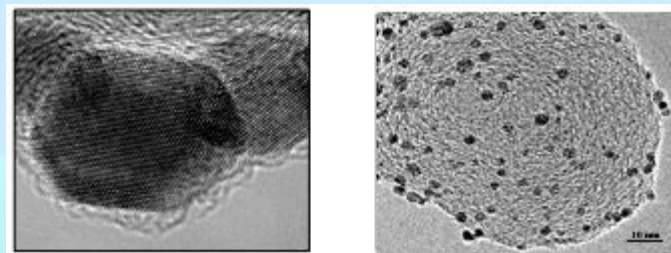
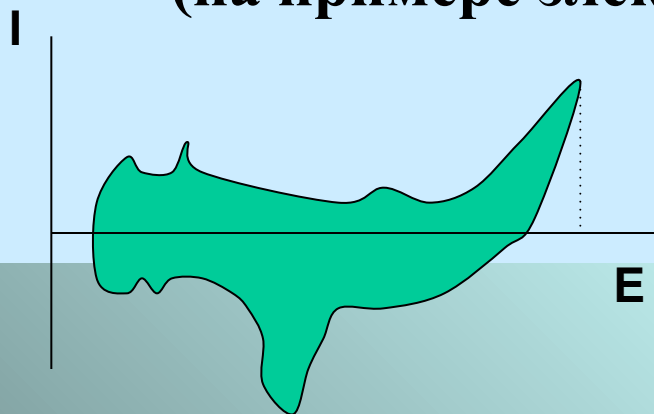


**Методы исследования наноструктурных
композиционных электродов
(на примере электрокатализаторов для ТЭ)**



- **Общее представление о методах исследования состава, структуры и активности платиноуглеродных нанокатализаторов**

Модели металлических нанокатализаторов*

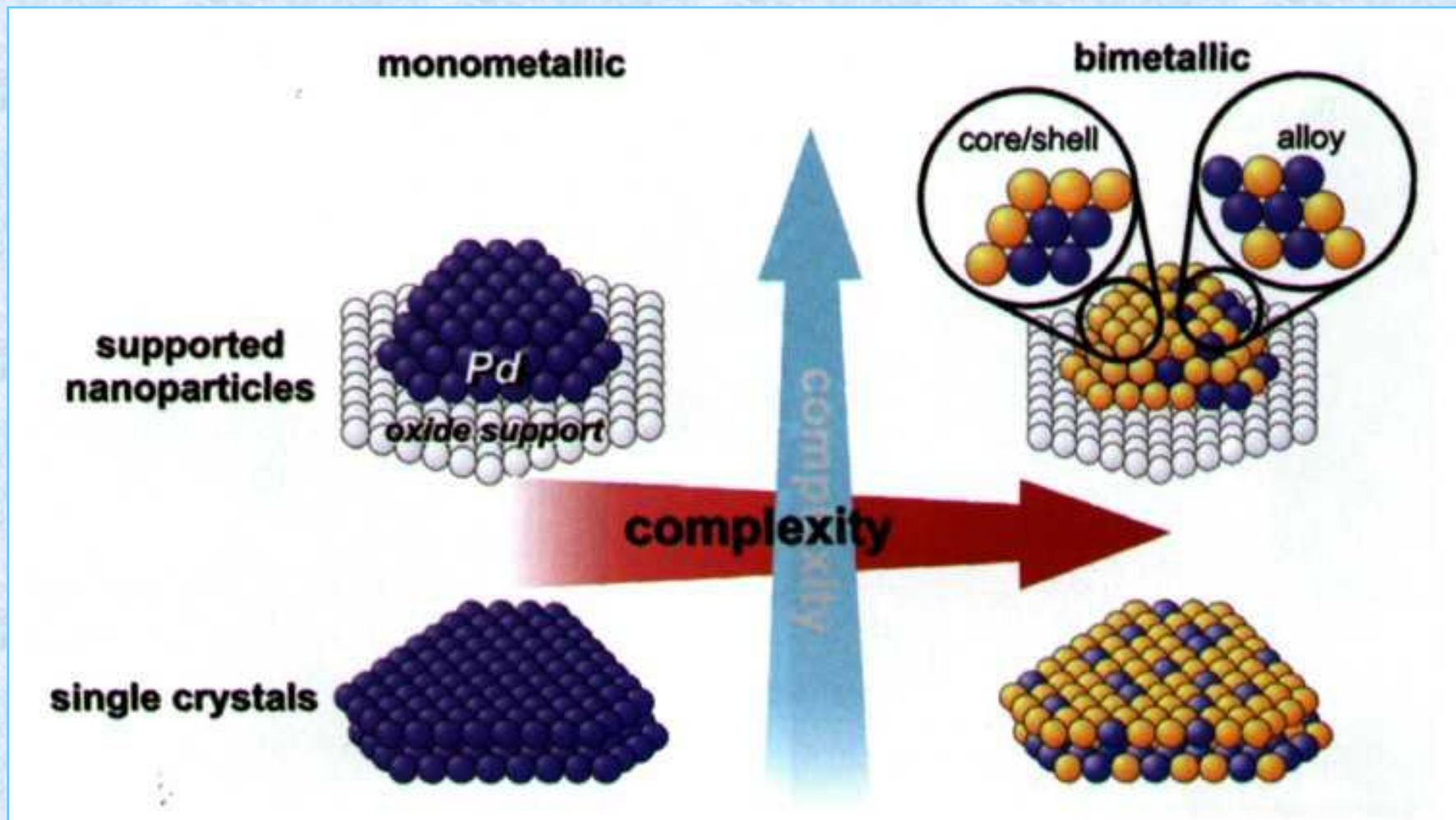
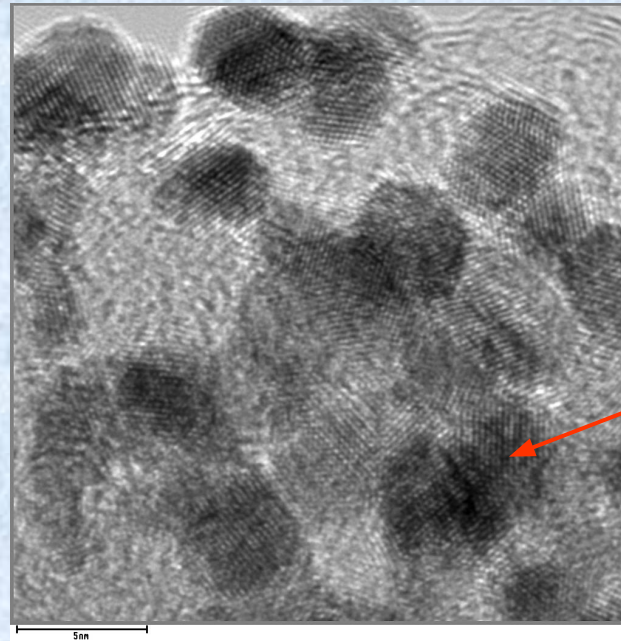
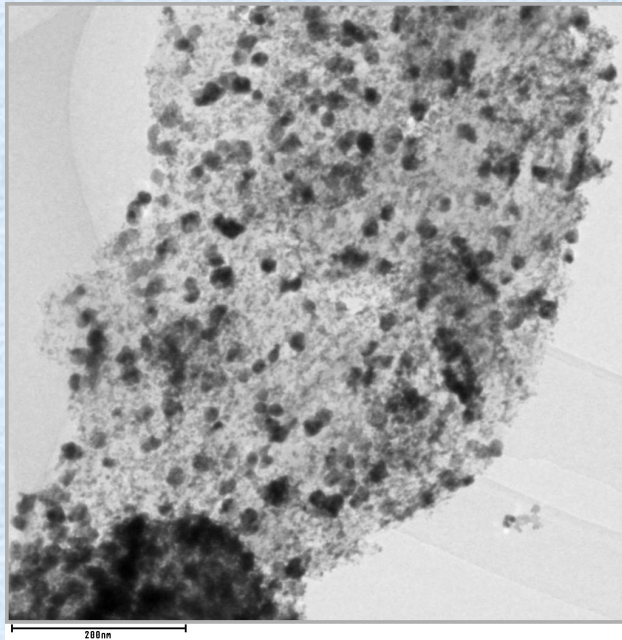


Рис. Схематическое изображение часто используемых моделей металлических и биметаллических катализаторов

*Gunter Rupprechter and Christian Weilach, *Mind the gap! Spectroscopy of catalytically active phases* // *Nanotoday*, 2007, Vol.2, No 4, p. 20-29.

Pt/C нанокатализатор



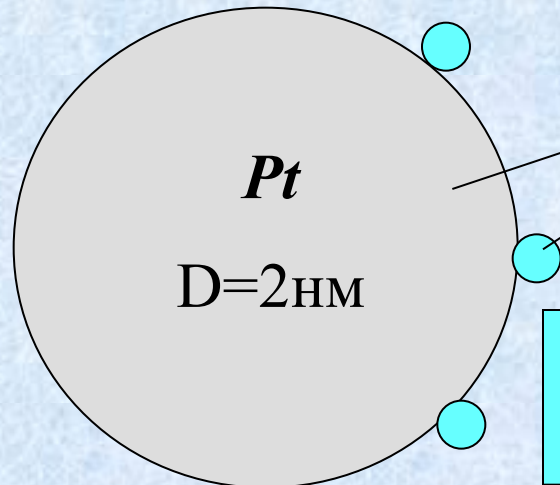
Электронно-микроскопические фотографии (ПЭМ) платинированного углерода

Pt

Графитизированный углерод
 $S \sim 80 - 1800 \text{ м}^2/\text{г}$

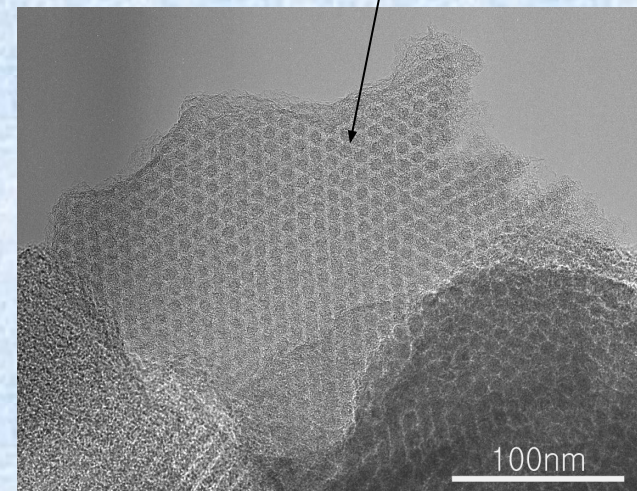
200 nm

5 nm



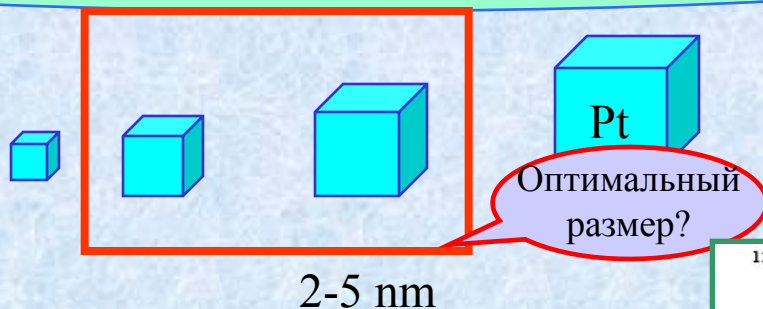
Соотношение размеров наночастицы *Pt* и молекулы O_2

O_2
 $\sim 0,12 \text{ нм}$



На стадии синтеза Pt/C и приготовления каталитического слоя необходимо:

-получить наночастицы оптимального размера и



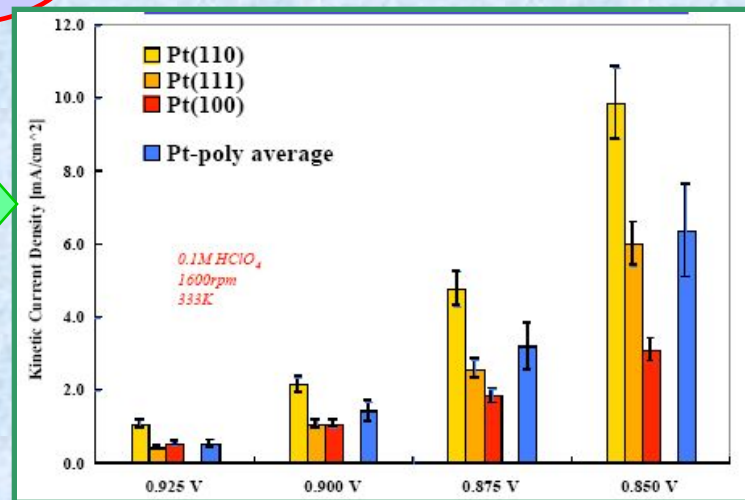
- оптимальной кристаллической структуры (желательно {110});

- сохранить активность (поверхность) Pt при нанесении Pt/C на полимерную мембрану;

- упорядочить распределение наночастиц по поверхности С-подложки;

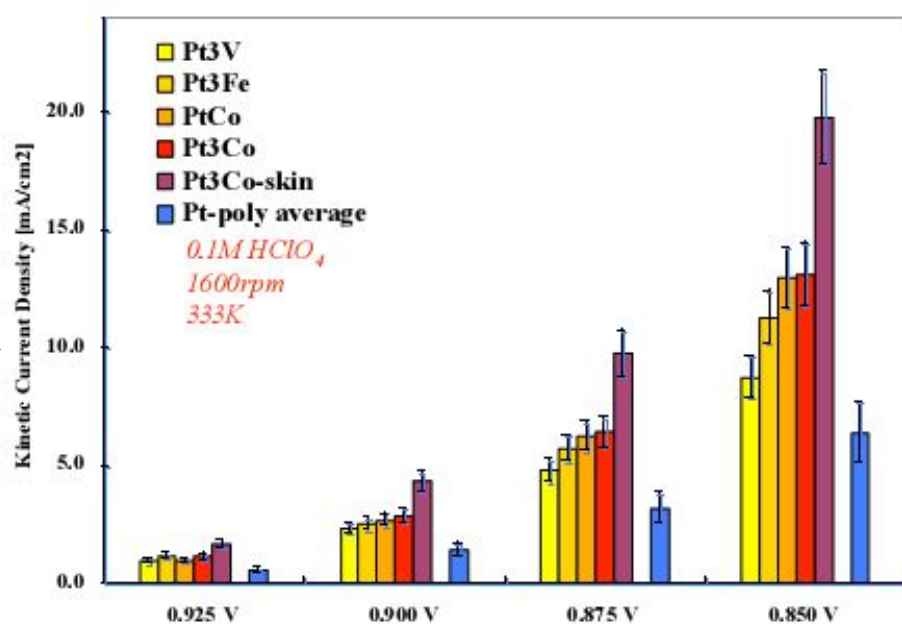
- повысить устойчивость катализатора к ядам;

- затруднить агломерацию частиц Pt в ходе работы катализатора; повысить коррозионную стойкость углерода (особенно в местах прикрепления Pt)



Сплавы Pt – могут быть лучшим катализатором, чем чистая Pt

Хорошие результаты получены для различных по структуре и составу сплавов платины с Ru, Cr, Ni, Co, Fe, V, Re и др. (кислородный электрод)



Возможные причины повышения удельной активности Pt-Me/C

Уменьшение межатомного расстояния Pt-Pt

Меньшее расстояние предпочтительнее для диссоциативной адсорбции O₂

Выщелачивание второго Me

Увеличение активности поверхности Pt

Снижение скорости коррозии

Усиление избирательной ориентации граней

Влияние размера частиц

Замедление формирования поверхн. оксидов

Электронный эффект (изменение энергии d-орбиталей)

Характеристики наноматериалов и методы их исследования

Тестируемые характеристики	Метод анализа	Явления или процессы, лежащие в основе данного метода
1. Элементный состав	<p>Атомная спектроскопия</p> <p>Масс-спектрометрический анализ</p>	<p>Регистрация переходов валентных или внутренних электронов из одного состояния в другое, анализ полученных спектров</p> <p>Испарение и ионизация исследуемого образца, создание ионного сгустка и его детектирование с помощью масс-спектрометра</p>
2. Атомно-кристаллическая структура	<p>1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ (дифракция рентгеновских лучей)</p> <p>2. Нейтронография (дифракция нейтронов)</p> <p>3. Электронография (дифракция электронов)</p>	<p>Дифракция рентгеновского излучения на кристаллической решетке образца анализ полученного рентгеновского дифракционного профиля (определение фазового состава и параметров кристаллической решетки)</p> <p>Дифракция нейтронов на кристаллической решетке образца и анализ полученного дифракционного профиля</p> <p>Дифракция электронов на кристаллической решетке образца и анализ полученных электронограмм</p>

Продолжение таблицы

Тестируемые характеристики	Метод анализа	Явления или процессы, лежащие в основе данного метода
<p>3. Размер и форма первичных частиц, а также структурных элементов (агрегатов и агломератов)</p>	<p>1. Электронная микроскопия <i>а. Просвечивающая электронная микроскопия</i> <i>б. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия</i></p> <p><i>в. Сканирующая зондовая микроскопия</i> - Сканирующая туннельная микроскопия - Атомно-силовая микроскопия</p> <p>2. Светорассеяние (метод статического рассеяния света)</p> <p>3. Фотонная корреляционная спектроскопия (метод динамического рассеяния света)</p> <p>4. Малоугловое рассеяние (рентгеновских лучей и нейтронов)</p> <p>5. Дифракционные методы (рентгено-, электроно-, нейтронография)</p> <p>6. Седиментация</p> <p>7. Адсорбционный метод (БЭТ)</p>	<p>Анализ образца с помощью пучка ускоренных электронов <i>Просвечивание образца пучком электронов с определением размера и внутренней структуры частиц</i></p> <p>Сканирование поверхности образца пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных электронов и получением объемного изображения <i>Анализ с помощью зонда рельефа поверхности образца</i> Анализ рельефа токопроводящих поверхностей путем фиксирования величины туннельного тока, возникающего между острием зонда и поверхностью образца <i>Анализ рельефа и механических свойств поверхностей путем фиксирования величины ван-дер-ваальсовых сил, возникающих между острием зонда и поверхностью образца</i></p> <p>Определение размера частиц по интенсивности рассеянного света <i>Определение размера частиц по коэффициенту диффузии, определяемому путем анализа интенсивности и частотных характеристик рассеянного света</i></p> <p>Оценка размера частиц по угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния (в области малых углов) <i>Дифракция излучения на кристаллической решетке образца с получением дифрактограммы и оценка размеров кристаллов по величине уширения дифракционных максимумов</i></p> <p>Определение размера частиц по скорости их оседания Определение удельной поверхности (размера частиц) образца путем измерения величины низкотемпературной адсорбции инертных газов (N₂)</p>

Таблица. Результаты определения размера частиц Fe, полученные различными методами

Метод анализа	Размер частиц, нм	Примечание
Сканирующая электронная микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия	50-80; 300-1000	Бимодальное распределение. Первичные частицы и их агломераты дендритной формы.
Рентгенография	20	
Малоугловое рассеяние нейтронов; нейтронография	24; 64	Бимодальное распределение; распределение Гаусса
Низкотемпературная адсорбция (БЭТ)	60	Изотерма II типа
Статическое светорассеяние	500-8000	Бимодальное распределение
Динамическое светорассеяние	70	Распределение Гаусса

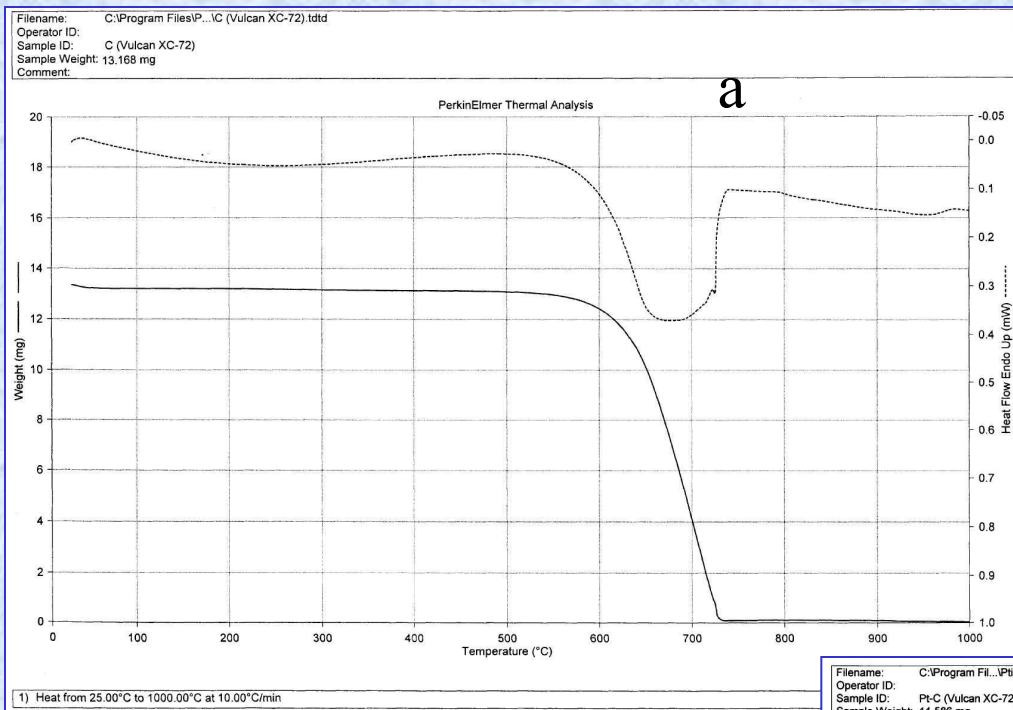
О возможностях некоторых методов исследования наноструктурных электрокатализаторов

1. Определение состава Pt/C и Pt-Me/C материалов

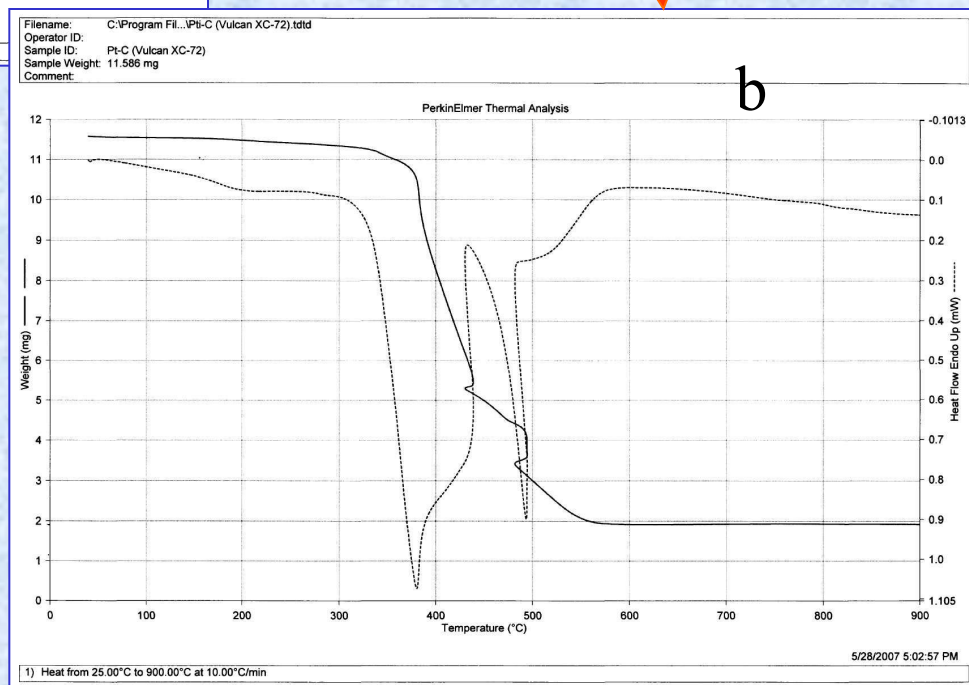
а) Термогравиметрическое **определение загрузки платины** (сплава): сжигание навески с последующим определением массы несгоревшего остатка (Pt). Для Pt/C загрузка платины в катализаторе (массовая доля, Pt loading):

$$\omega(\text{Pt}) = \frac{m(\text{остатка Pt})}{m(\text{исходного образца})} \times 100\%$$
 ,
для Pt-Me/C аналогично рассчитывается $\omega(\text{Pt-Me})$ ¹.

¹*Предполагается, что при температуре сгорания углерода (700 - 800 °C) окисления металла не происходит.*



Термограммы окисления
 углеродного материала
 Vulkan- XC72 (a) и
 Pt/C электрокатализатора
 ($\omega(Pt) = 17\%$) на его
 основе (b).



б) Определение **состава сплава Pt-Me²**

- определение в растворах (фотоколориметрия, атомный адсорбционный анализ, электрохимические методы анализа);
- рентгенофлуоресцентный анализ растворов и порошковых материалов.

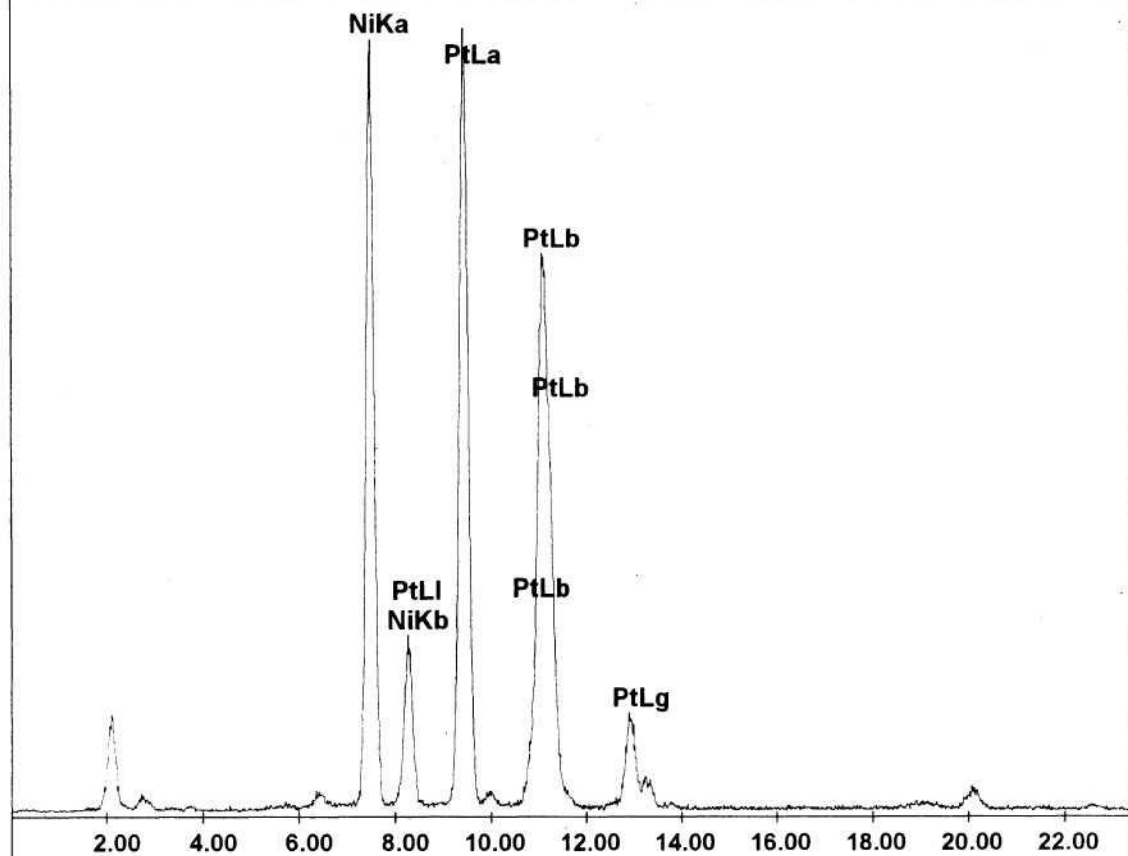
² *В случае, если сплав неоднороден или часть Me содержится в материале в виде оксида, определить состав электрокатализатора весьма сложно.*

C:\EUGENE\CHEM\GA36.SPC

Label:

kV:35.0 uA:150 Det Type Res:178.61 Tc:20

FS : 2414 Lsec : 140



По результатам рентгеноспектрального флуоресцентного анализа состав сплава определяется по соотношению высот пиков, соответствующих *Pt* и *Me*.

Задание:

В ходе синтеза экспериментатор пытался получить $Pt_{50}Ni_{50}/C$ электрокатализатор. По данным РФЛА массовые доли металлов в сплаве 76,4% Pt и 23,6% Ni.

Соответствует ли состав образовавшегося сплава теоретически ожидаемому?

Молярные массы металлов: $M(Pt)=195,08$ и $M(Ni)=58,69$ г/моль.

2. Определение фазового состава, размера частиц и параметров решетки платиноуглеродных наноразмерных композиций.

В основе рентгенографии – получение и анализ дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта.

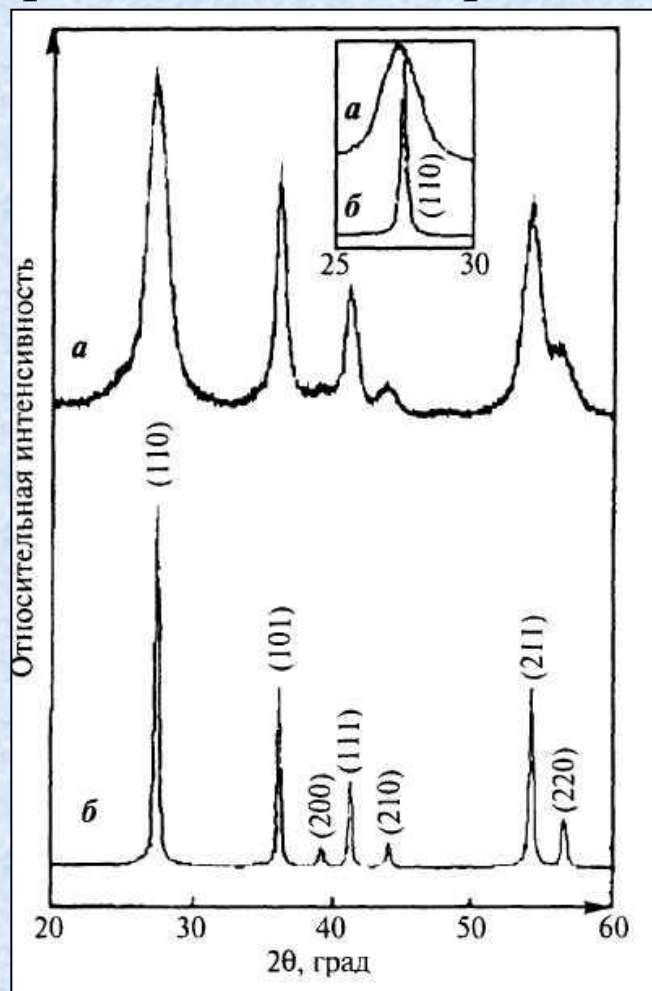


Рис. Дифрактограммы наночастиц рутила, полученных разными способами [Н.А.Шабанова, В.В. Попов, П.Д.Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие.*-М.:ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.]

Существенную информацию несут: положение рефлексов (максимумов) на дифракционной картине; интенсивность рефлексов; степень уширения пиков.

Рентгенографический анализ

1. По положению максимума на дифрактограмме (углу Θ) можно рассчитать значения межплоскостных расстояний d_{HKL} :

$$d_{HKL} = \lambda / (2 \sin \Theta), \text{ где } \lambda - \text{значение длины волны,}$$

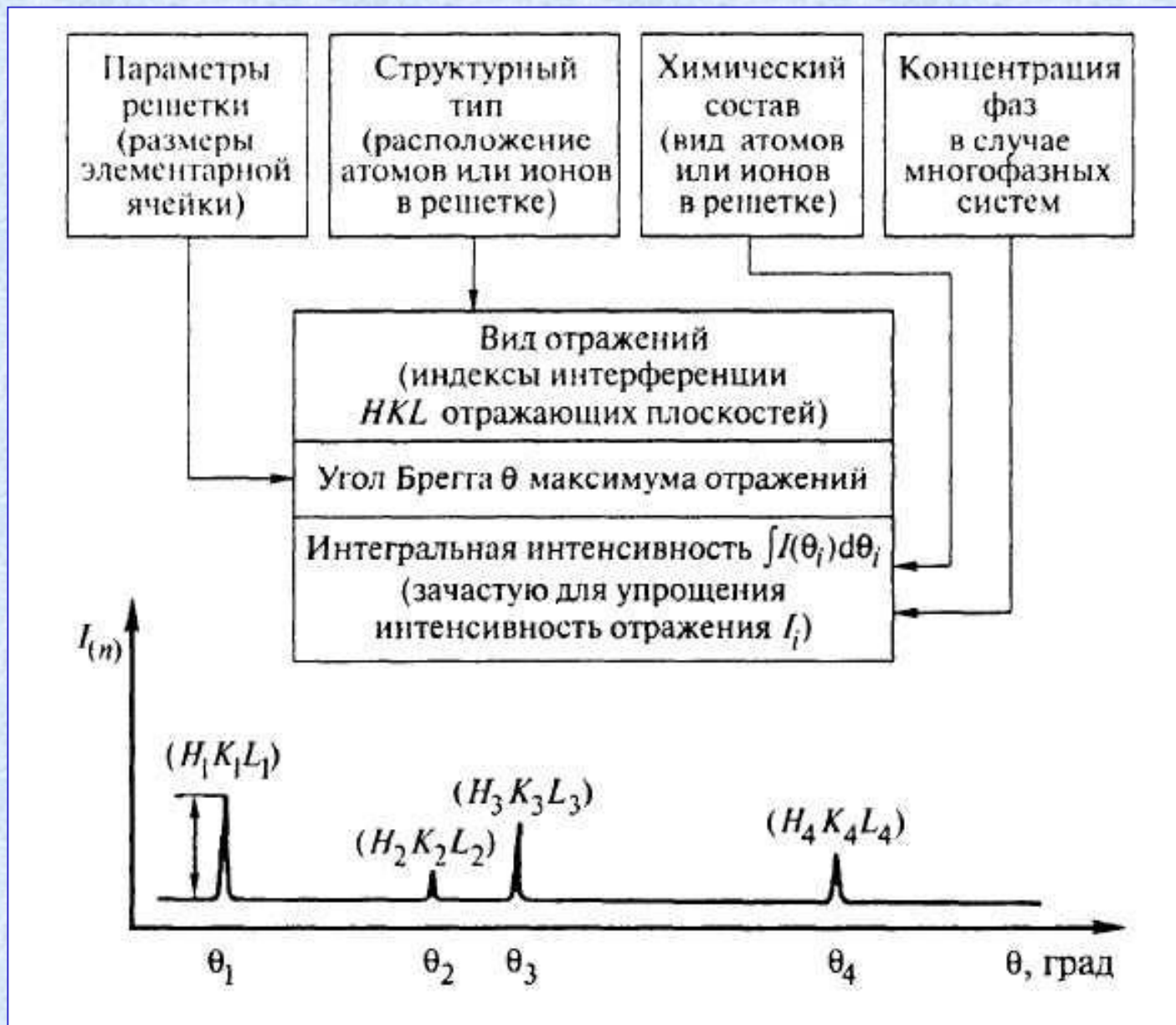
а по значению d_{HKL} определить период решетки (формулы расчета приведены в литературе).

2. Если вещество состоит из наноразмерных кристаллов (менее 100 нм), пики на дифрактограммах уширяются. Для оценки реальной структуры и размера кристаллитов определяют величину Полной Ширины Дифракционного Пика на Половине его Высоты (Full Width at Half Maximum – FWHM) или полуширину пика - β :

$$\beta = \sqrt{FWHM_{\text{экспер}}^2 - FWHM_{\text{эталон}}^2}$$

По величине β в простейшем случае можно **приблизительно** определить средний размер кристаллитов по уравнению Селякова-Шеррера:

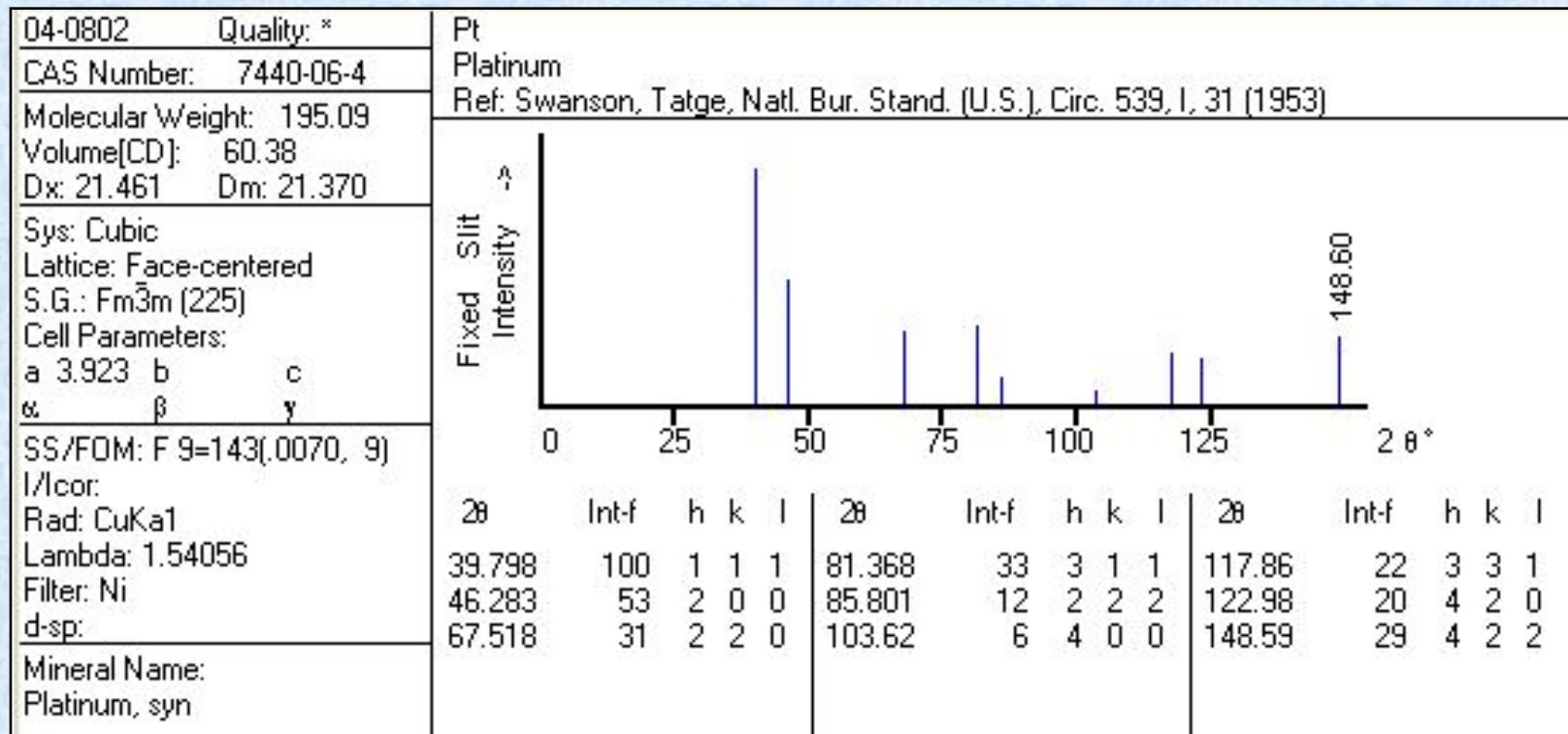
$$D = K\lambda / (\beta \cos \Theta), \text{ где } K = 0,94$$



Взаимосвязь между структурными параметрами и распределением интенсивности $I_{(n)}$ по углам θ .

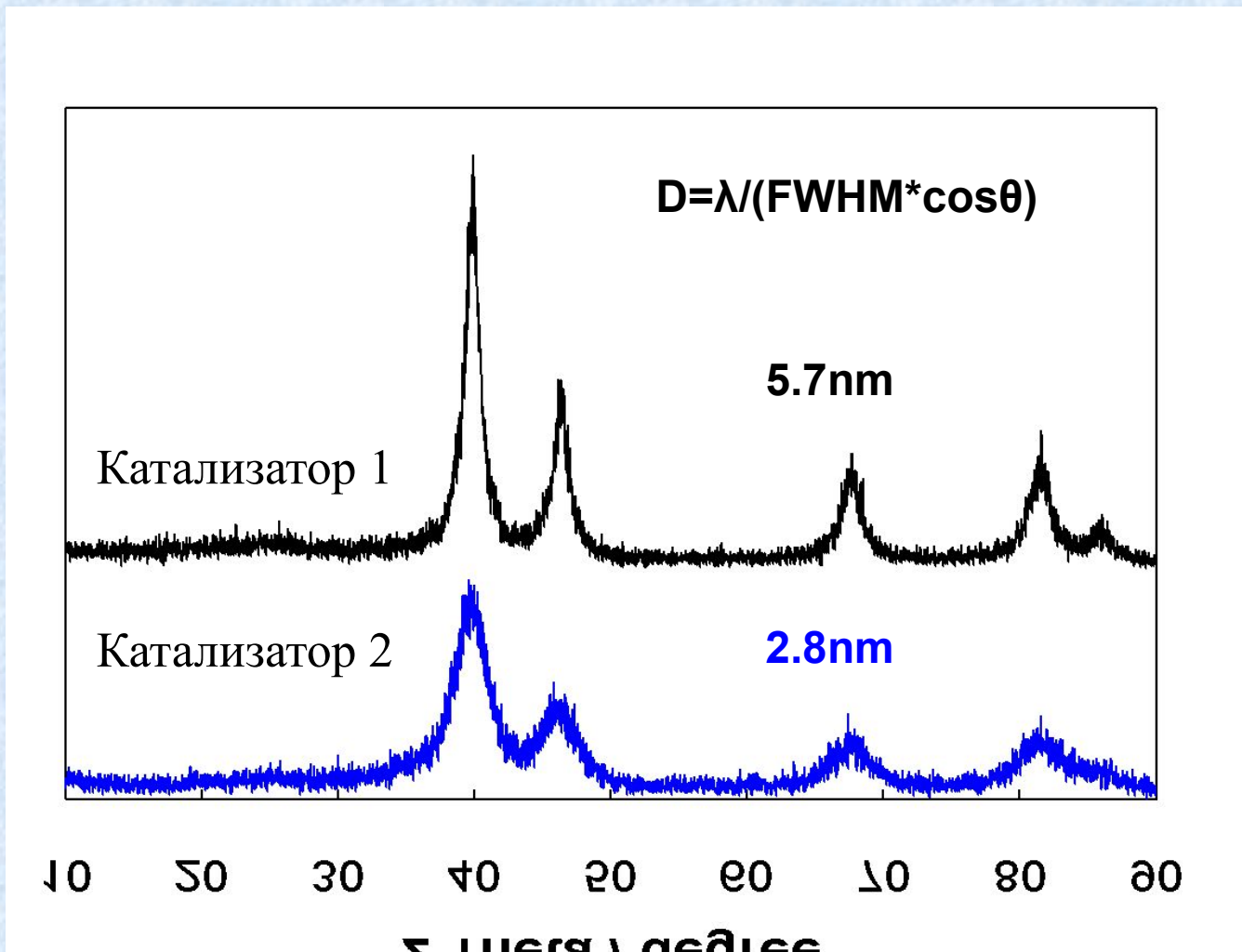
Рентгенофазовый анализ

- каждая фаза дает присущий только ей (не зависящий от присутствия других фаз) набор дифракционных линий;
- интенсивность линий пропорциональна содержанию фазы.

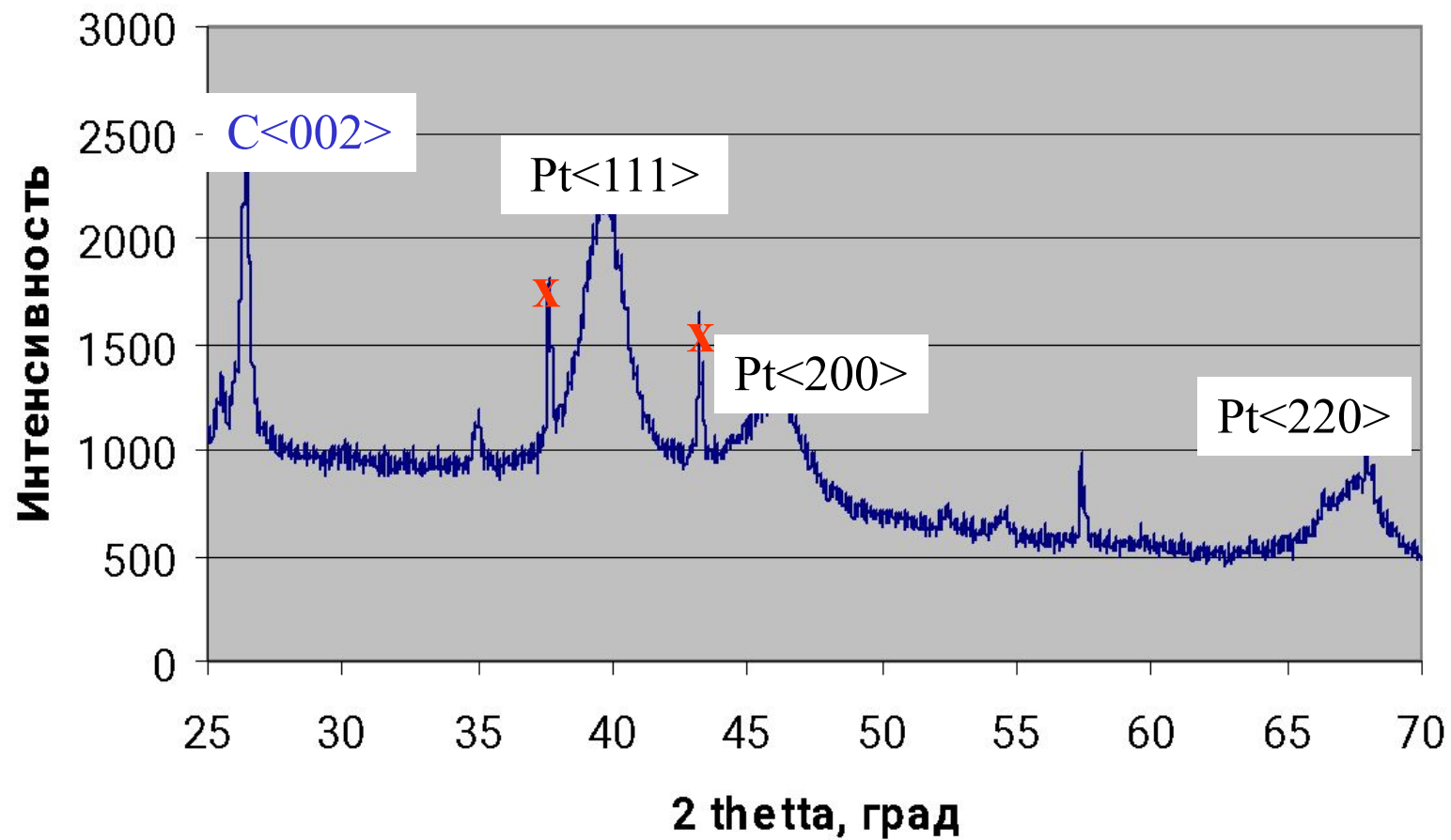


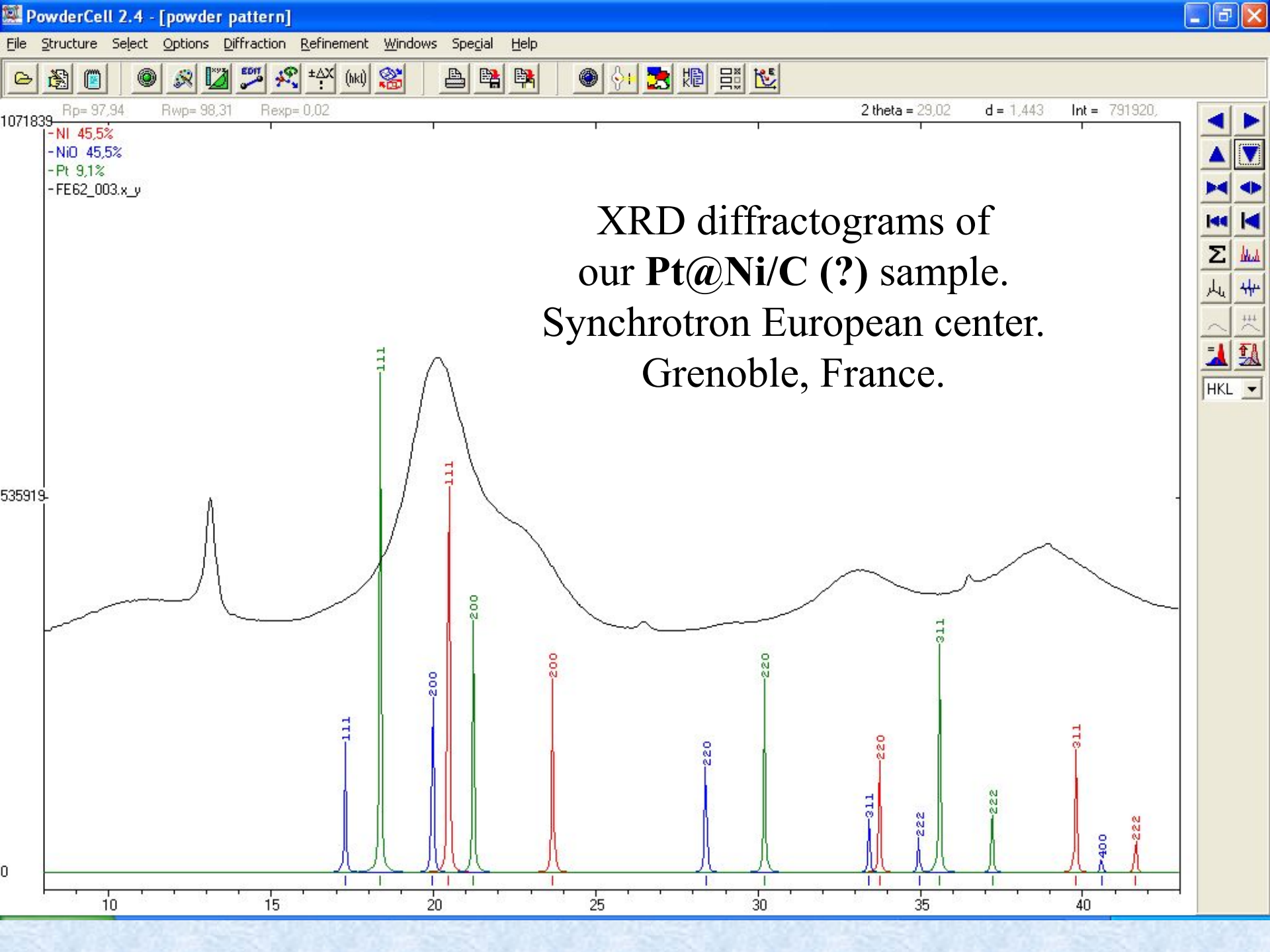
Чувствительность РФА не превышает нескольких процентов
(относительных)

Использование рентгенофазового (-структурного) анализа для определения среднего диаметра наночастиц платины в Pt/C



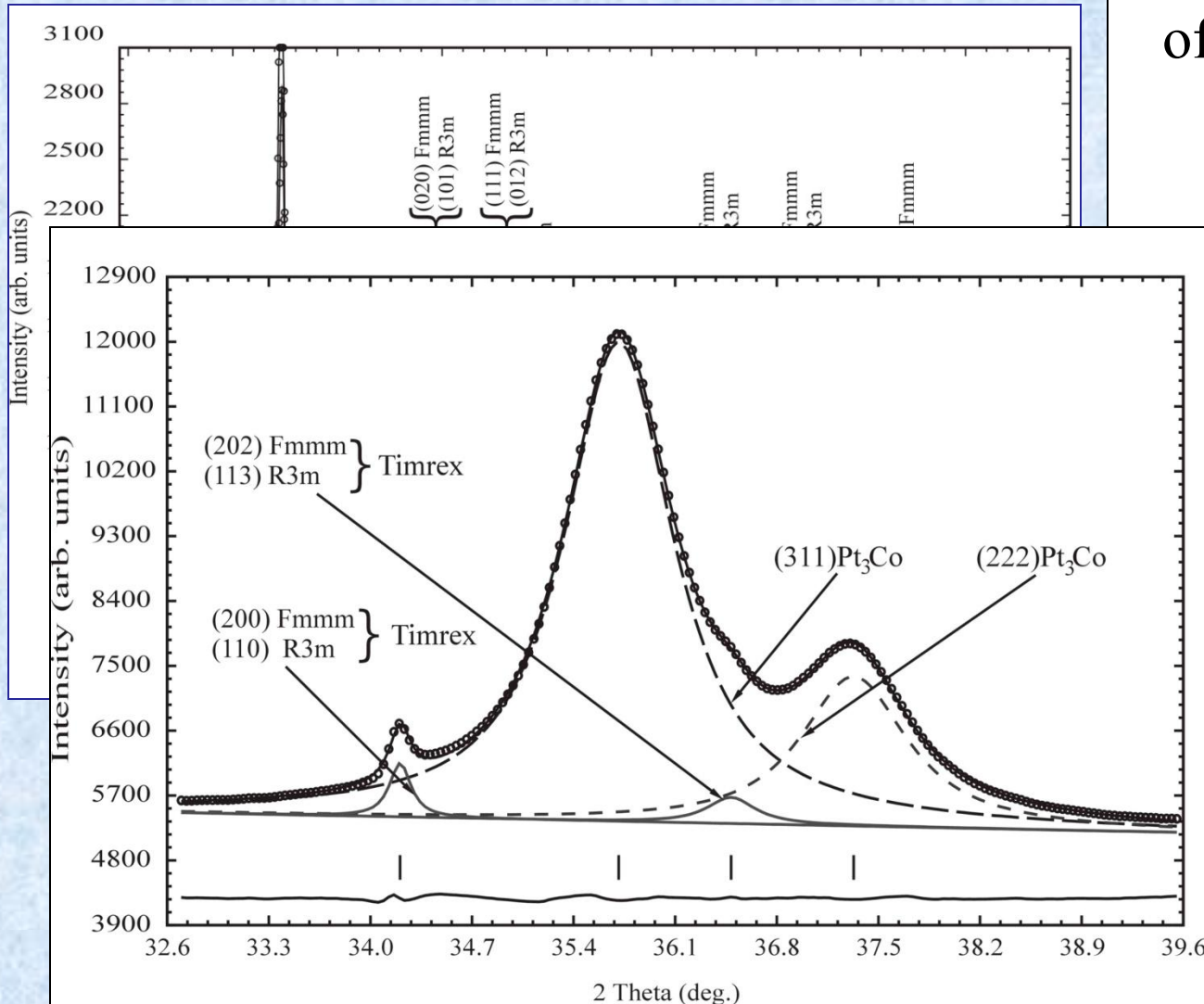
Дифрактограмма Pt/C электрокатализатора





II. Structural analysis

1. X-ray diffractometry



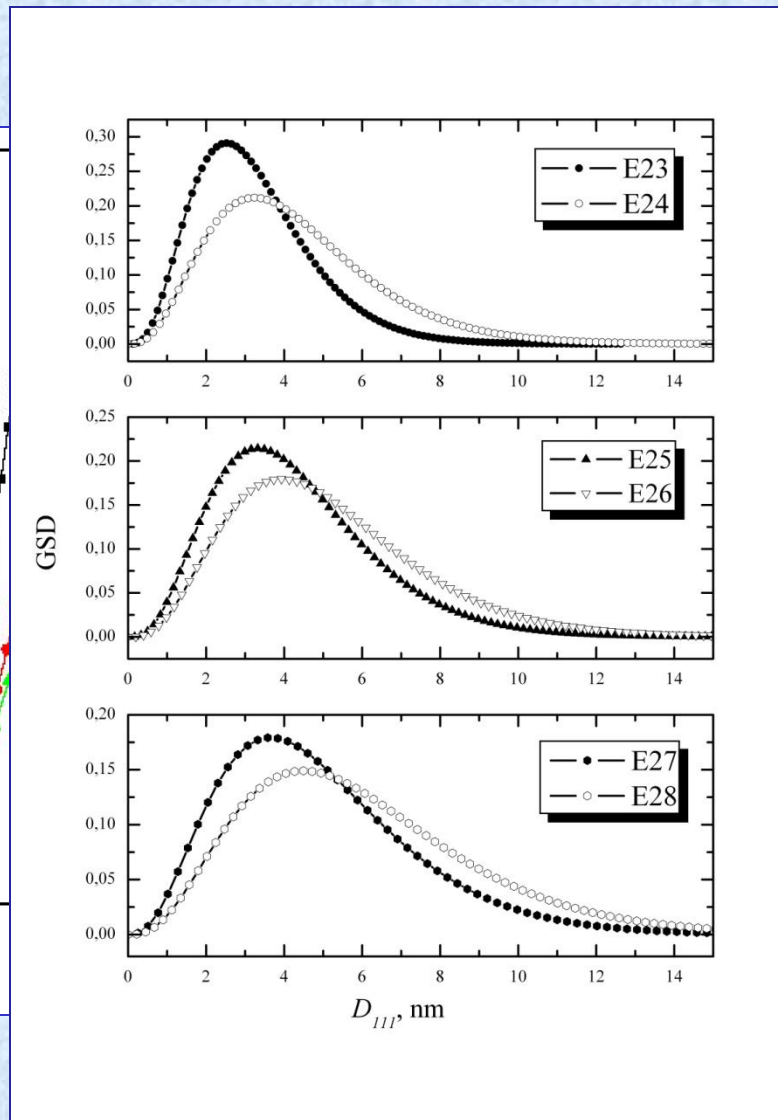
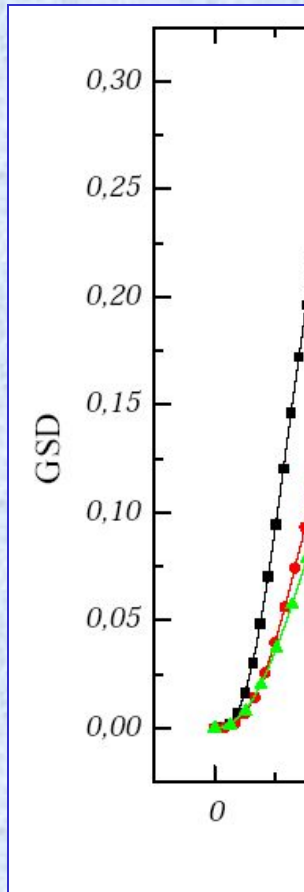
XRD diffractograms
of Pt_3Co /TIMREX
and TIMREX.
Synchrotron
European center.
Grenoble, France.

An
approximation
procedure is
based on the
Winplotr
program
(*FullProf* set).

Table 1. Characteristics of synthesized Pt₃Co/C materials

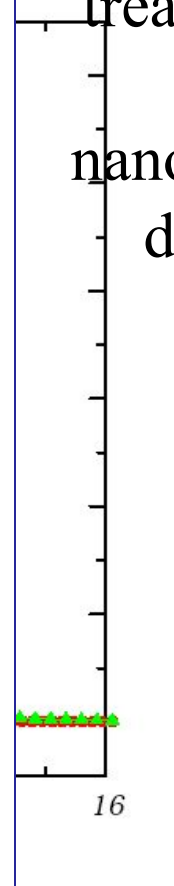
Sample			E23	E25	E27
Water content in water-organic solvent, % vol.			83	50	17
Theor. composition			Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co/C
Metal loading, % wt/wt			24	28	30
Particles size	Sherrer equation	$\langle D \rangle_{111}$, nm	3,0	3,9	4,7
	Single line method	$\langle D \rangle_{111}$, nm	3,2	4,1	4,8
		$\Delta d/d$, 10 ⁻²	2,0	1,5	1,1
	FW $\frac{1}{5}/\frac{4}{5}$ M method	$\langle D \rangle_{111}$, nm	3,2	4,3	4,9
		σ , nm	1,5	2,1	2,5
a, Å			3,8814	3,9047	3,9084
d_{Pt-Pt} , Å			2,7442	2,7606	2,7632

Features of structure and dispersion of nuclei size distribution



Effect of «acid treatment» to the Pt₃Co nanoparticles size distribution.

Gistograms of size distribution for Pt₃Co/TIMREX different samples.



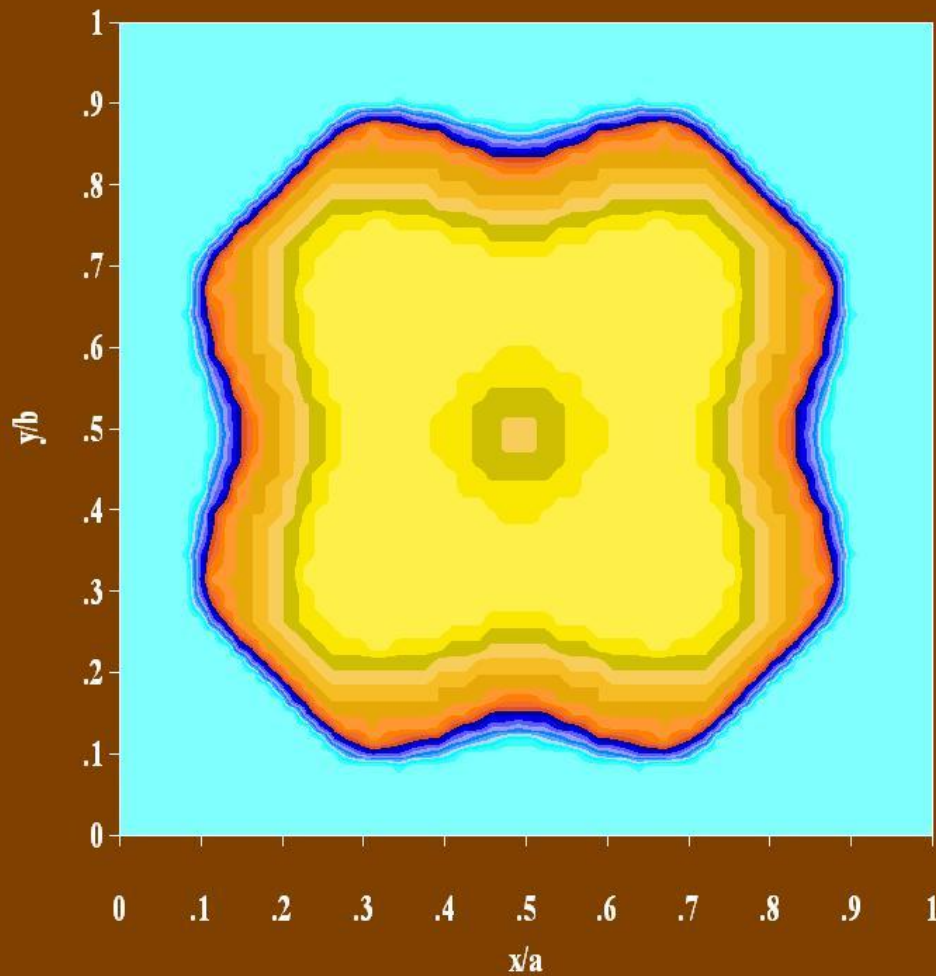
E27-3.tif - Программа просмотра изображений

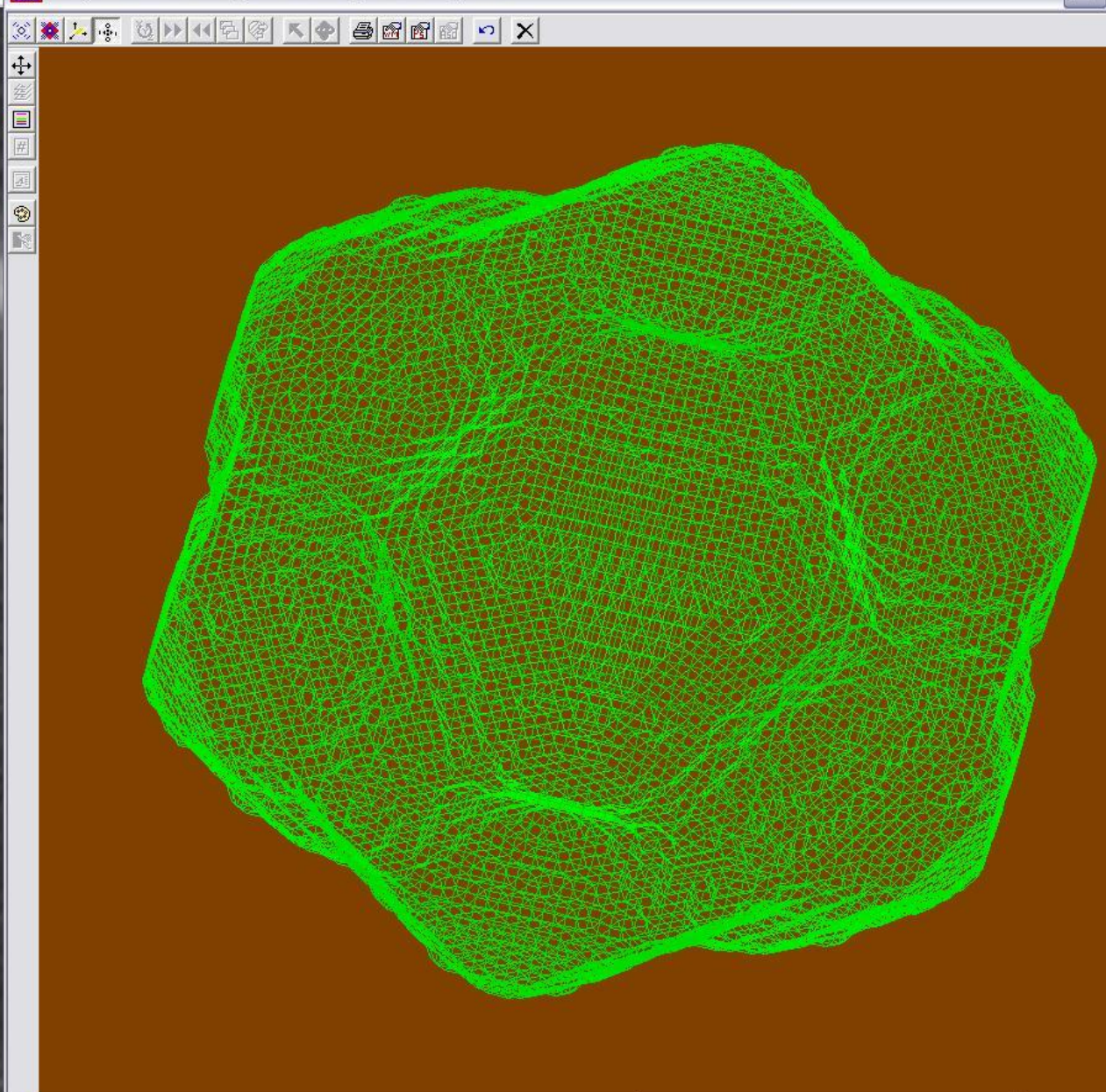
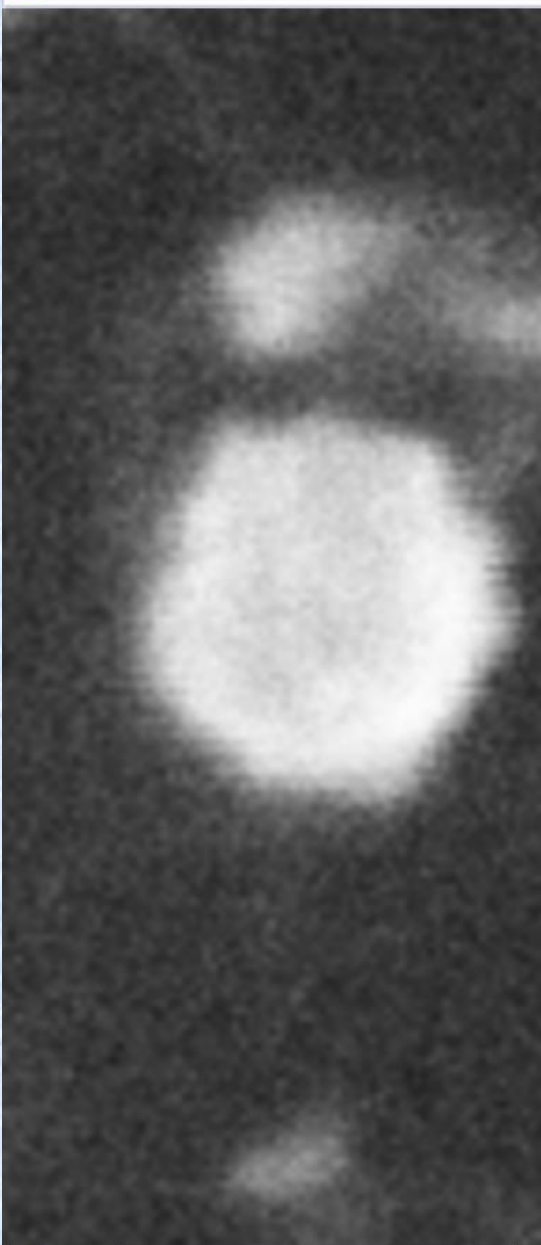
Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram



e27-61.tif - Программа просмотра изображений

Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram





ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ПЛЮСЫ

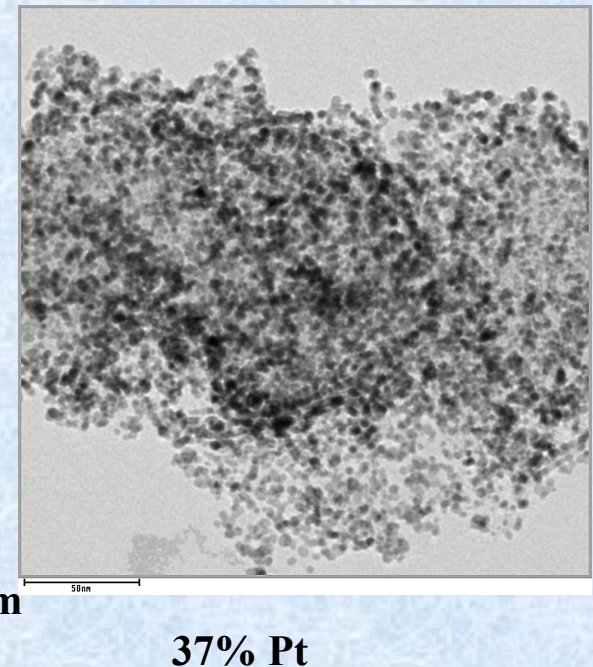
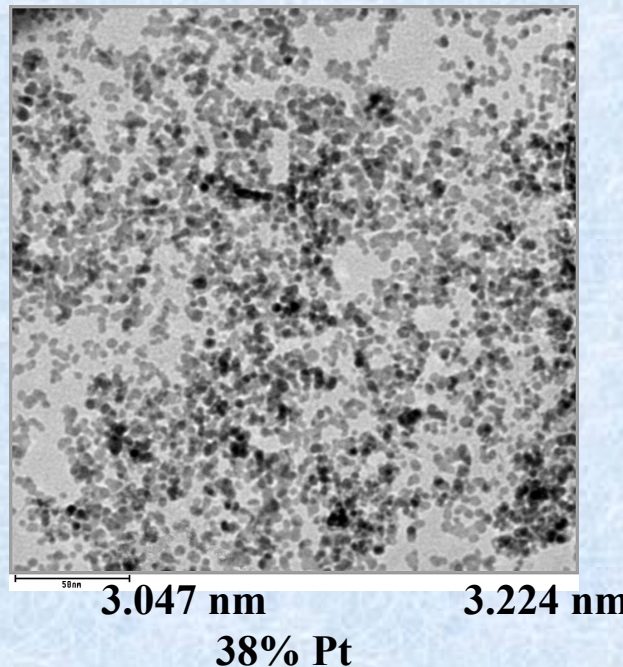
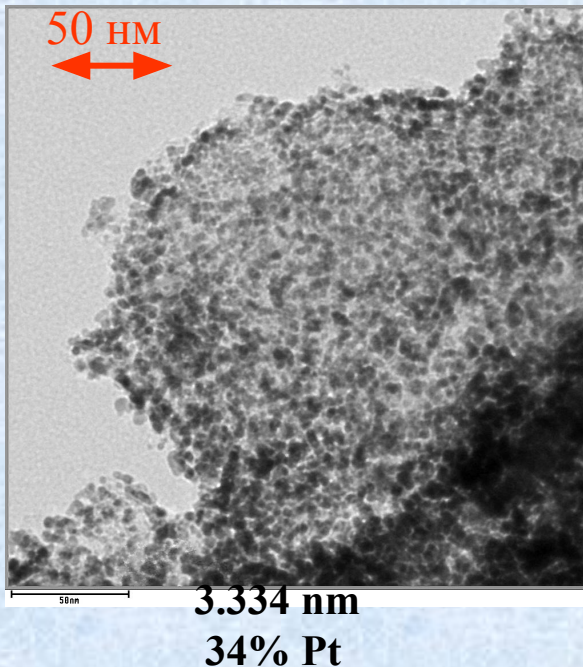
Прямой метод непосредственного наблюдения. Позволяет видеть агломераты, оценивать поверхностное распределение наночастиц, определять форму нанокристаллов, рассчитывать ср. размер частиц и его дисперсию.

Размер наночастиц и кристаллитов – не одно и то же.

МИНУСЫ

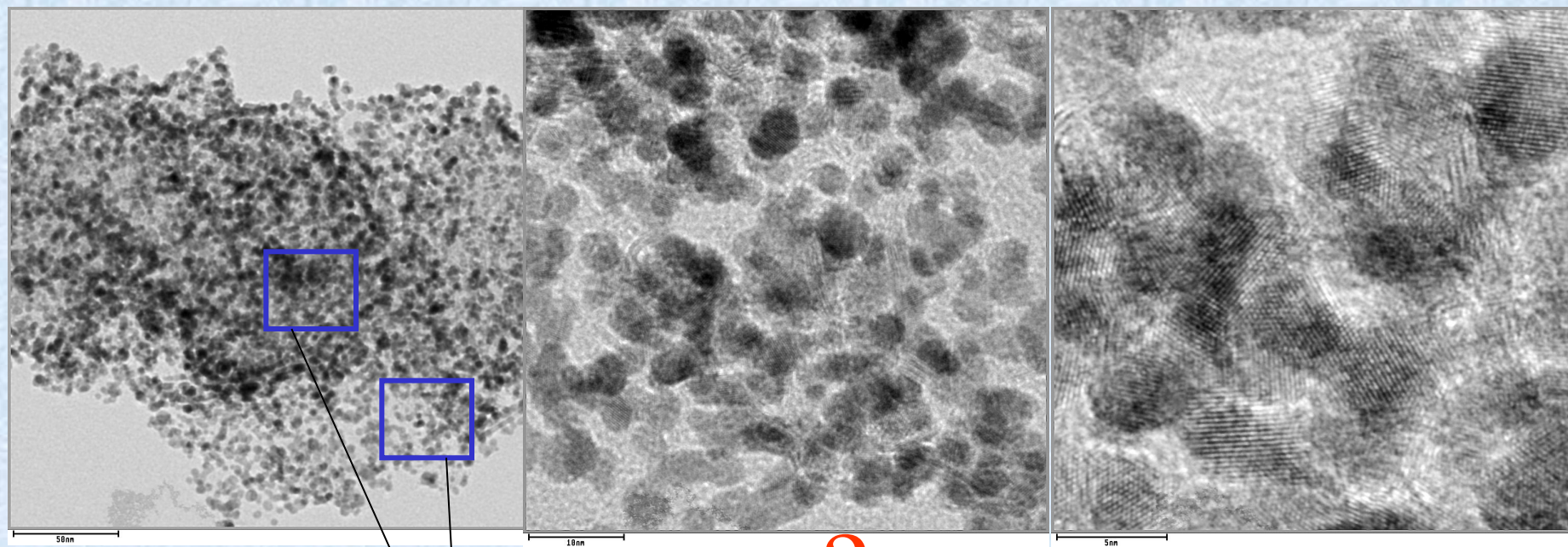
1. Дорогостоящий метод.
2. Выбор изучаемых объектов произволен.
3. Трудно разделять частицы Me, находящиеся на противоположных сторонах частицы С-носителя.

Рис. Микрофотографии трех образцов Pt/C



Проблема выбора участка поверхности

Рис. Микрофотографии Pt/C катализатора, синтезированного полиольным методом



50 нм

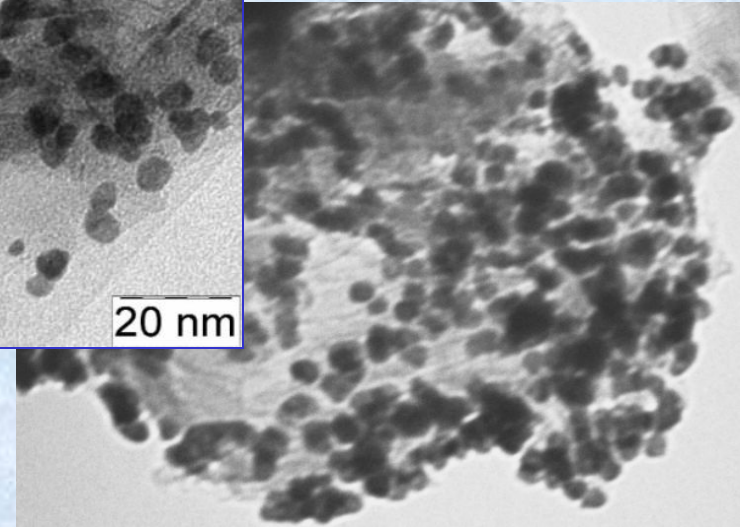
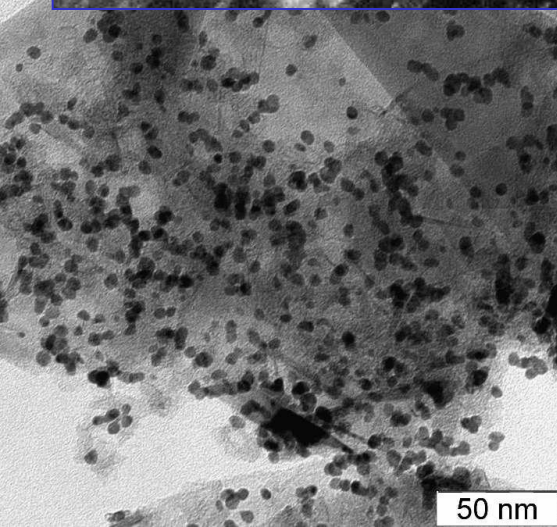
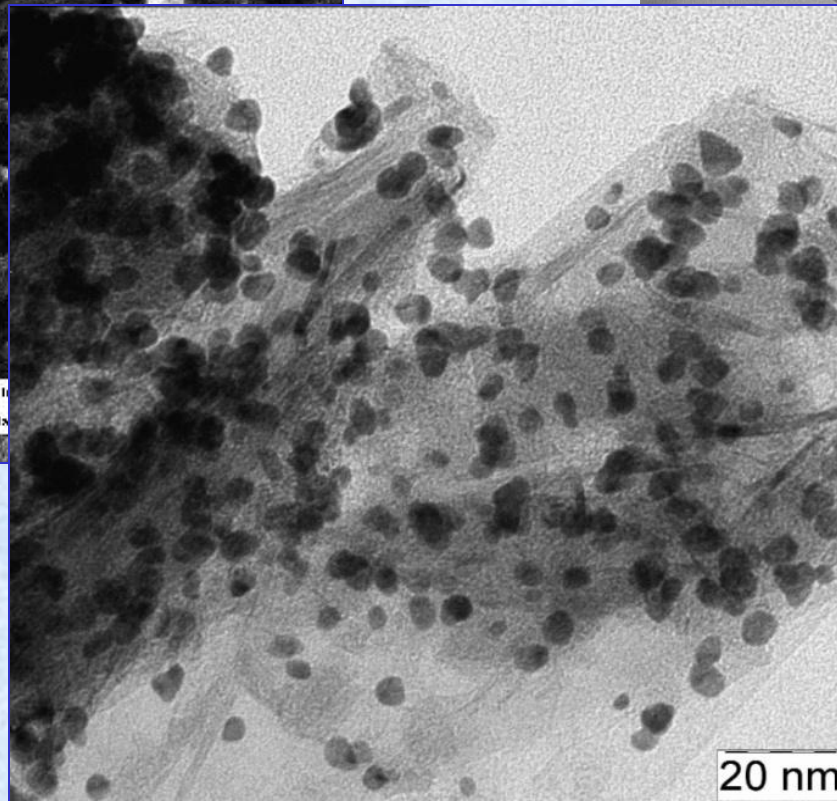
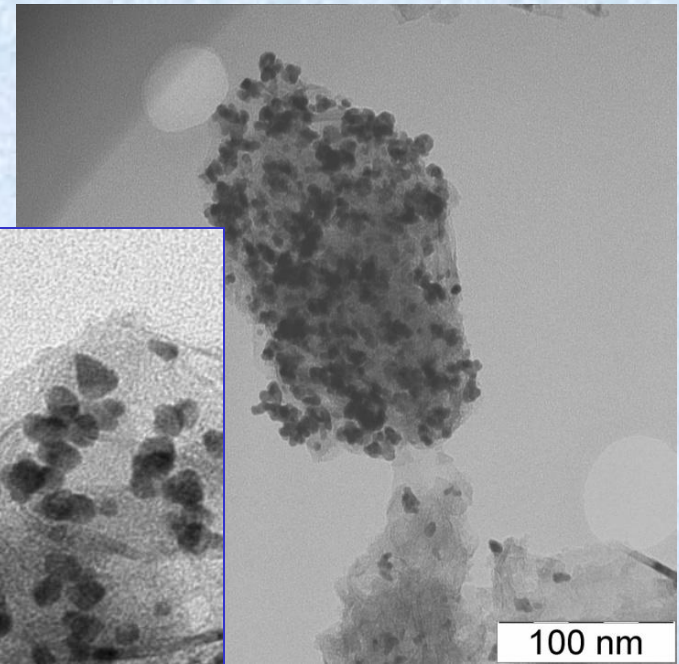
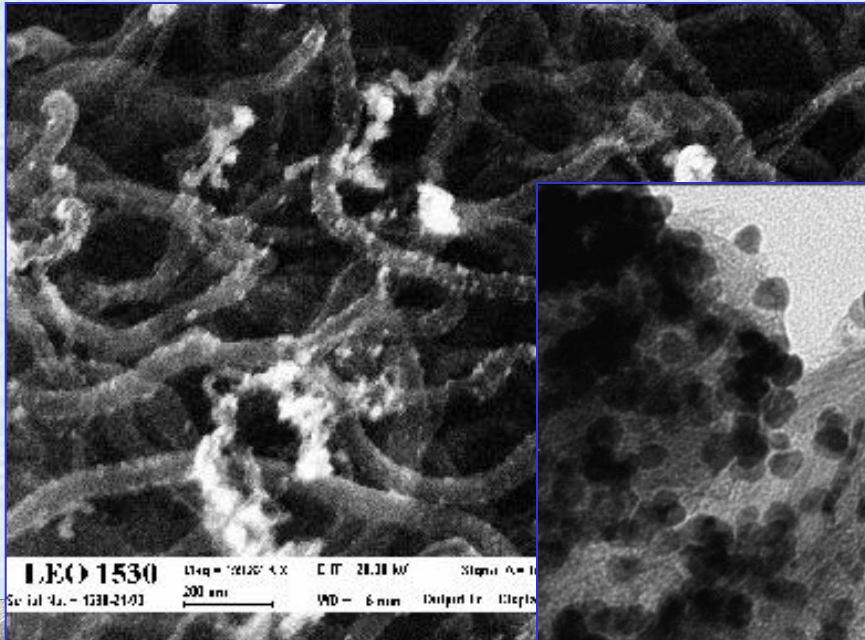
10 нм

5 нм

?

Поверхность носителя неравномерно заполнена наночастицами металла.
Как найти (выбрать) «правильный участок»? Репрезентативна ли выборка?

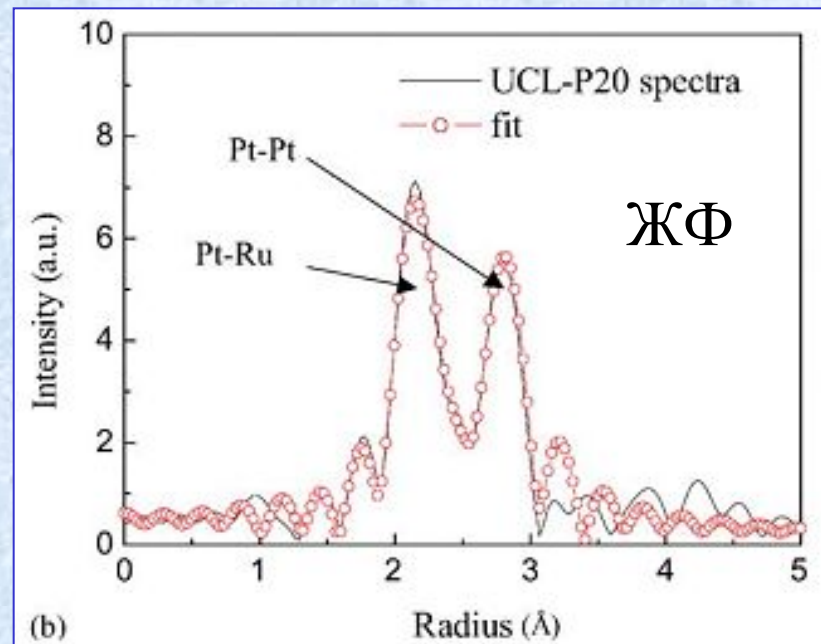
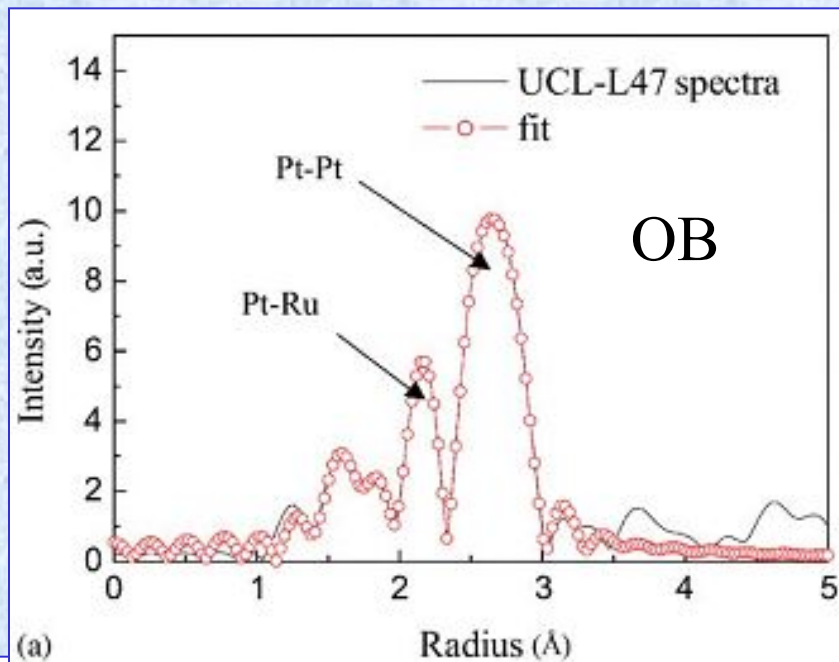
TEM and SEM images of some Pt-Me/C catalysts synthesized in Southern Federal University in 2007



Исследование атомной структуры сплавов, составляющих наночастицы

Представление об информативности метода EXAFS

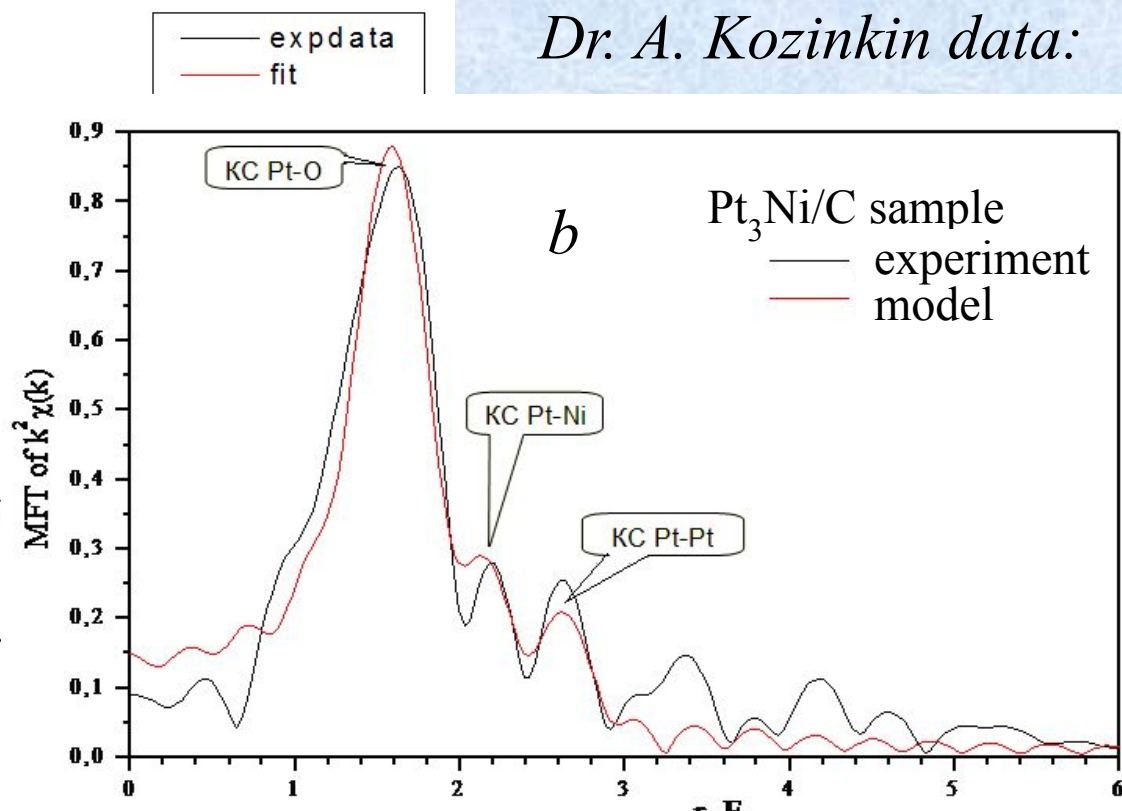
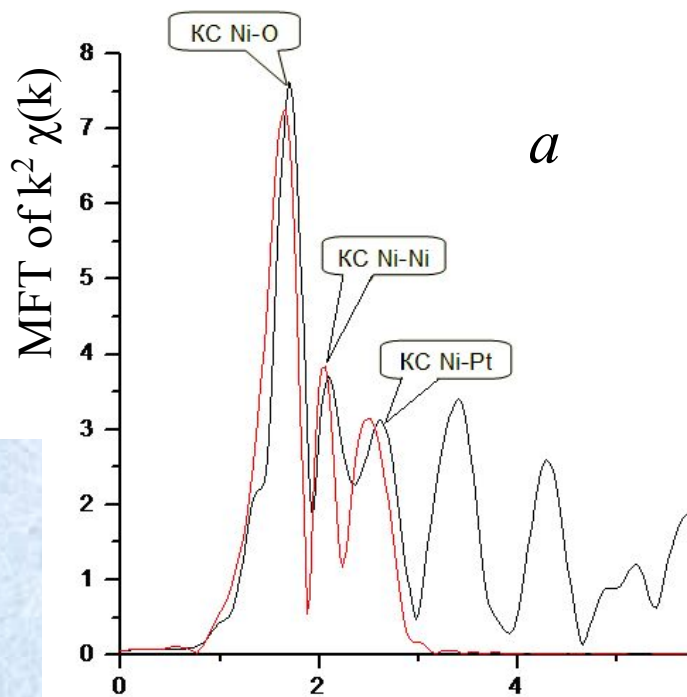
(Исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения;
Extended X-ray Absorption Fine Structure)



Положение пика соответствует расстоянию от поглощающего атома до атомов ближайшего окружения с точностью до фазовой поправки (δ_i), а амплитуда определяется в основном координационным числом (количеством атомов в координационной сфере) и фактором Дебая-Валлера (среднеквадратичное отклонение межатомных расстояний от их равновесных значений в результате статистического и/или динамического разупорядочения атомов).

Wu-Hsun Cheng, Kao-Ching Wu, Man-Yin Lo, Chiou-Hwang Lee, Recent advances in nano precious metal catalyst research at Union Chemical Laboratories, ITRI, Catalysis Today 97 (2004) 145–151

2. Determination of nanoparticle thin structure; methods for the identification of core-shell structure; study of Pt/C boundary structure (EXAFS and X-ray emission spectroscopy).

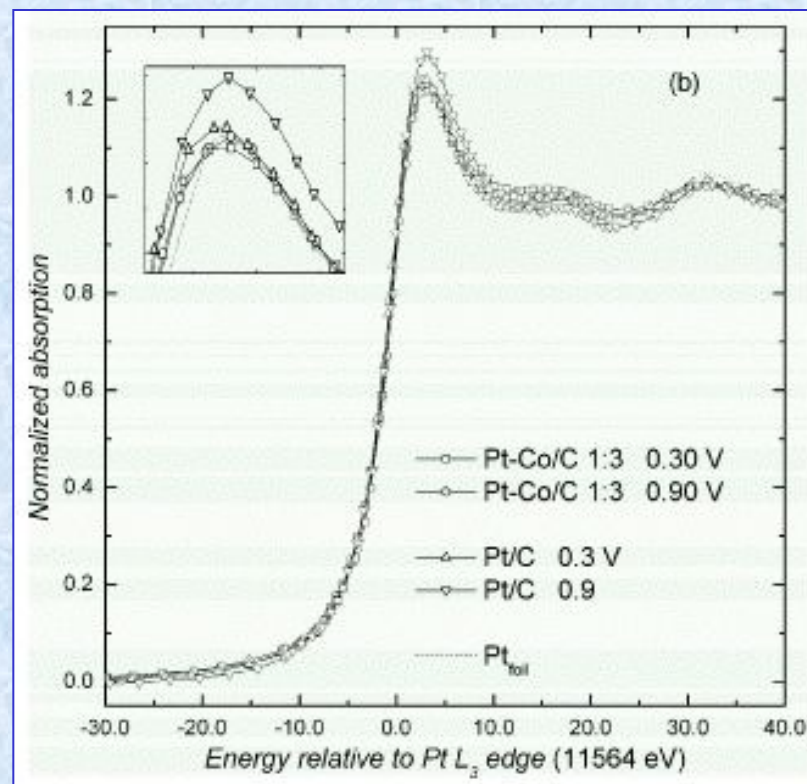
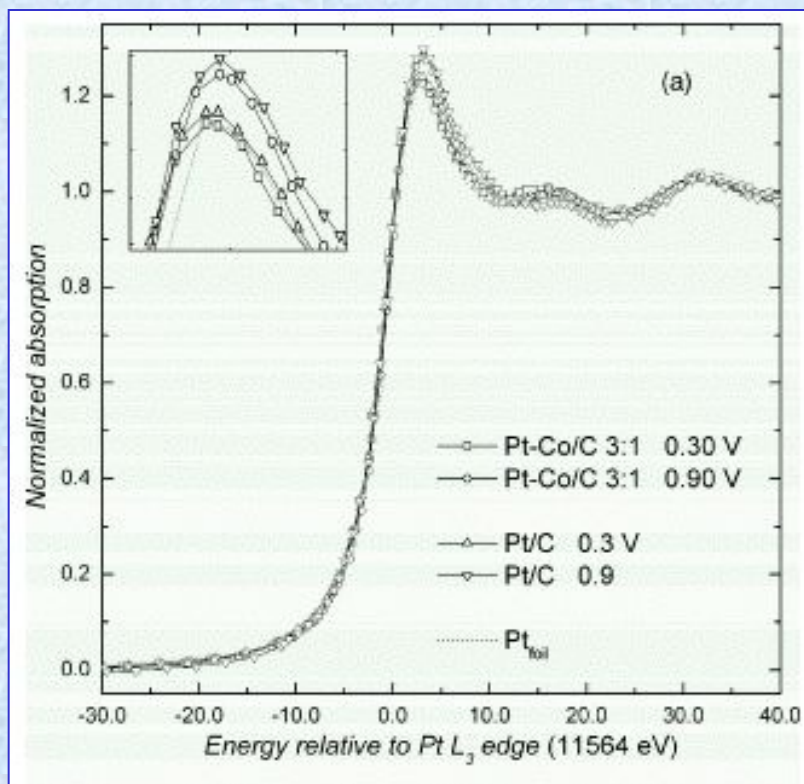


Dr. A. Kozinkin data:

Fig. Modulus of Fourier Transform Ni K- edge EXAFS-functions Pt₃Ni (a) and MFT Pt L_{III} - edge EXAFS-functions Pt₃Ni (b).

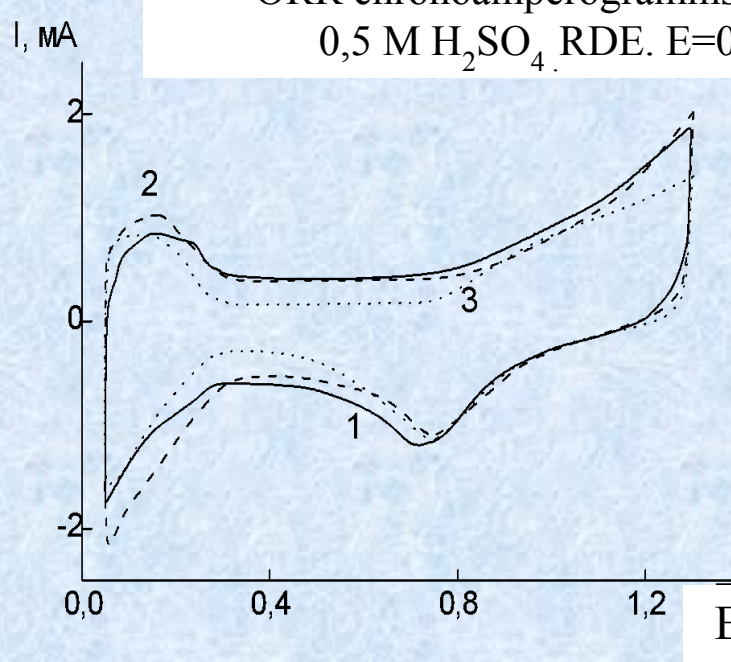
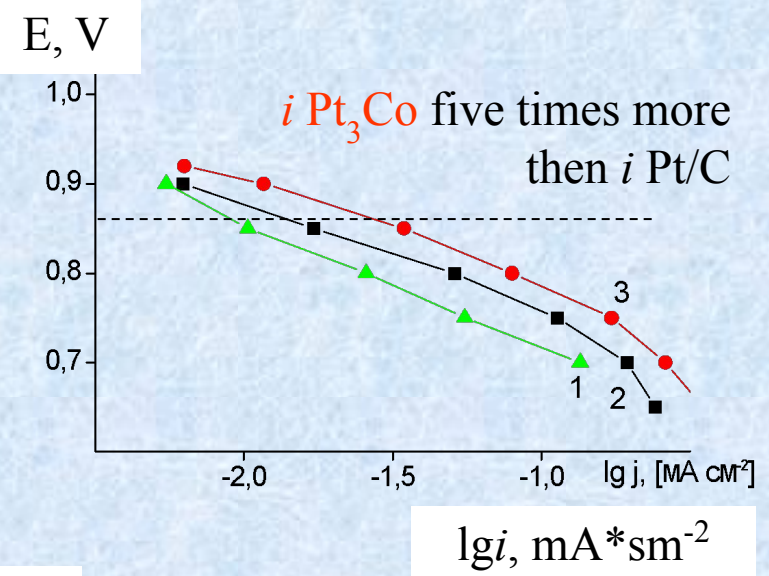
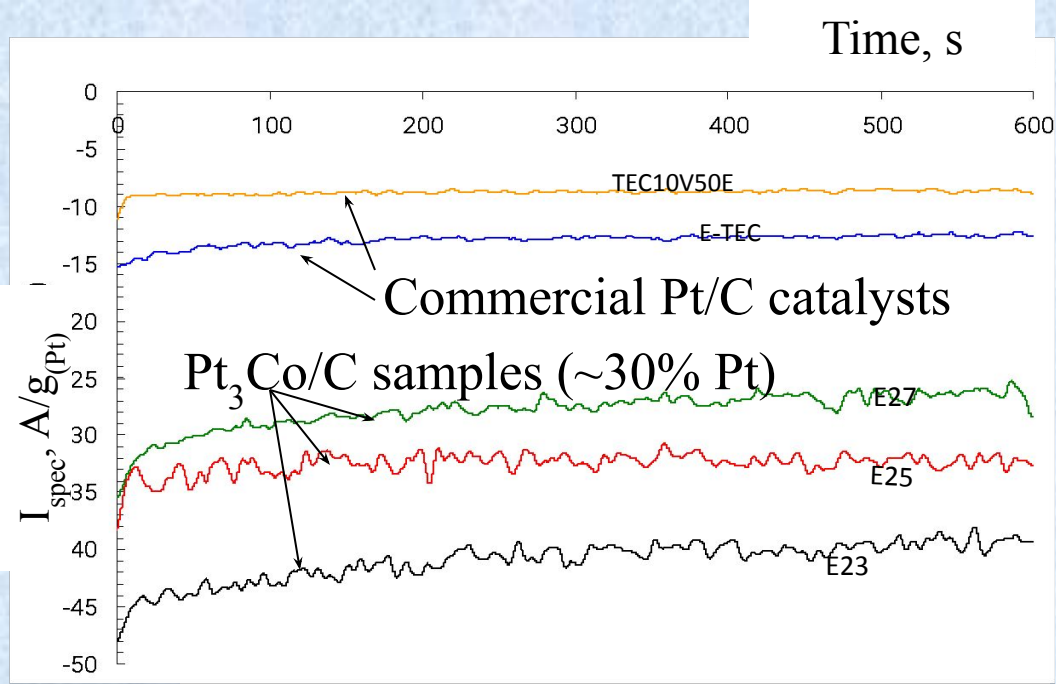
EXAFS data will represent an intensity of Ni – Ni, Pt – Pt and Pt-Ni interaction.

XANES (исследование околопороговой структуры спектров поглощения; X-ray Absorption Near Edge Structure)



Сравнивая изменение интенсивности сигнала для Pt/C и Pt_xCo/C при переходе от потенциала 0,3 В к потенциалу 0,9 В, связанное с усилением взаимодействия Pt с кислородом (при 0,8 В формируются монослои кислорода), авторы делают вывод: для PtCo₃/C электрокатализатора окисление поверхности менее характерно, чем для Pt₃Co/C. *Вывод не бесспорен.*

Оценка каталитической активности



CV of
Pt/C (1),
Pt₃Ni/C (2),
Pt₂Co/C (3)
electrodes.
0,5 M H₂SO₄,
Ar atm.

Steady-state polarisation curves
for ORR. 0,5 M H₂SO₄. Pt/C (1),
Pt₃Ni/C (2), Pt₂Co/C (3)
electrodes. $\omega = 600 \text{ s}^{-1}$.
 $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$.

Activity in ORR

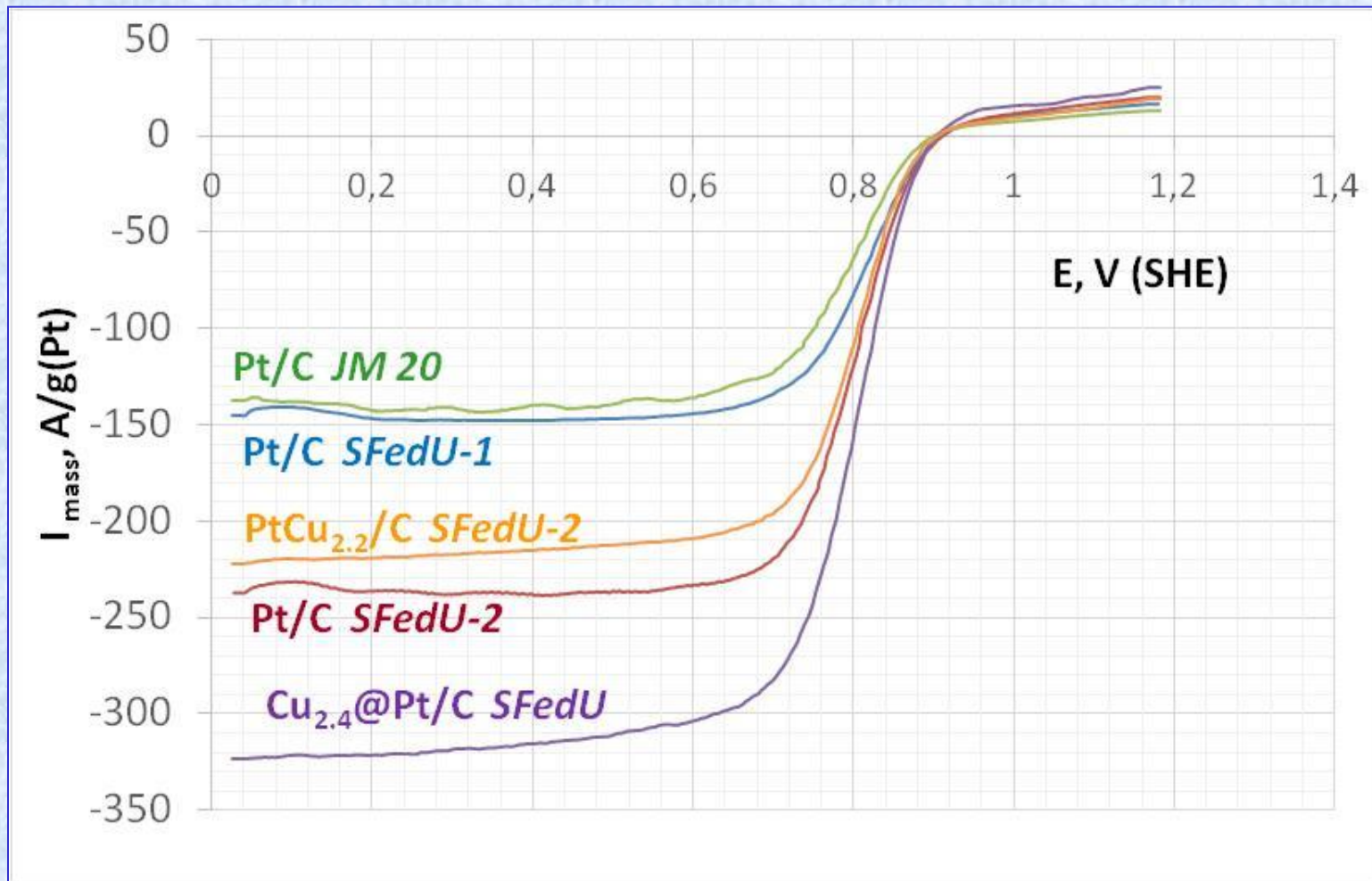


Fig. LSV some Pt/C, PtCu/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. 1600 rpm. O₂. 0.1 M HClO₄. (After 100 CV cycles).



ALPHA

Water



Power Supply Unit
Model: PEL50-1

EMERGENCY STOP

UNIVERSITY MODEL FUEL CELL TEST STATION

FUEL CELL

EMERGENCY STOP

Pressure gauges and control knobs on the left side of the cabinet.

Analog pressure gauge with a needle and scale.

Another analog pressure gauge.

A third analog pressure gauge.

A fourth analog pressure gauge.

Control panel with digital displays and buttons for 'ANODE GAS FLOW', 'CATHODE GAS FLOW', and 'ANODE GAS PRESSURE'.

Various tubes, valves, and electrical connections at the bottom of the test station.



SAMSUNG

Magic Synthesizer
M1020

VSP

 **BioLogic**
Aqua Environment
T: 01-922-6000
New Science

VMP3B-2B
M1020

COM

micromeritics
ASAP 2020
Surface Area and Pore Size Analyzer





IRIS Intrepid II XSP

Thermo
FISHER SCIENTIFIC



При подготовке презентации использованы:

1. В.С. Баготский, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин, Топливные элементы: современное состояние и основные научные и инженерные проблемы, *Электрохимия*, 2003, т. 39, в.9, с. 1027 – 1045.
2. J. В. Stahl, M. K. Debe, and P. L. Coleman, *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(3), 1761-1765.
3. J.V. Kim *et al*, *Electrochemistry Communications*, 2003, vol. 5, p. 544 – 548.
4. Thompsett D. // *Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, in: *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*. Editors: Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A.. Sohn, Wiley & Sons Ltd., New York, USA, 2003. Vol. 3. P. 6-1 – 6-23 (Chapter 6).
5. Gasteiger H.A., Kocha S.S., Sompalli B., Wagner F.T. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. V.56. P. 9.
6. Juergen Garche, DMFC Materials-FC Development Programs, PEFC Lifetime, DMFC Materials// Public lecture, 30 September 2005, SAMSUNG.
7. Dzmityry Malevich, ELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR ELECTRIC POWER GENERATION, University of Guelph, www.
8. Н.А.Шабанова, В.В.Попов, П.Д.Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие*.-М.:ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.
9. Результаты экспериментальных исследований кафедры электрохимии ЮФУ, а также некоторые статьи из журналов *Journal of Power Sources*, *Electrochimica Acta*, *Journal of Electrochemical Society* и др.