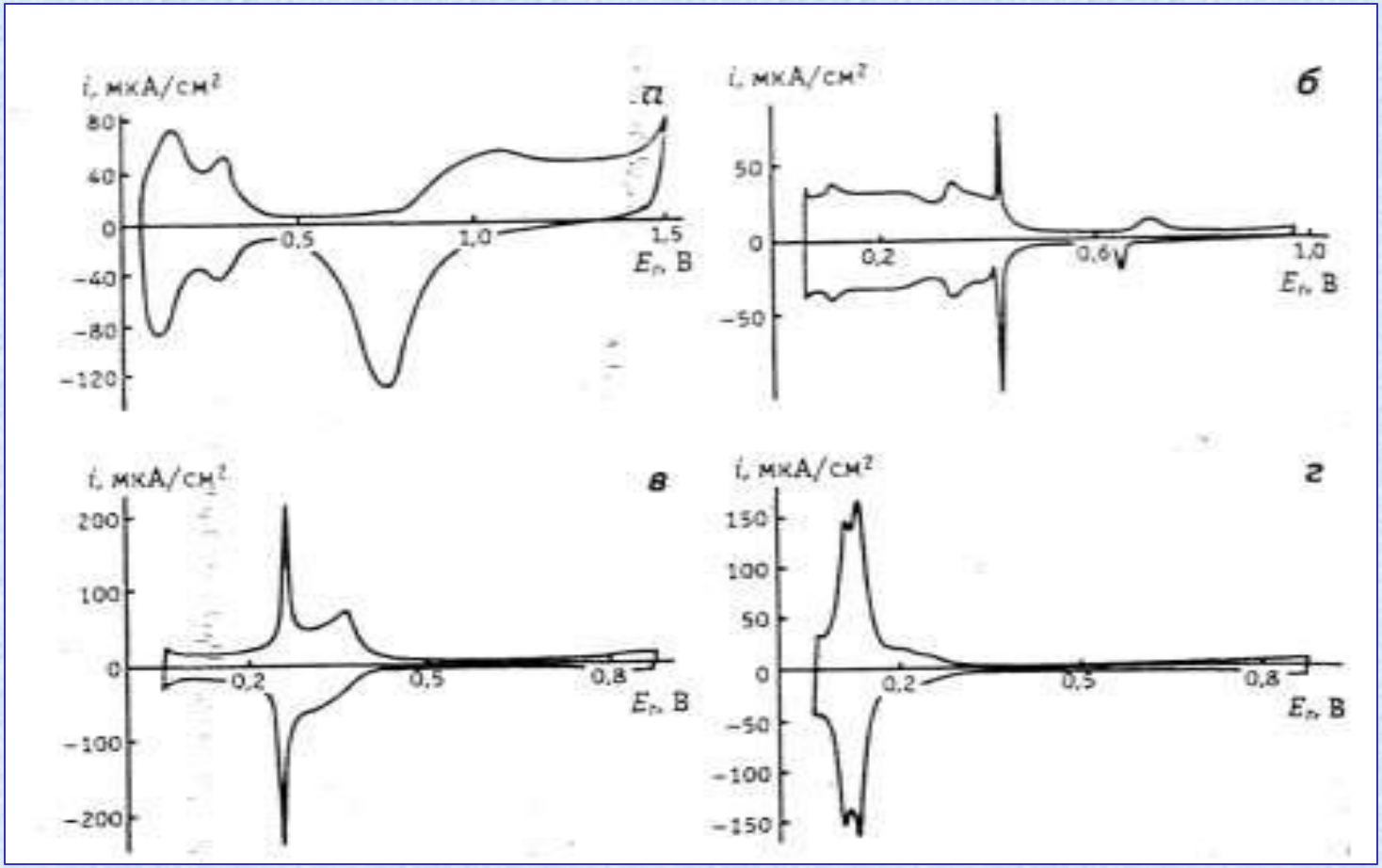


Fig. CVs some Pt/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. Ar. 0.1 M $HClO_4$. (After 100 cycles).

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)

$$H_3O^+ + \bar{e}(Pt) \rightleftharpoons Pt\text{-}H_{ad} + H_2O$$

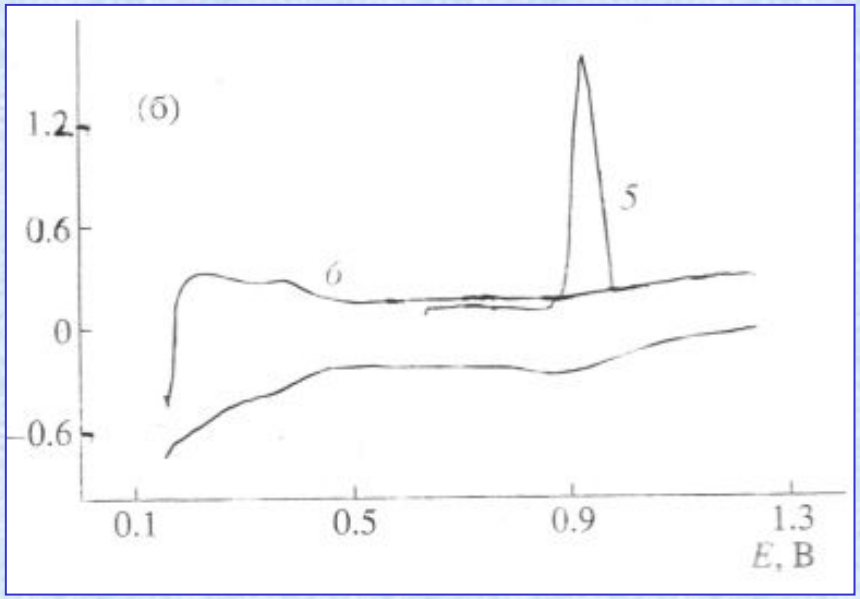
$$Pt + 2OH^- \rightleftharpoons Pt\text{-}O_{ad} + 2\bar{e}(Pt) + H_2O$$

$$Cu^{2+} + 2\bar{e}(Pt) \rightleftharpoons Pt\text{-}Cu_{ad}$$

Образование адатомов происходит при потенциалах положительнее равновесного, где термодинамически еще невозможно выделение газообразных H_2, O_2 или фазового осадка металлической меди.

«Осаждение при недонапряжении», «дофазовое осаждение».

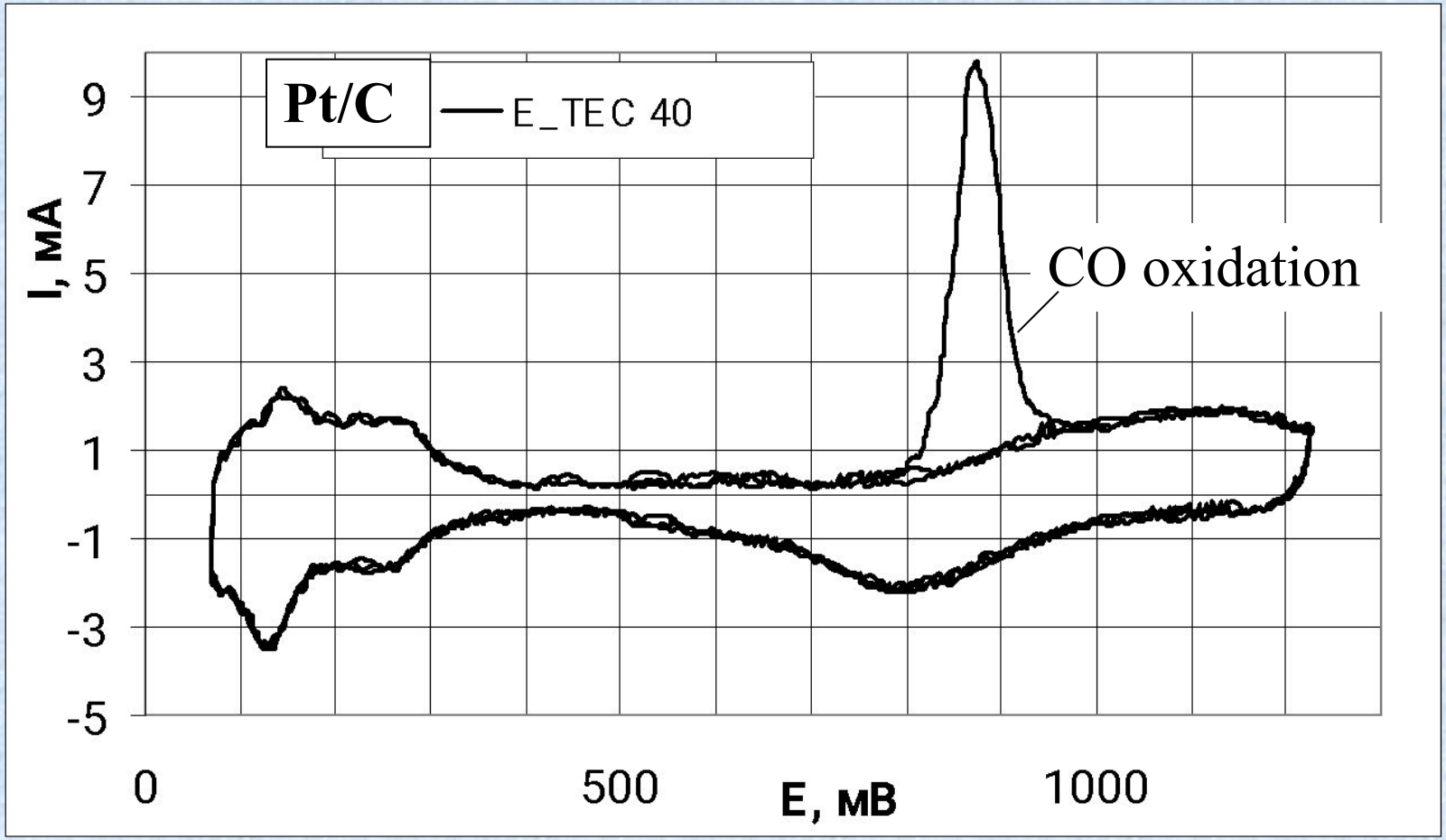
Расчет поверхности платинового металла по пику электродесорбции адсорбированного СО



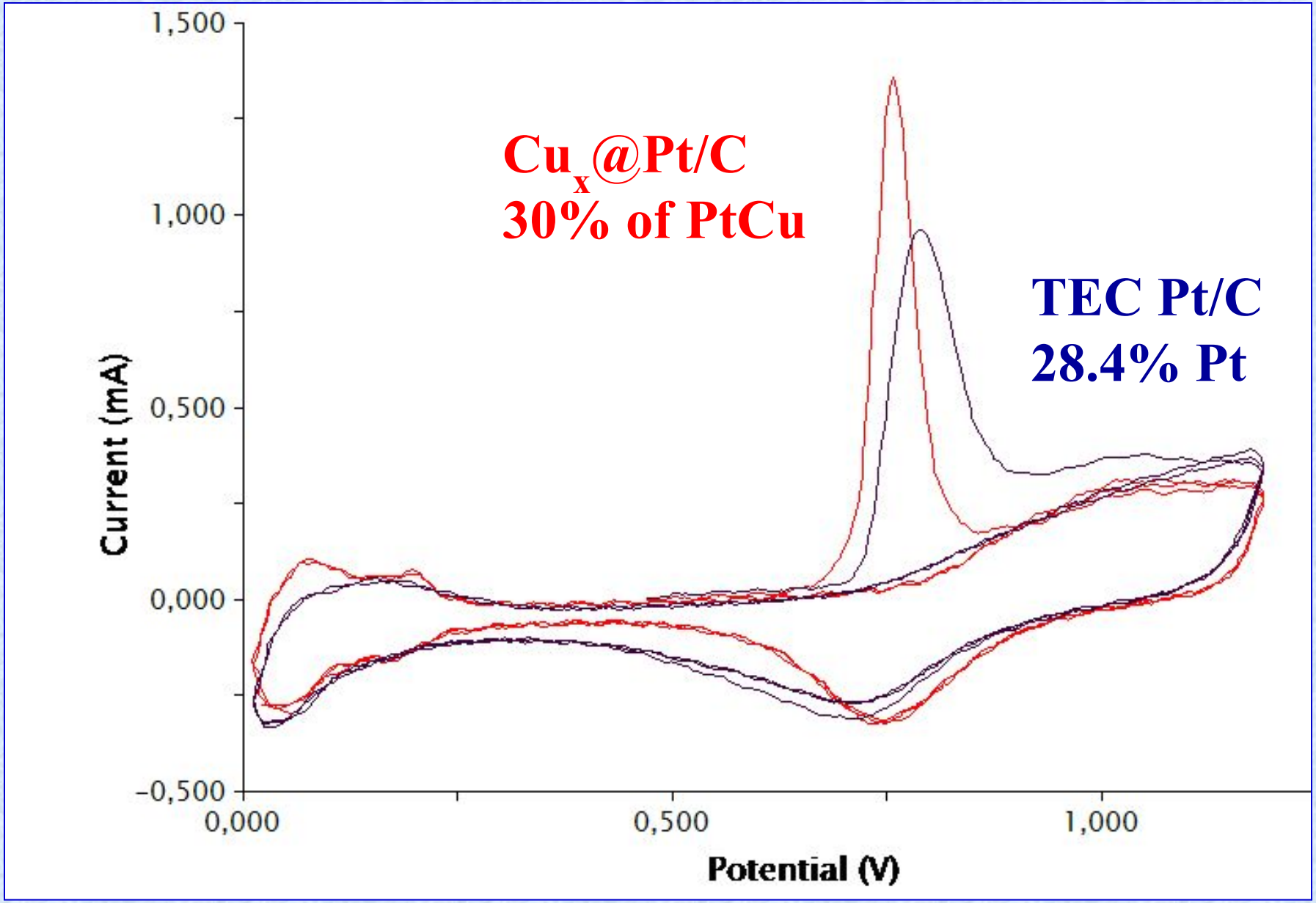
5 – после формирования монослоя СО, 6 – до формирования монослоя

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 заполнении поверхности.

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



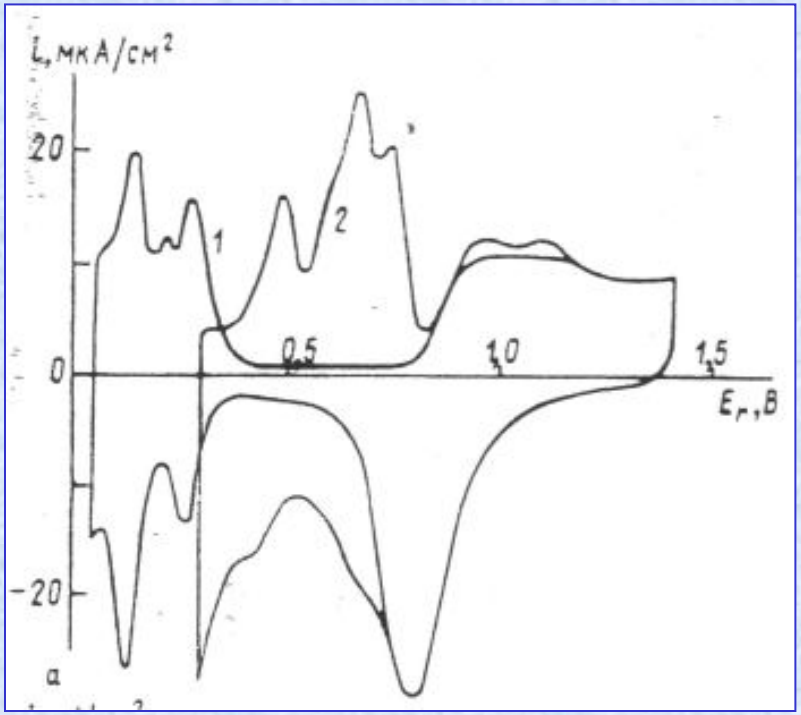
$$S_{CO} = \frac{Q_{CO}(\mu C / cm^2)}{420(\mu C / cm^2_{Pt}) * L_{Pt}(g_{pt} / cm^2)}$$



Электроокисление CO. Атмосфера Ar, 1 M H_2SO_4, скор. развертки потенциала 20 mV*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 ~ 10^{-4} г(Pt)/см^2.



ЦВА Pt-электрода: 0,5 М H_2SO_4 (1); 0,5 М H_2SO_4 + 10^{-2} М $CuSO_4$ (2).

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

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.

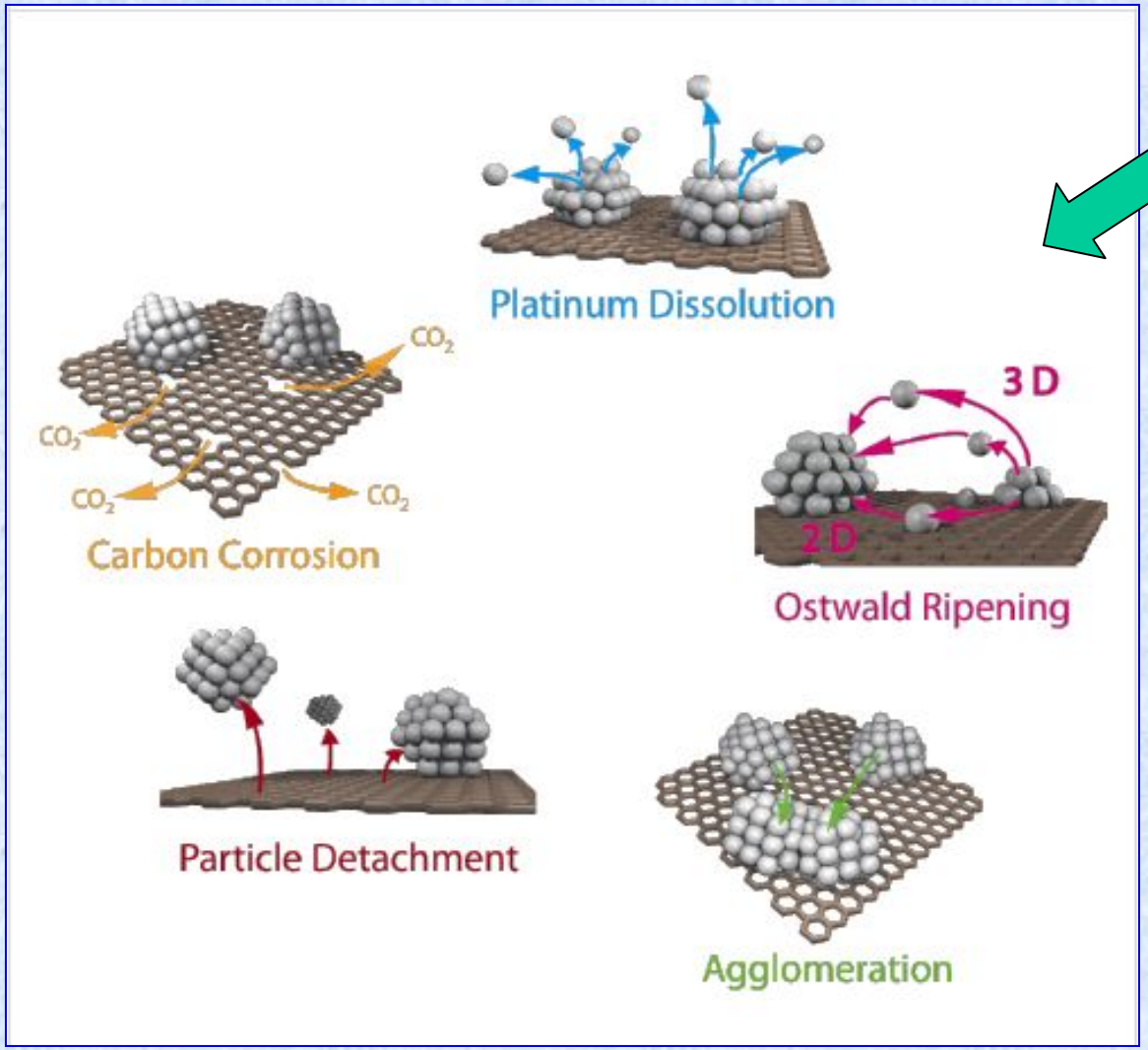
Особенности метода

- 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 заряжение 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 адатомов водорода на поверхность носителя, которая в отсутствии 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:

$Pt + H_2O = PtO + 2H^+ + 2e$, $E^0(Pt^0/PtO) = 0.98 – 0.0591pH$ (1)

$PtO + H_2O = PtO_2 + 2H^+ + 2e$, $E^0(PtO/PtO_2) = 1.045 – 0.0591pH$ (2)

$PtO_2 + H_2O = PtO_3 + 2H^+ + 2e$, $E^0(PtO_2/PtO_3) = 2.000 – 0.0591pH$ (3)

Р-рение/осаждение: $PtO + 2H^+ = Pt^{2+} + H_2O$, $\log(Pt^{2+}) = –7.06 – 2pH$ (4)

$Pt = Pt^{2+} + 2e$, $E^0(Pt^0/Pt^{2+}) = 1.188 + 0.0295 \log(Pt^{2+})$ (5)

$PtO_2 + 4H^+ +2e = Pt^{2+} + 2H_2O$, $E^0(PtO_2/Pt^{2+}) = 0.837 – 0.1182pH – 0.0295\log(Pt^{2+})$ (6)

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.

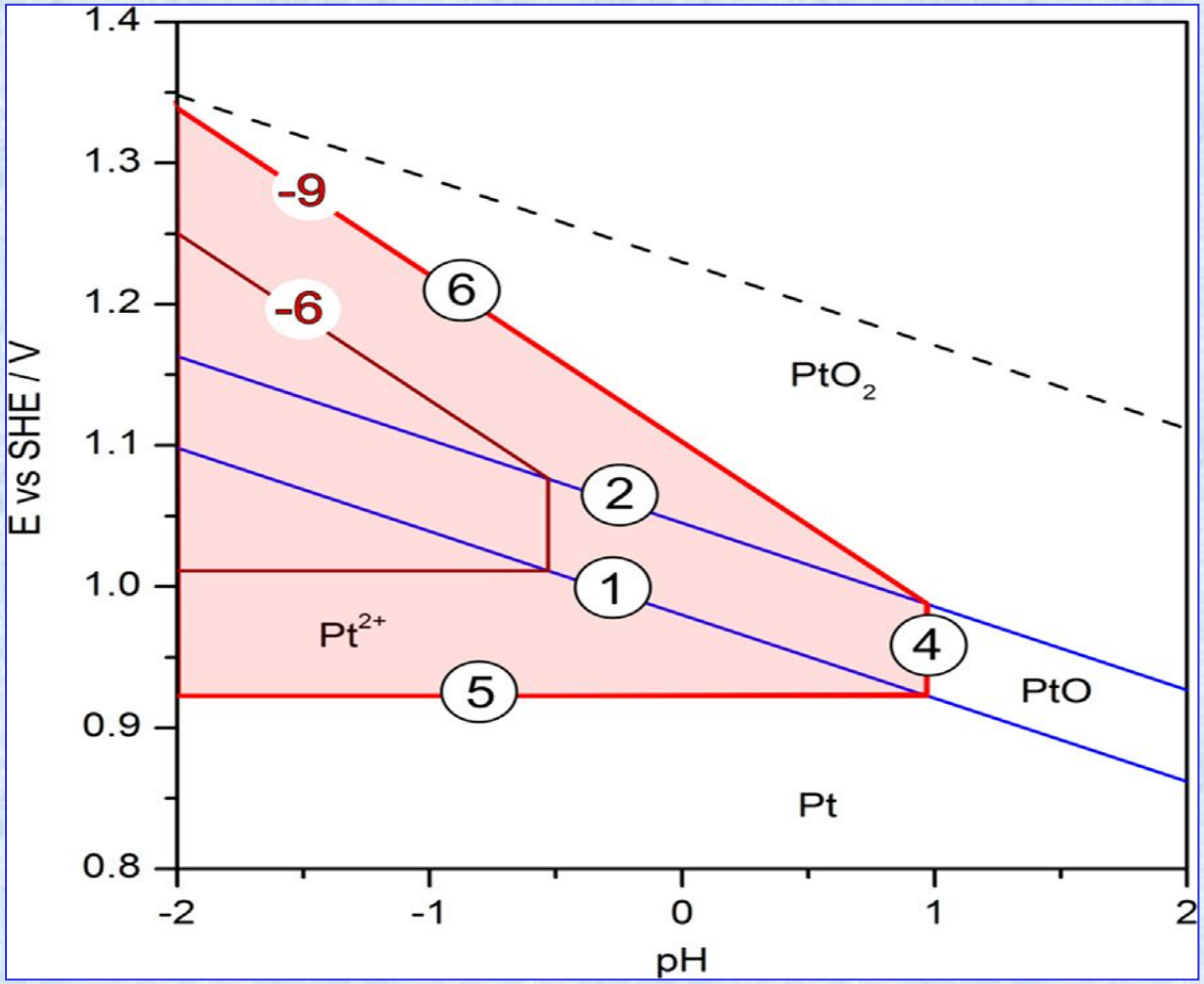
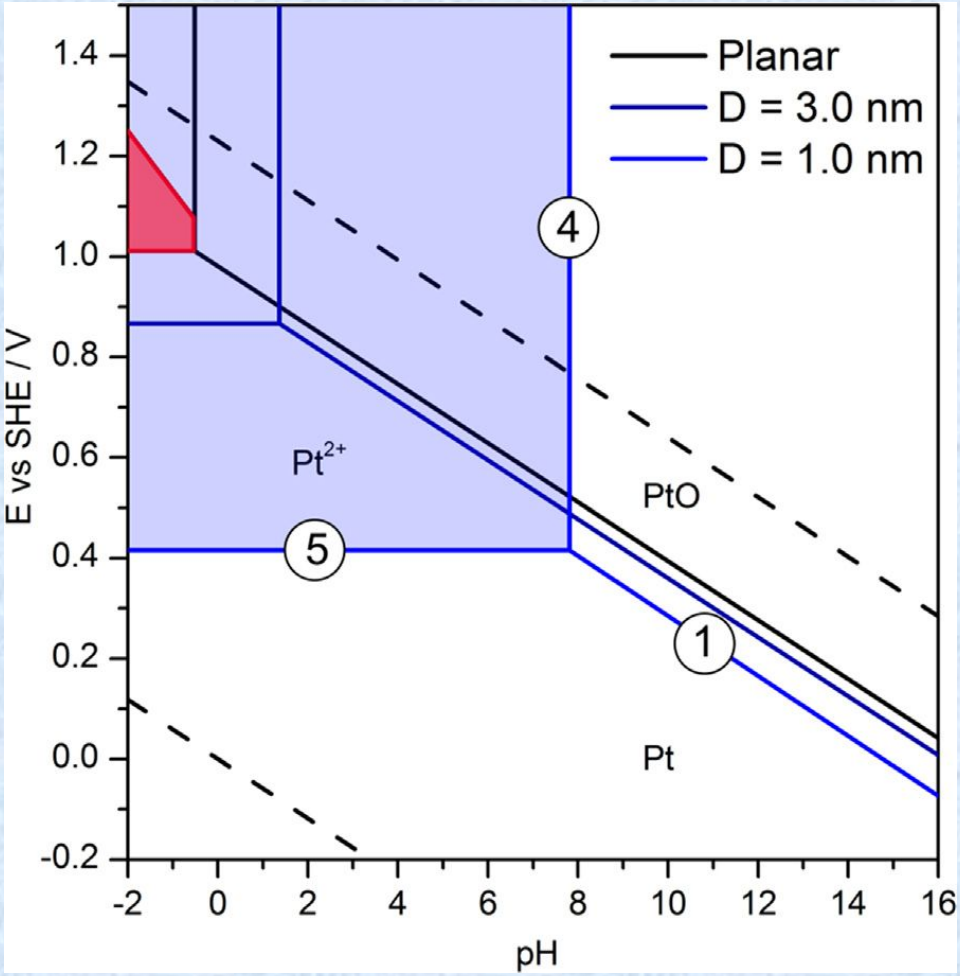


Рис. Диаграмма «потенциал-pH» для платины.

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^{2+} для **массивной Pt, 3** и **1nm** НЧ Pt, соответственно.

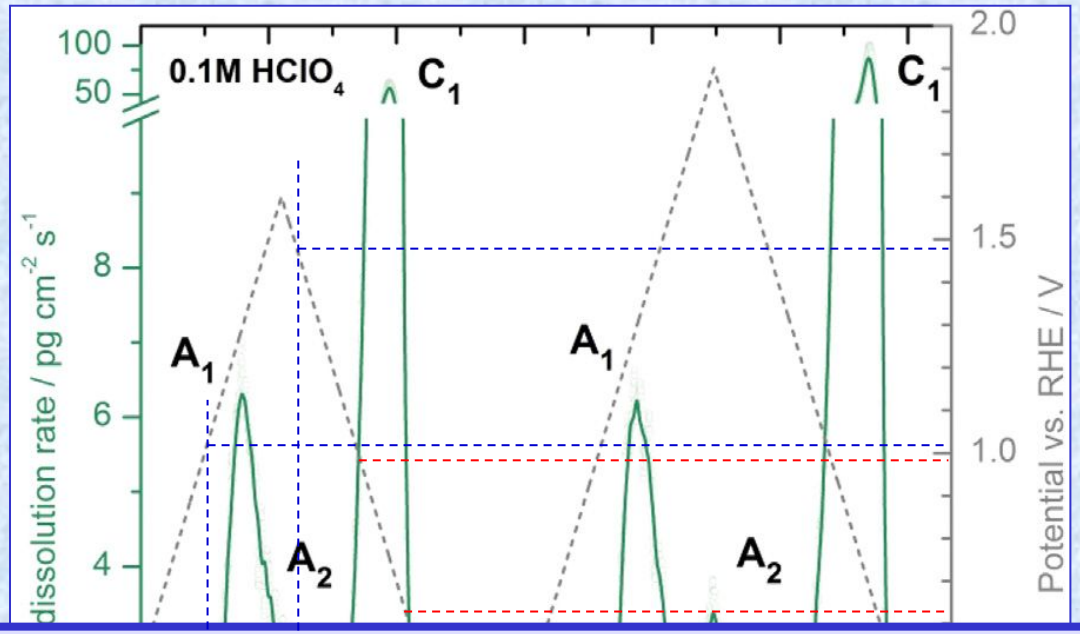
Изменение равновесного потенциала:

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

где γ – *поверхн. натяжение,* ϑ_M – *мольный объем,* r – *радиус сферической НЧ.*

Рис. Диаграмма «потенциал-pH» Pt/Pt^{2+} ($[Pt^{2+}] = 10^{-6}$ mol dm^{-3}) для частиц Pt разных размеров.

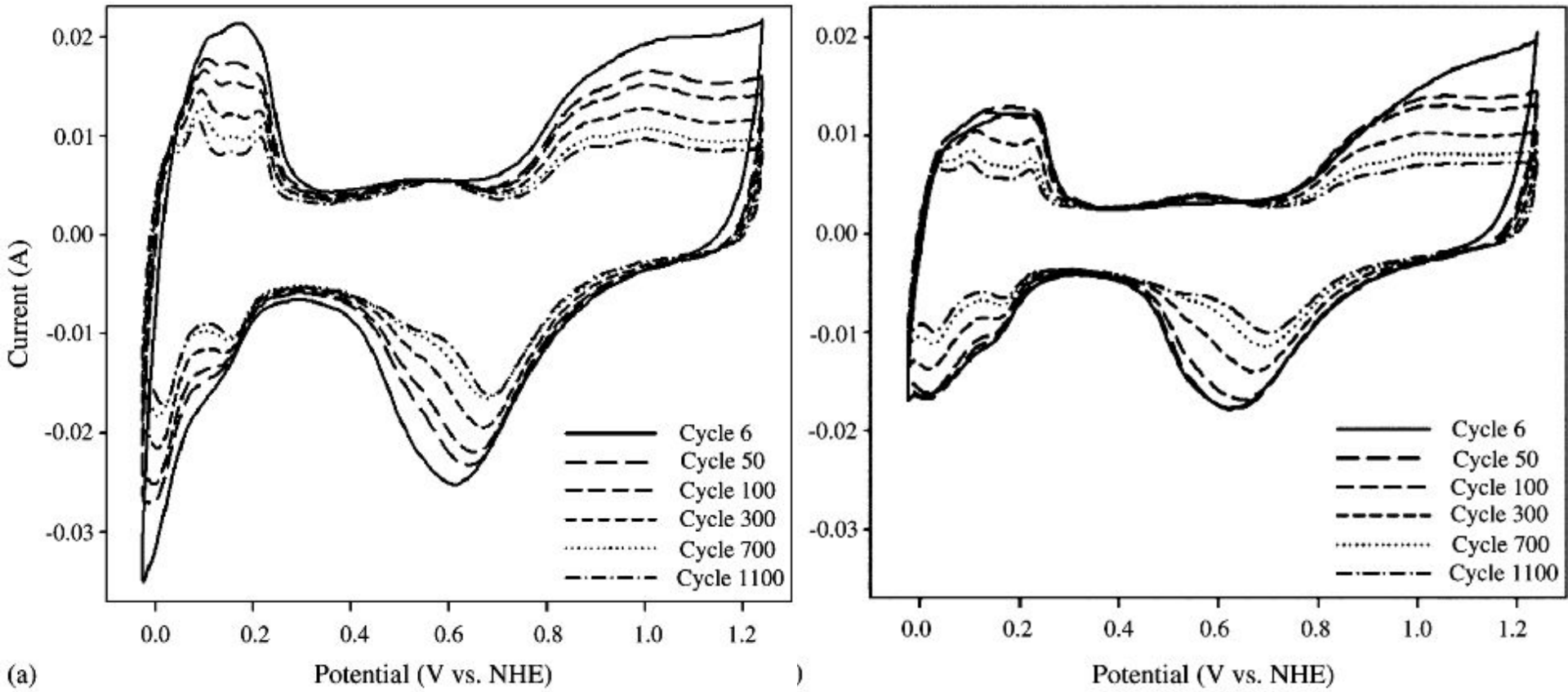
S. Cherevko et al.



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.

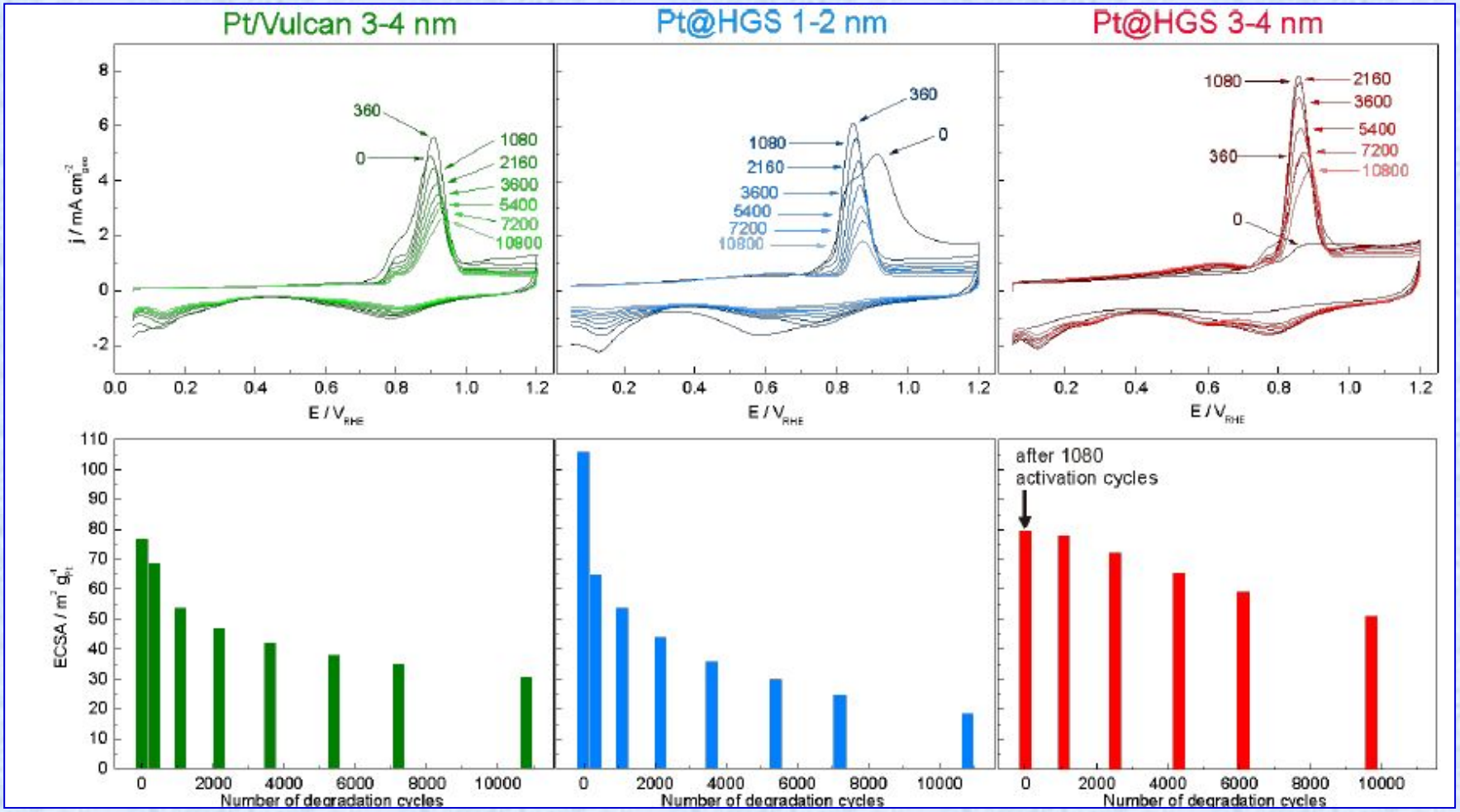
Растворение платины в 0.1M$HClO_4$. Пунктирная линия – изменение потенциала во времени в процессе эксперимента, сплошная зеленая линия – скорость растворения Pt. Скорость развертки потенциала: 2мВ $с^{-1}$.

S. Cherevko et al.



Вольтамперограммы после последовательного циклирования Pt (a) и Pt_1Co_1 сплава (b) в 0.3M H_2SO_4. Продувка N_2 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 В·с$^{-1}$ (без вращения, ~ 25ºC, Ar, 0.1 M $HClO_4$.

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

Зависимость ЭХАП от числа циклов (внизу).

Josef C. Meier и др.

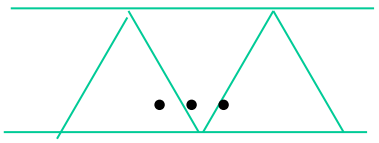
Измерение ЭХАП и стабильности

Стандартизация

200 mV/s

1.2 V

-0.03 V



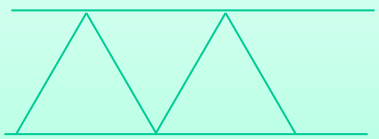
100 циклов

ЦВА для расчета ЭХАП

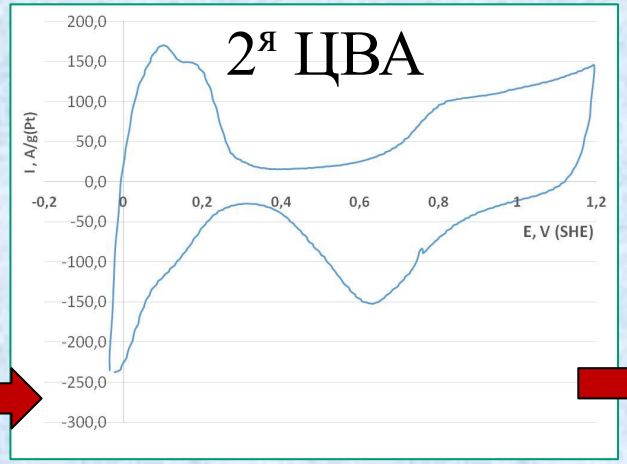
20 mV/s

1.2 V

-0.03 V



2 цикла, **Ar**, комн. t °C

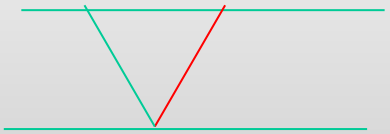


Активность в РВК

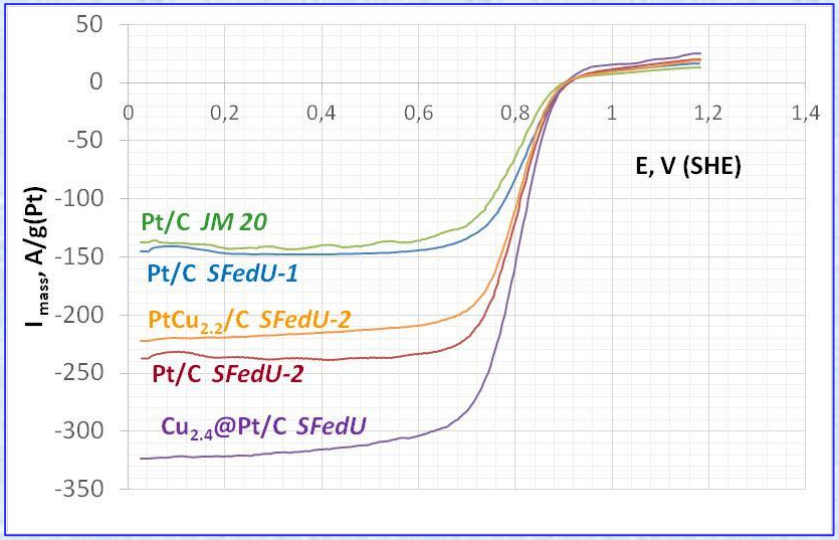
20 mV/s

1,2 V

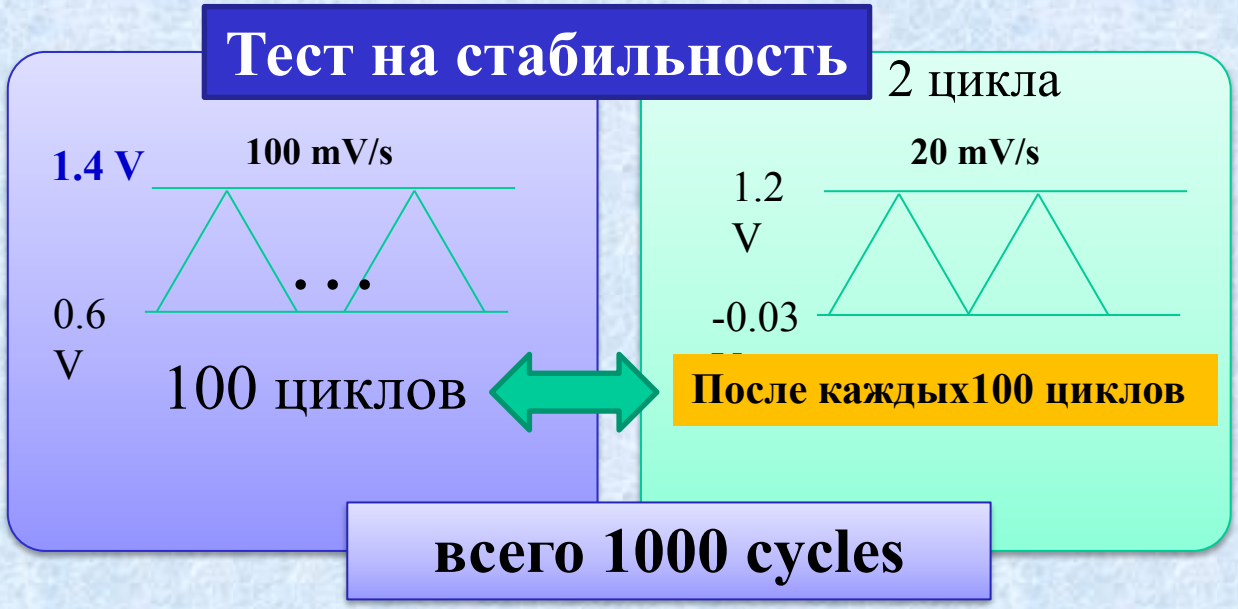
-0.03 V



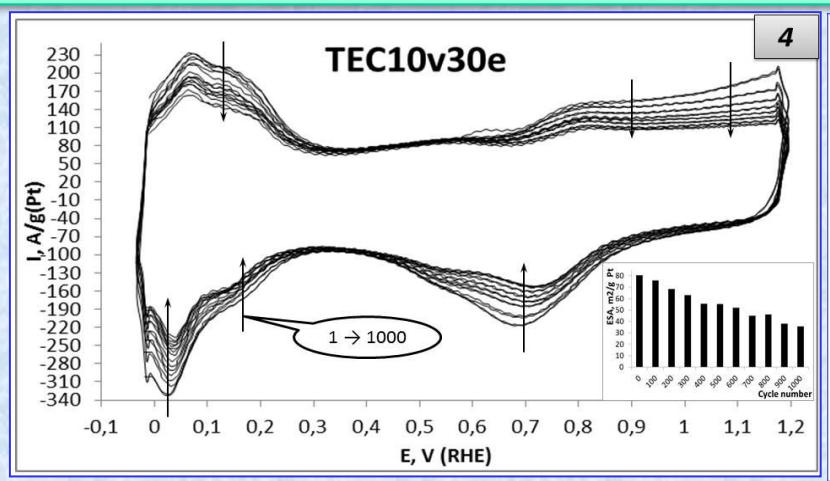
ВДЭ, O_2, 400, 600, 1000, 1400, 1800, 2400 об/мин

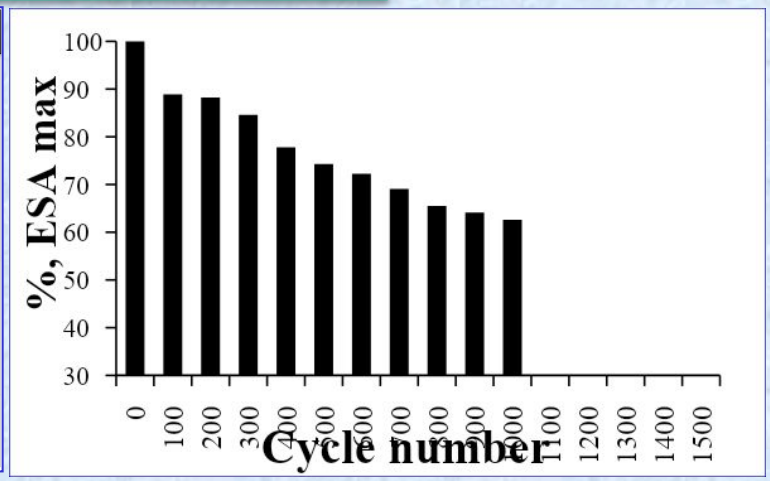


Протокол ускоренного испытания на стабиль-ность кампа-нии Ниссан.

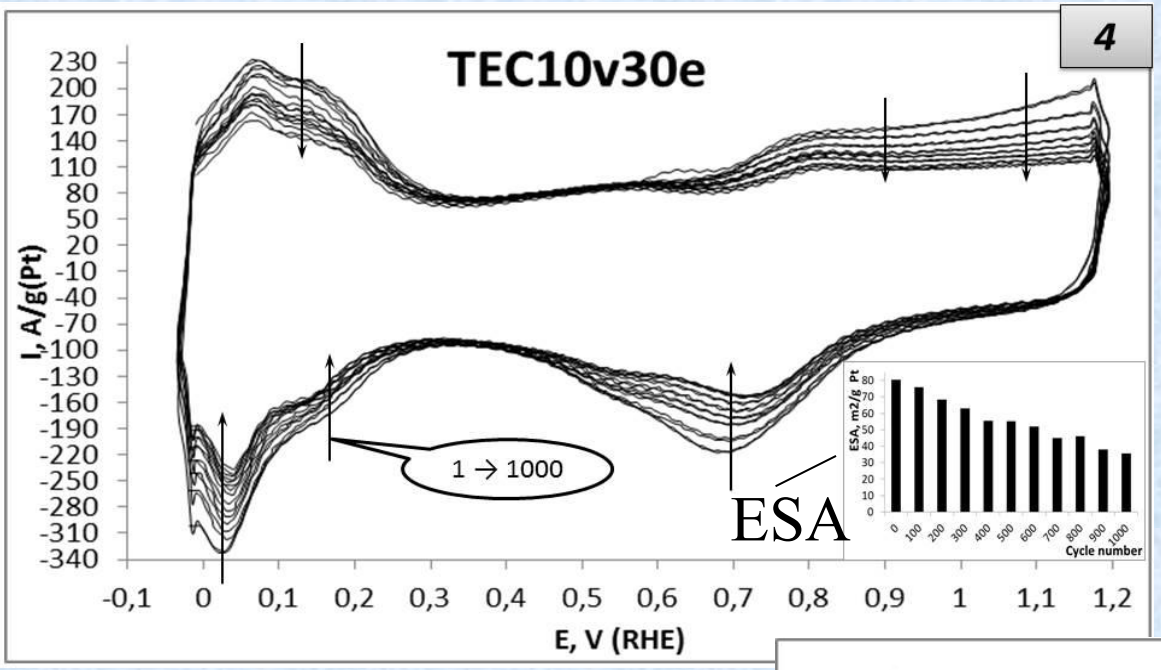


Измерение ЭХАП через каждые100 cycles:





Изменение ЦВА в процессе циклирования



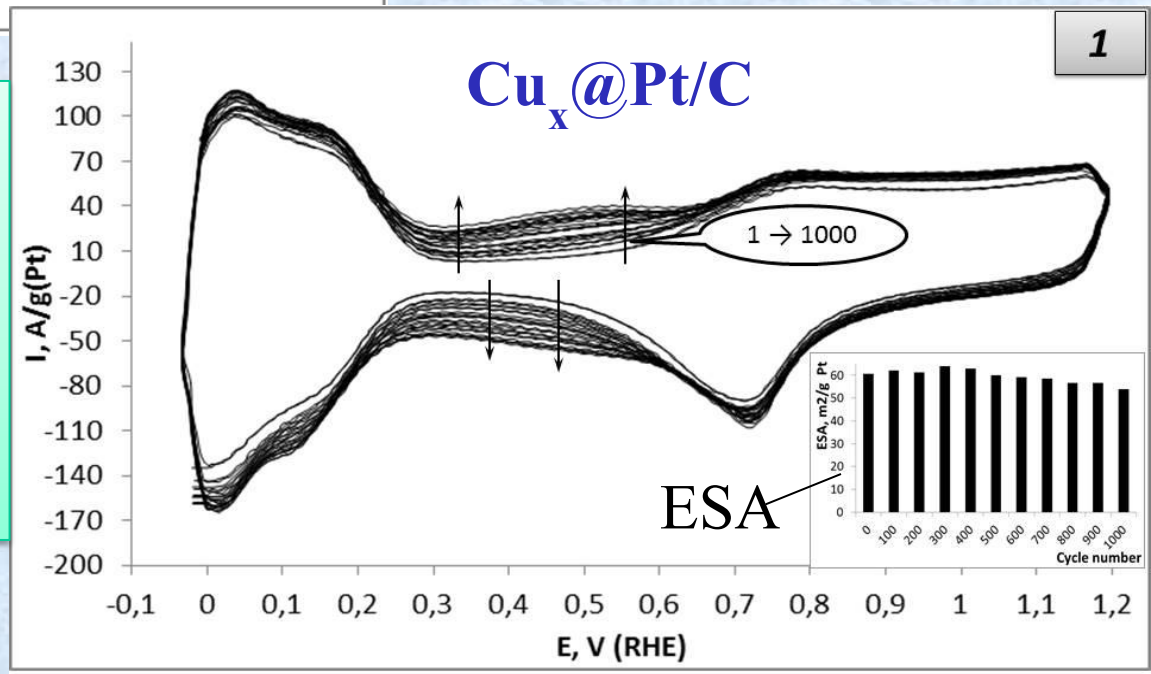
ЦВА после каждых 100 циклов для Cu_x@Pt/C (1) и TEC10v30e Pt/C (4)

1000 циклов 0.6 – 1.4 В

Уменьшение ЭХАП:

Pt/C TEC10v30e **- от 80 до 35 $м^2г^{-1}_{Pt}$ (Δ=56%);**

Cu@Pt/C-от **65 до 56 $м^2г^{-1}_{Pt}$ (Δ=15%).**



Как сравнивать собственные экспериментальные результаты с литературными данными?

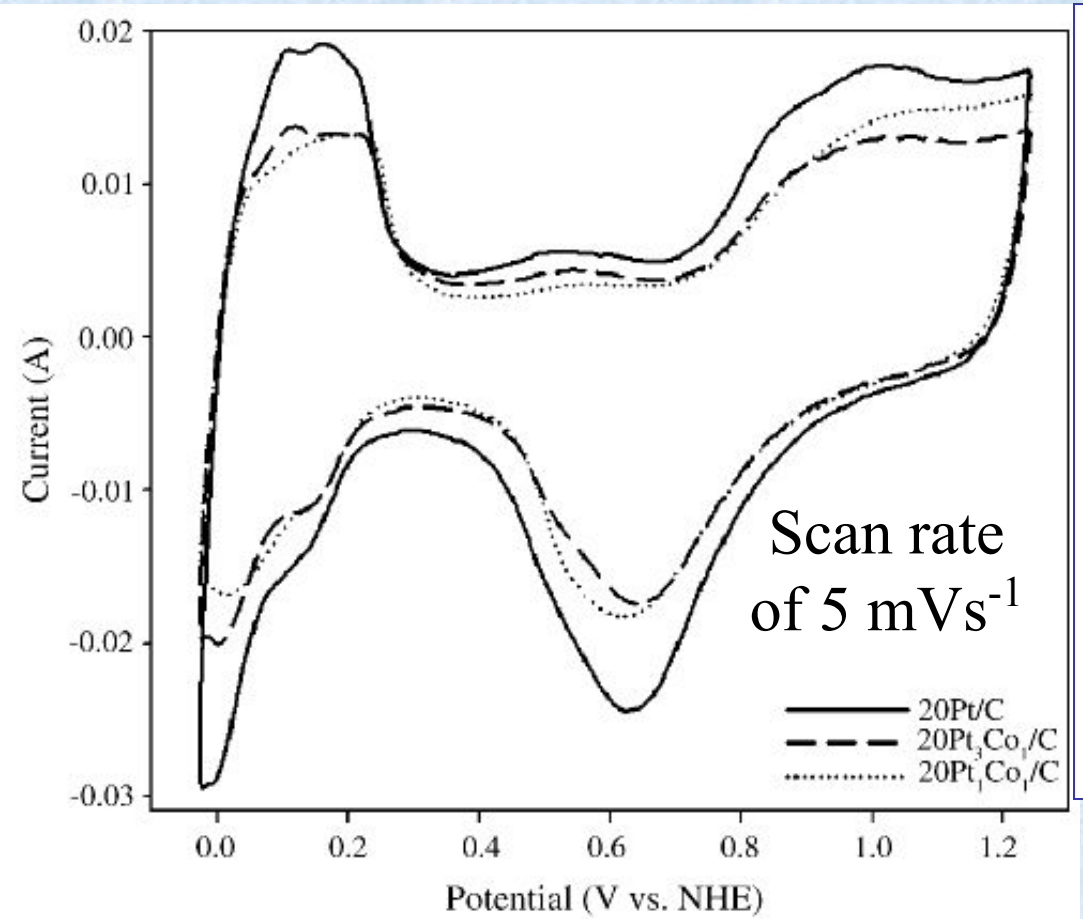


Fig.1. Voltammograms for Pt and Pt-alloys in 0.3M H_2SO_4 purged with N_2 at room temperature at a sweep rate of 5mVs-1. The catalyst layer consists of a total metal loading of 28 μg and 5 μL of a mixture of Nafion solution (5wt.% from Aldrich) and isopropyl alcohol (1:20).

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