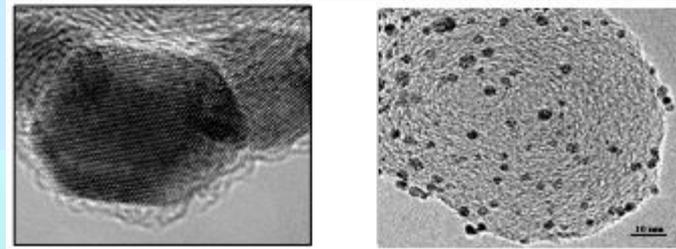
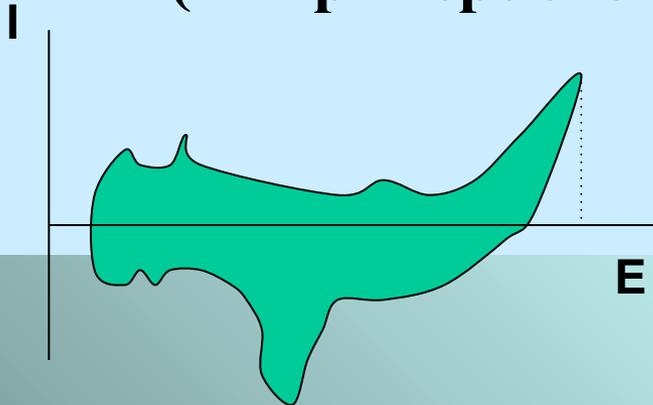


**Методы исследования наноструктурных  
композиционных электродов  
(на примере электрокатализаторов для ТЭ)**



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

# Модели металлических нанокатализаторов\*

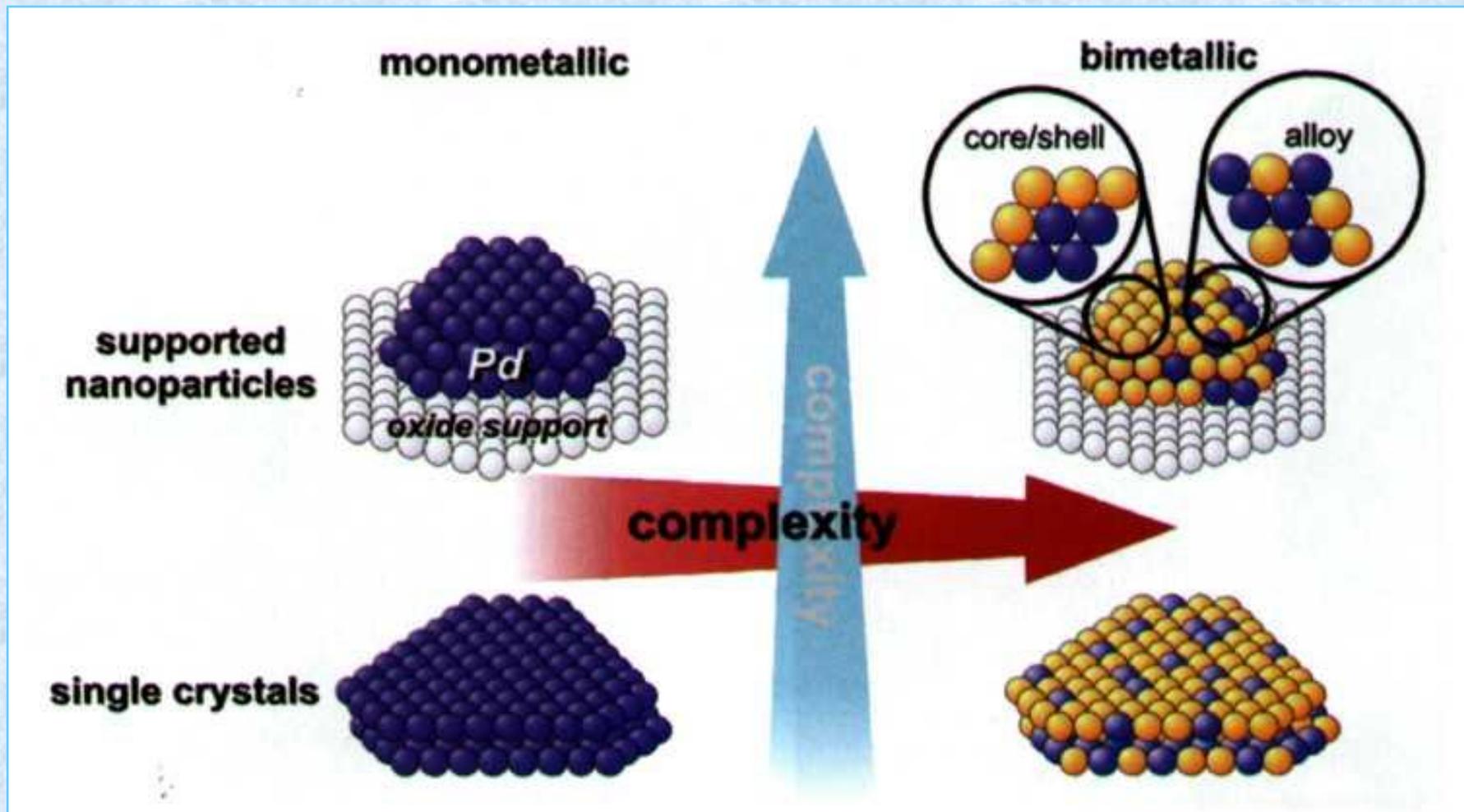
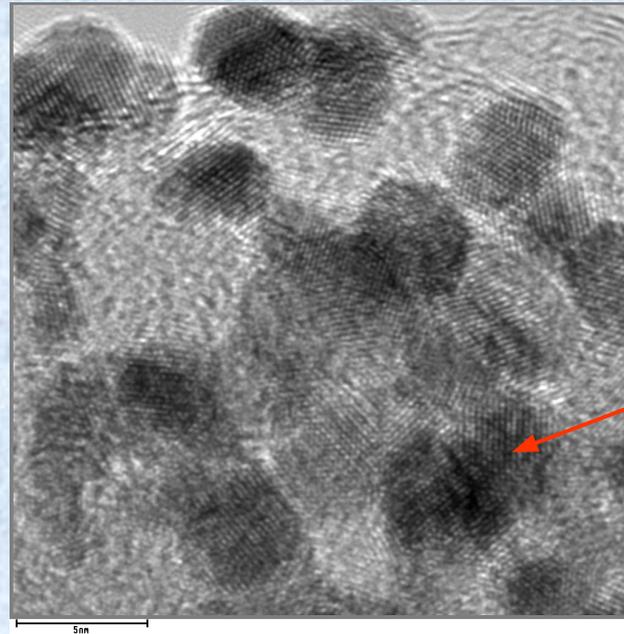
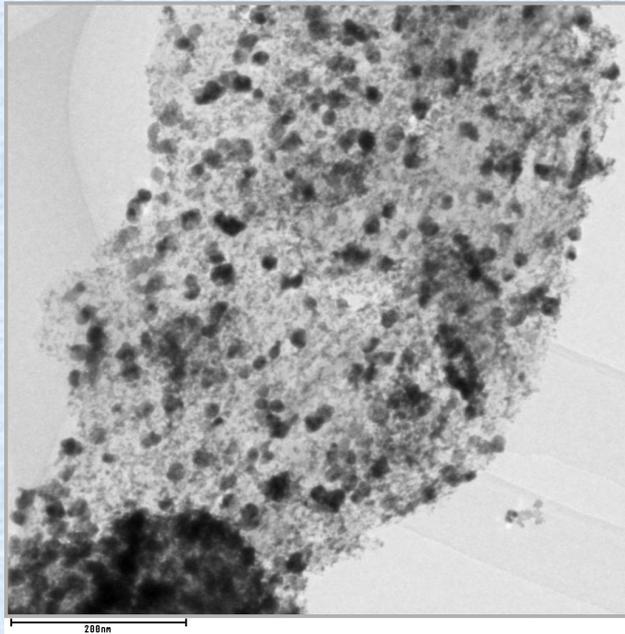


Рис. Схематическое изображение часто используемых моделей металлических и биметаллических катализаторов

\*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



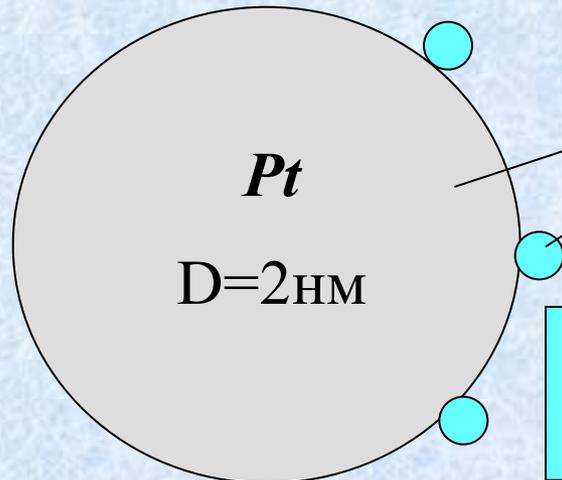
Электронно-микроскопические фотографии (ПЭМ) платинированного углерода

Pt

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

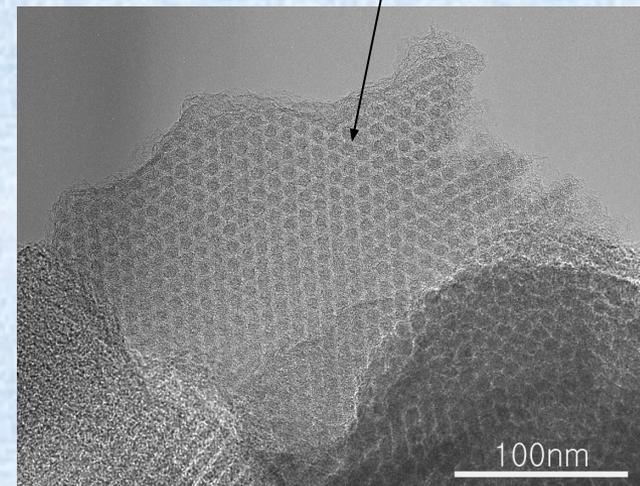
200 nm

5 nm



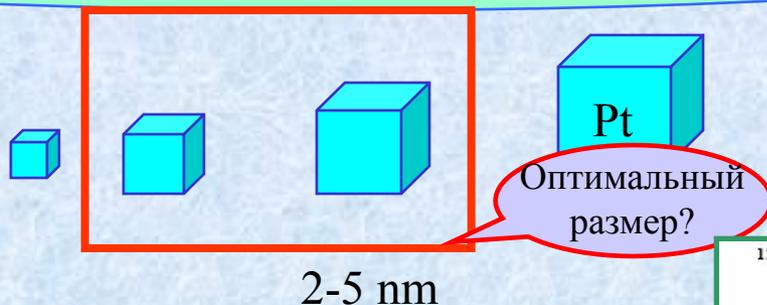
Соотношение размеров наночастицы *Pt* и молекулы  $O_2$

$O_2$   
 $\sim 0,12 \text{ нм}$



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

-получить наночастицы оптимального размера и



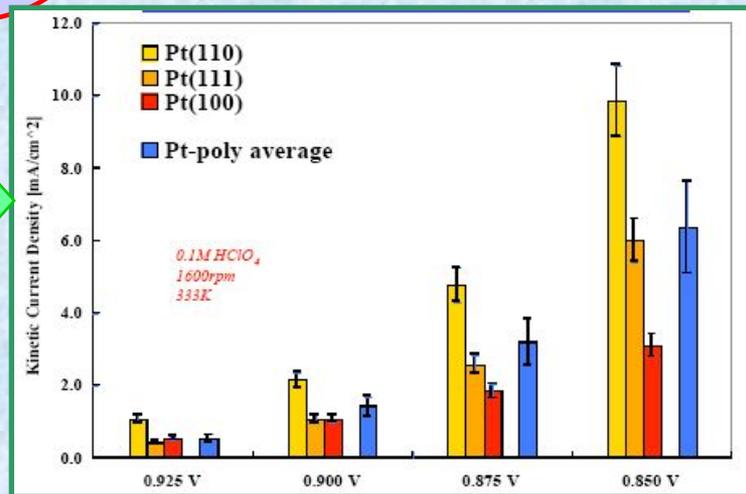
- оптимальной кристаллической структуры (желательно {110});

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

- упорядочить распределение наночастиц по поверхности С-подложки;

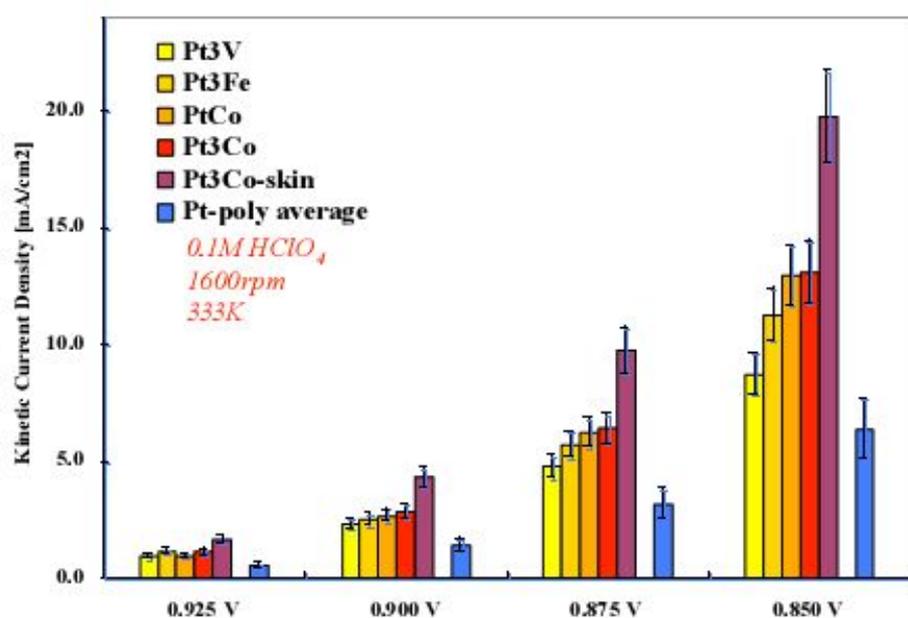
- повысить устойчивость катализатора к ядам;

- 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 O<sub>2</sub>

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 (N<sub>2</sub>)</p>

**Таблица. Результаты определения размера частиц Fe, полученные различными методами**

<b>Метод анализа</b>	<b>Размер частиц, нм</b>	<b>Примечание</b>
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

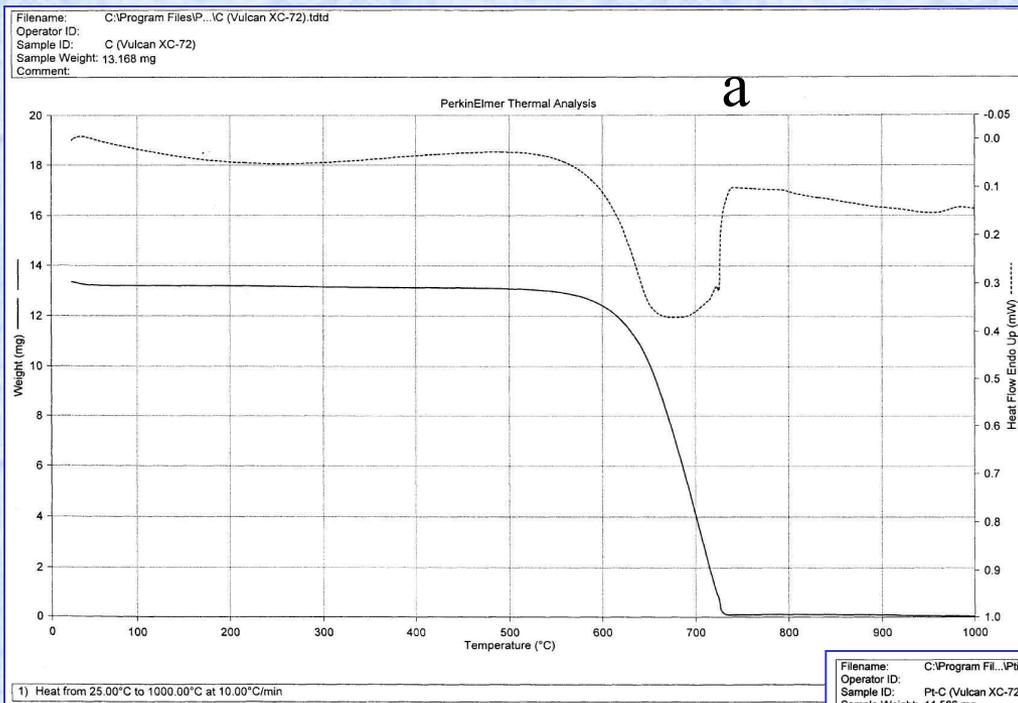
## О возможностях некоторых методов исследования наноструктурных электрокатализаторов

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

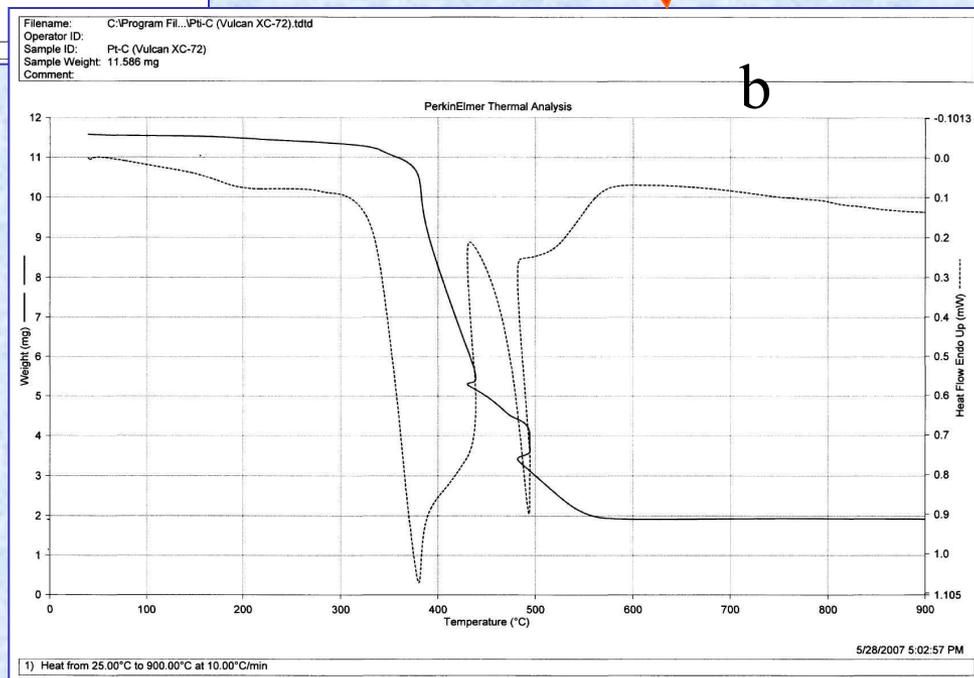
а) Термогравиметрическое **определение загрузки платины** (сплава): сжигание навески с последующим определением массы несгоревшего остатка (Pt). Для Pt/C загрузка платины в катализаторе (массовая доля, Pt loading):

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

<sup>1</sup>*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-Me<sup>2</sup>**

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

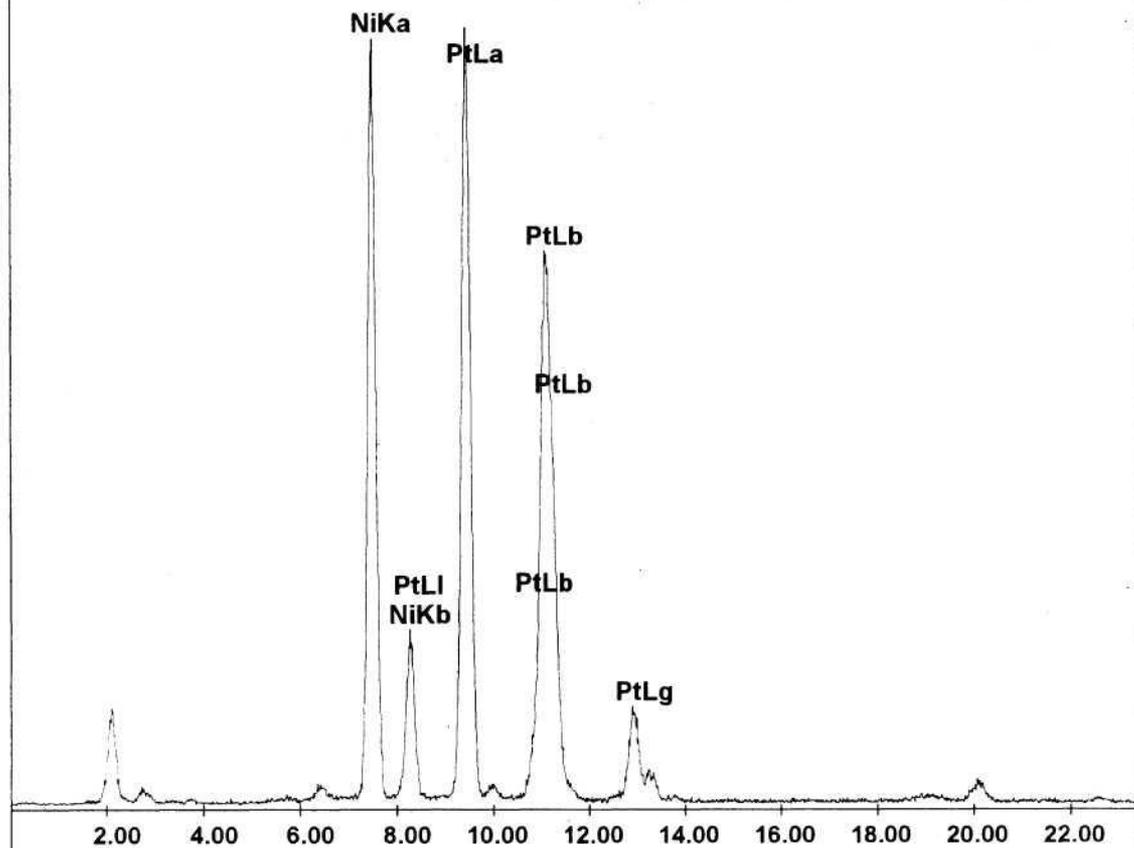
<sup>2</sup> *В случае, если сплав неоднороден или часть Me содержится в материале в виде оксида, определить состав электрокатализатора весьма сложно.*

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 *Ni*.

### Задание:

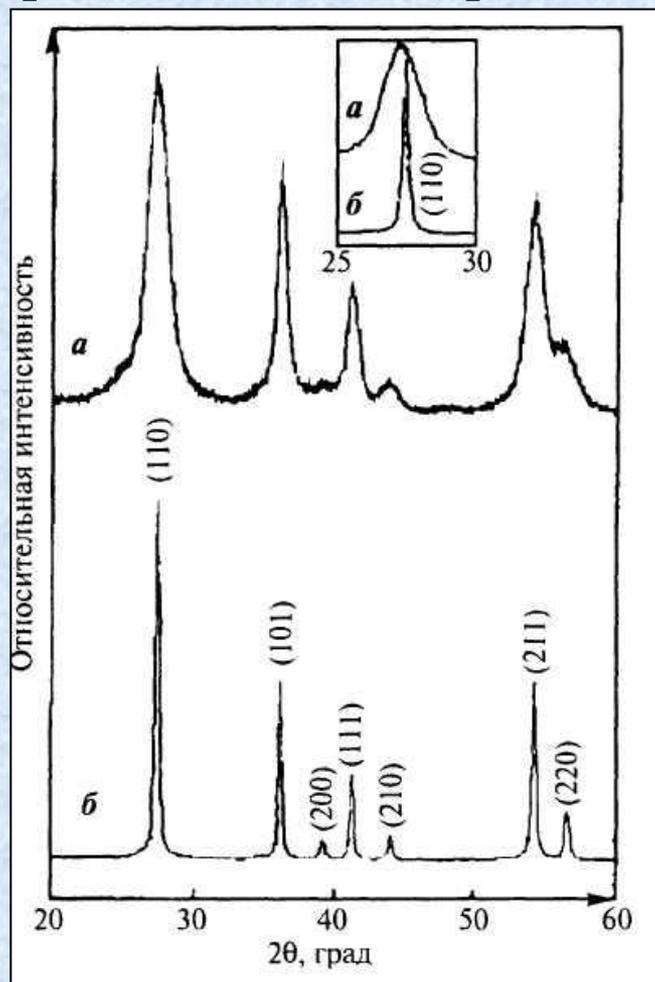
В ходе синтеза экспериментатор пытался получить  $Pt_{50}Ni_{50}/C$  электрокатализатор. По данным РФЛА массовые доли металлов в сплаве 76,4% Pt и 23,6% Ni.

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  $\Theta$ ) можно рассчитать значения межплоскостных расстояний  $d_{HKL}$ :

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

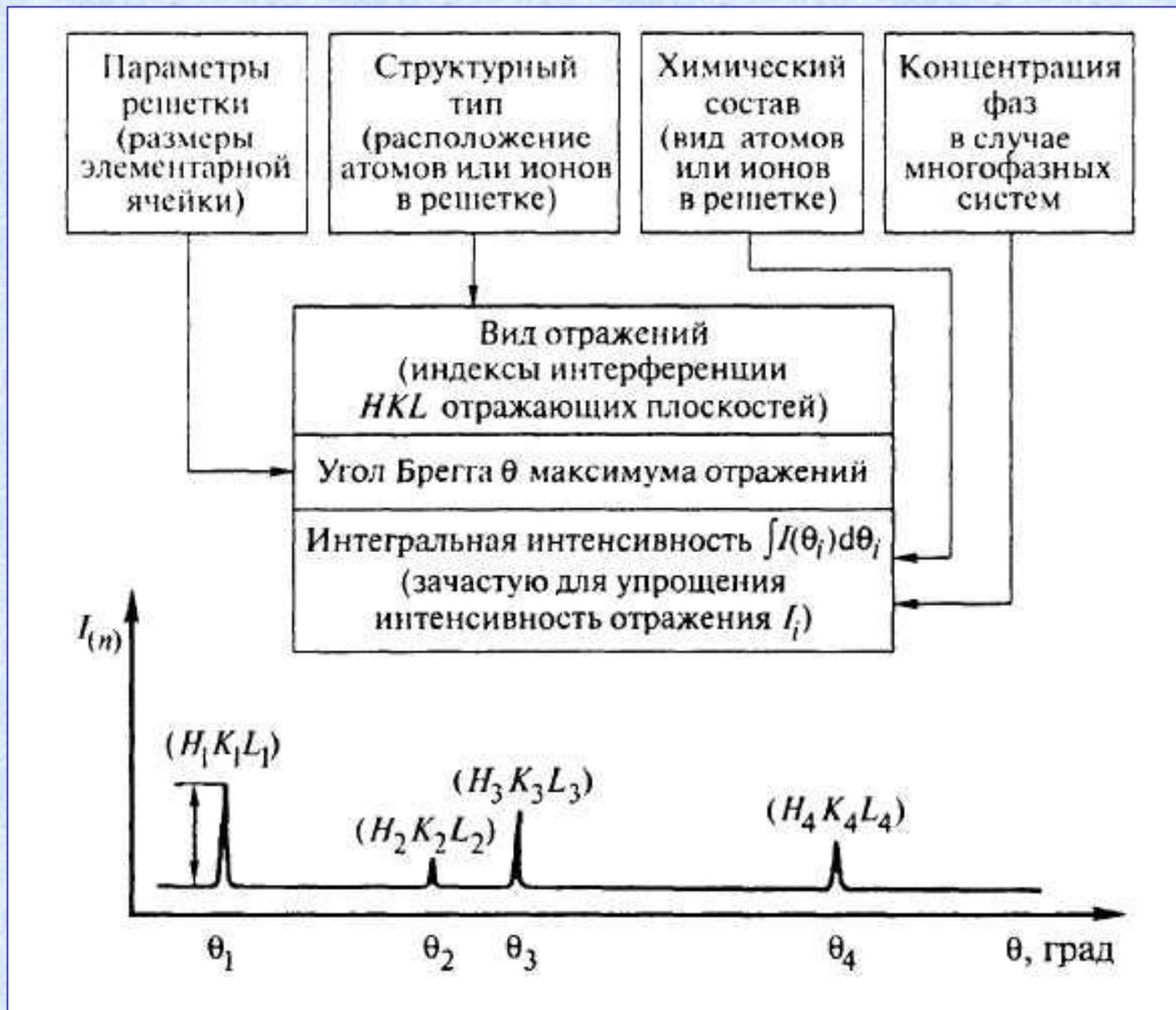
*а по значению  $d_{HKL}$  определить период решетки (формулы расчета приведены в литературе).*

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 -  $\beta$ :

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

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

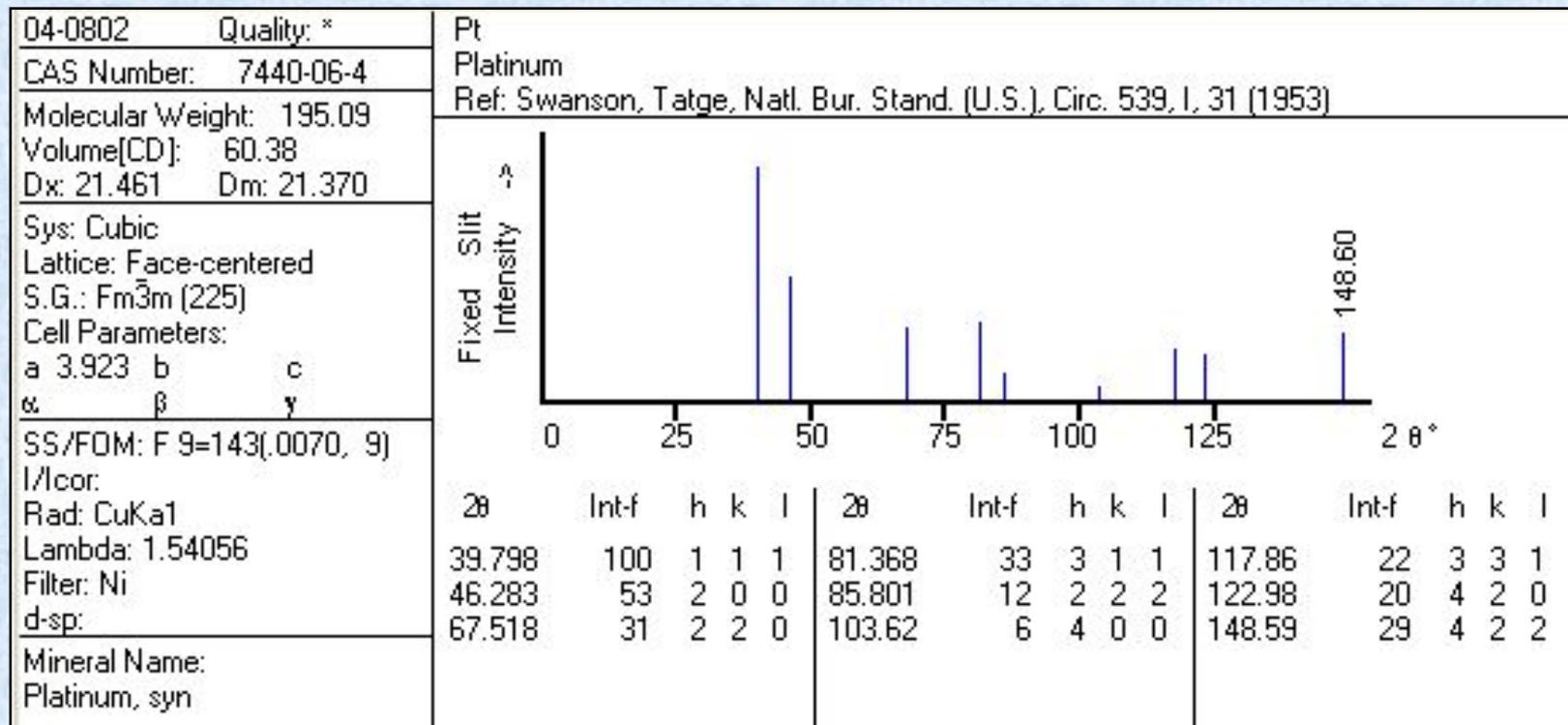
$$D = K\lambda / (\beta \cos \Theta), \text{ где } K = 0,94$$



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

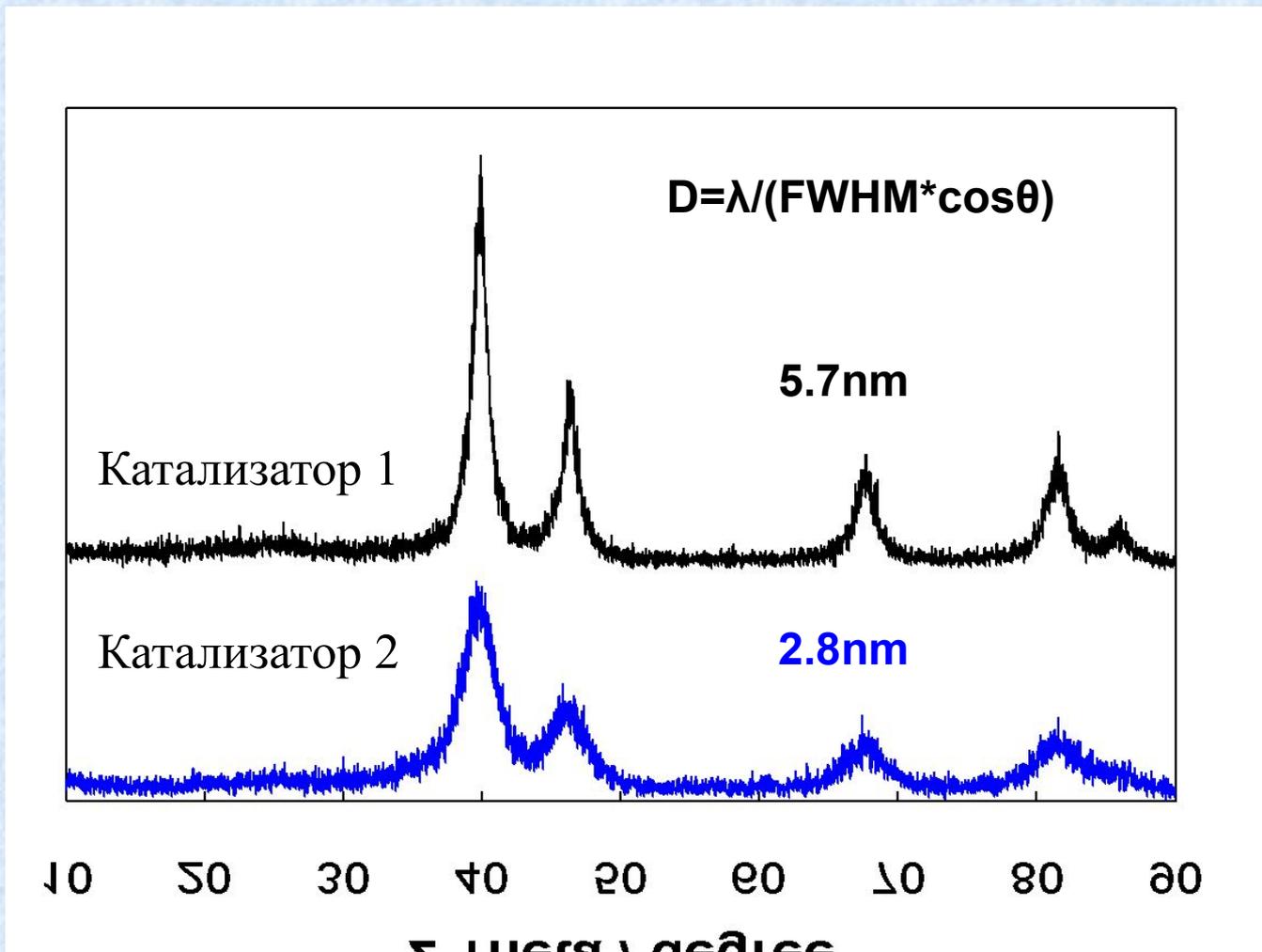
## Рентгенофазовый анализ

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

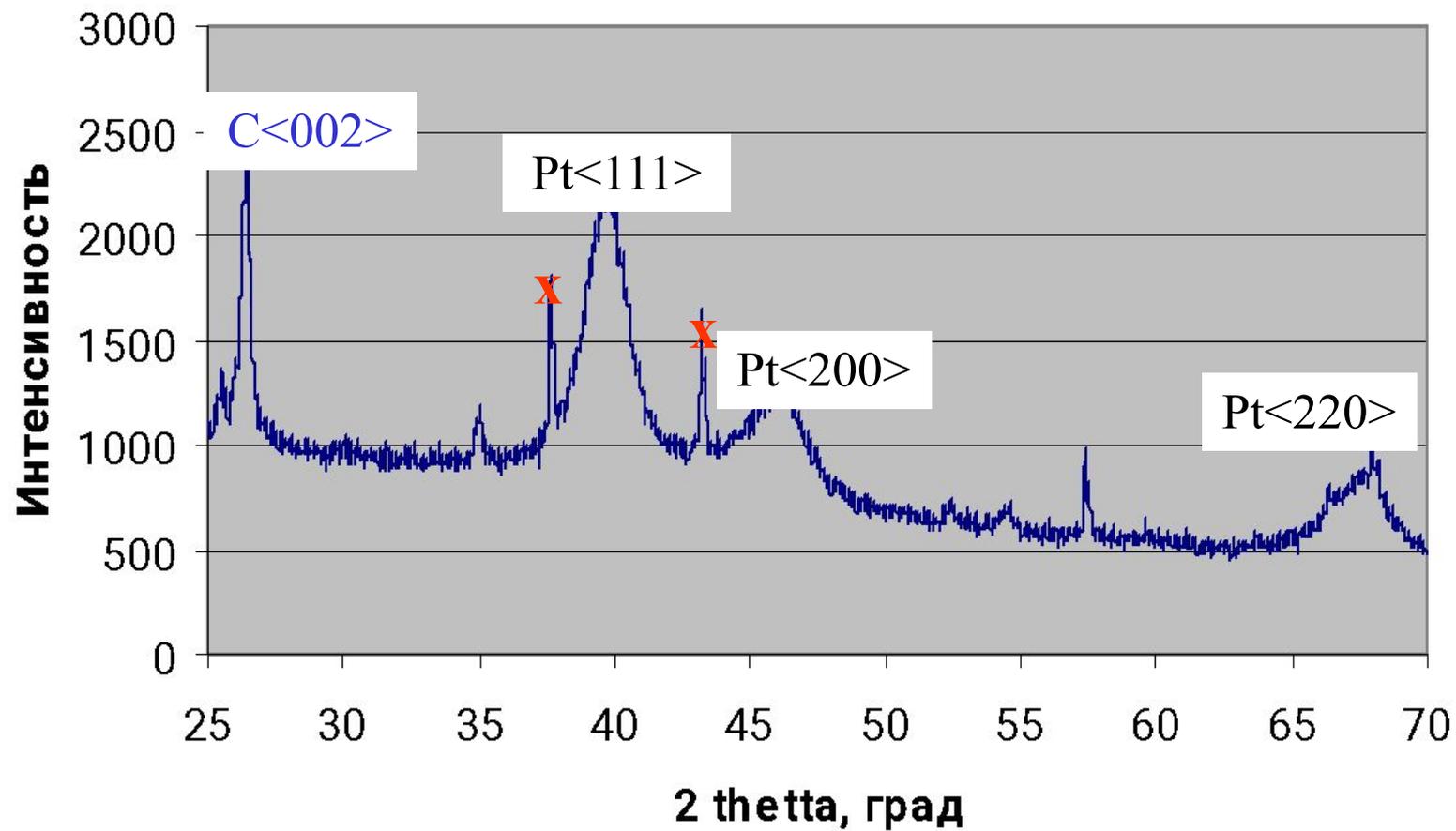


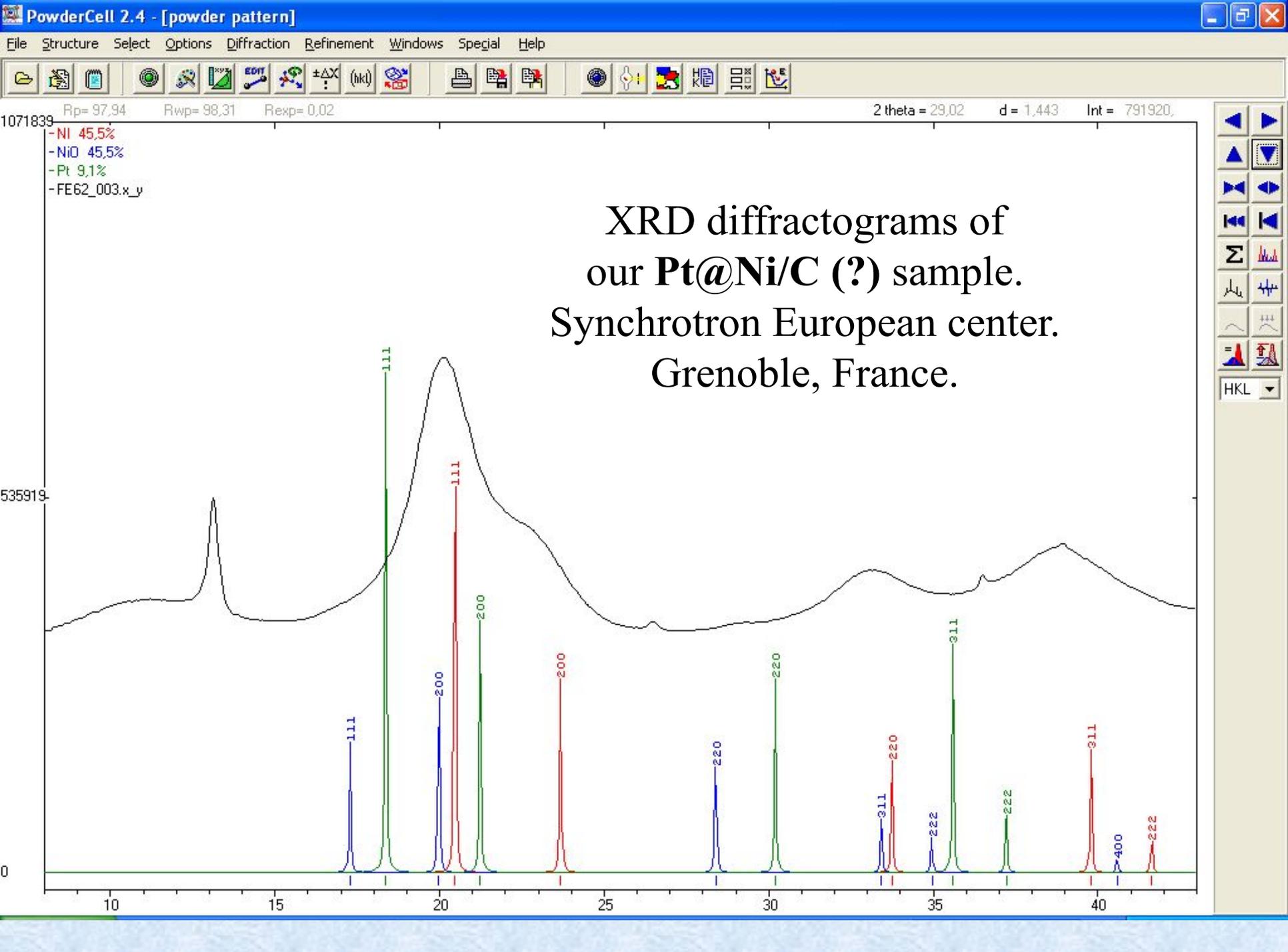
Чувствительность РФА не превышает нескольких процентов  
(относительных)

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



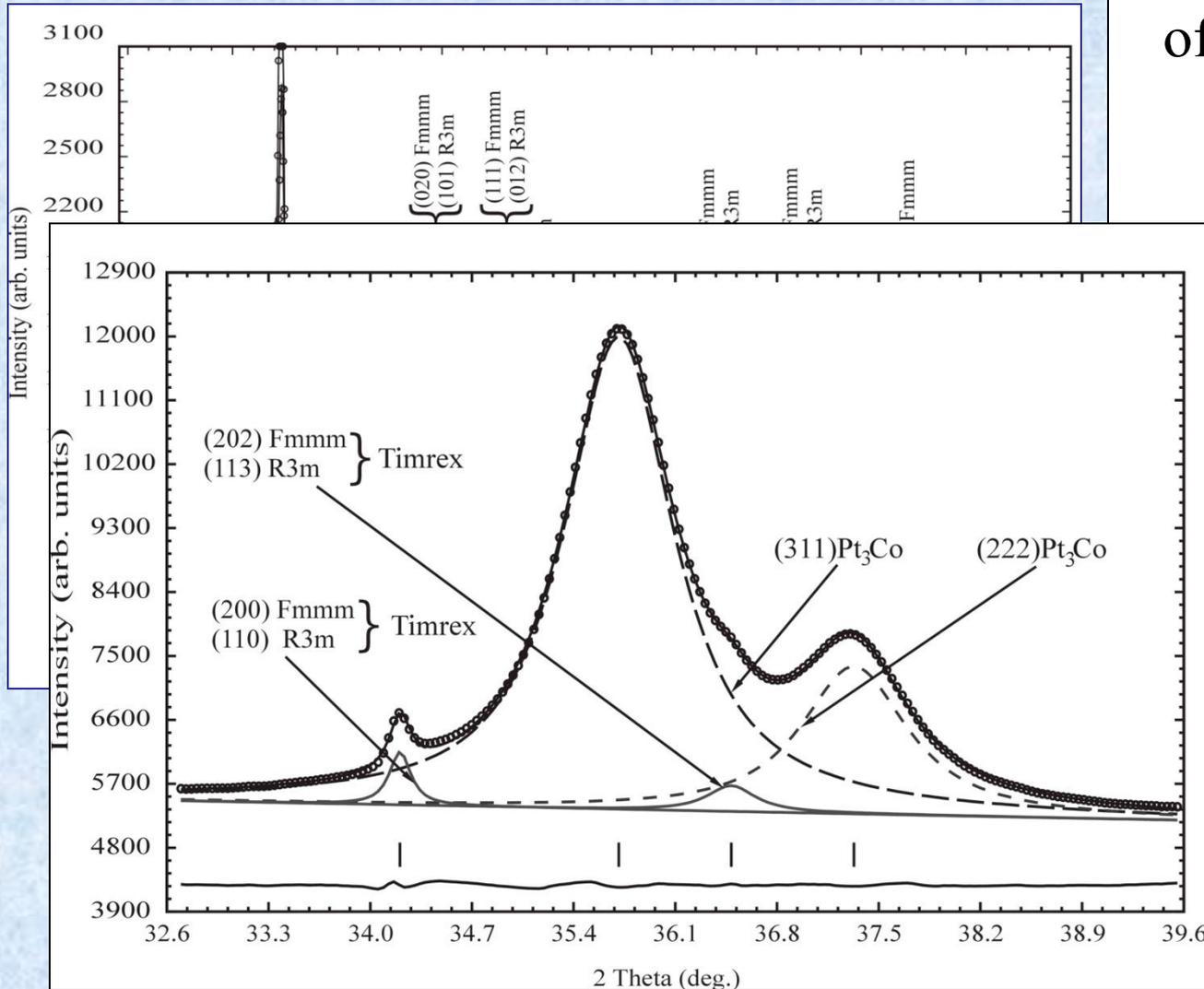
## Дифрактограмма Pt/C электрокатализатора





# II. Structural analysis

## 1. X-ray diffractometry



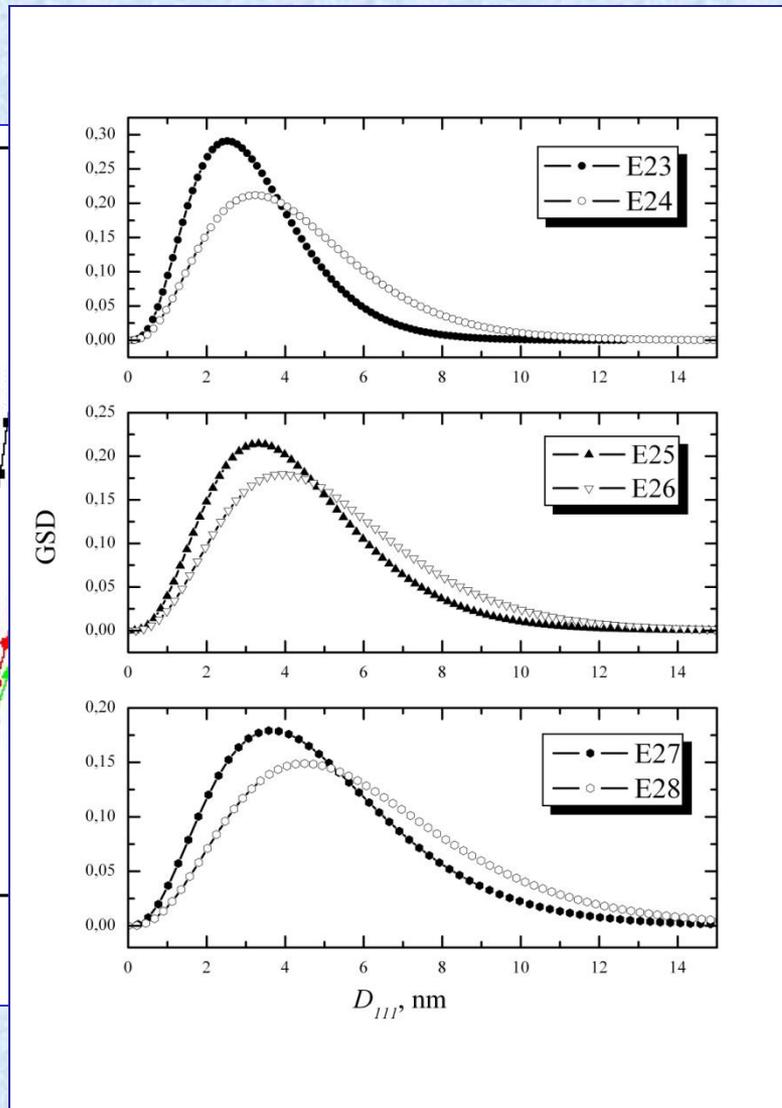
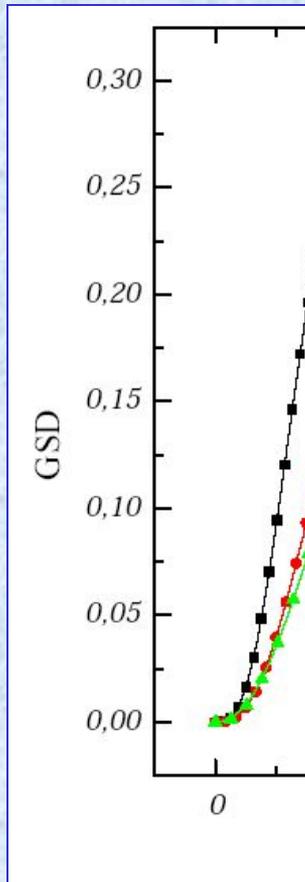
XRD diffractograms of  $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{TIMREX}$  and TIMREX. Synchrotron European center. Grenoble, France.

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

Table 1. Characteristics of synthesized Pt<sub>3</sub>Co/C materials

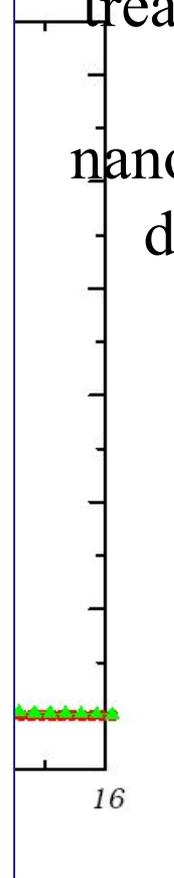
Sample			E23	E25	E27
Water content in water-organic solvent, % vol.			83	50	17
Theor. composition			Pt <sub>3</sub> Co/C	Pt <sub>3</sub> Co/C	Pt <sub>3</sub> Co/C
Metal loading, % wt/wt			24	28	30
Particles size	Sherrer equation	$\langle D \rangle_{111}$ , nm	3,0	3,9	4,7
	Single line method	$\langle D \rangle_{111}$ , nm	3,2	4,1	4,8
		$\Delta d/d$ , 10 <sup>-2</sup>	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
		$\sigma$ , 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 Pt<sub>3</sub>Co nanoparticles size distribution.

Gistograms of size distribution for Pt<sub>3</sub>Co/TIMREX different samples.



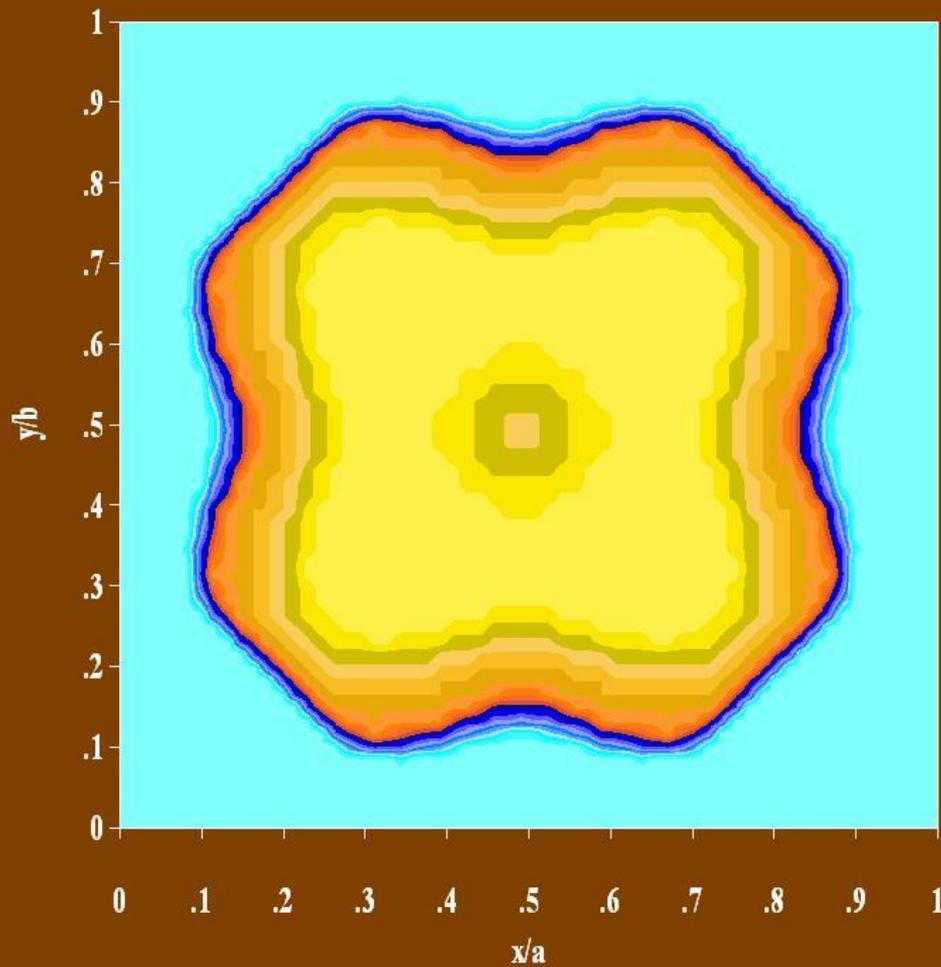
E27-3.tif - Программа просмотра изображений

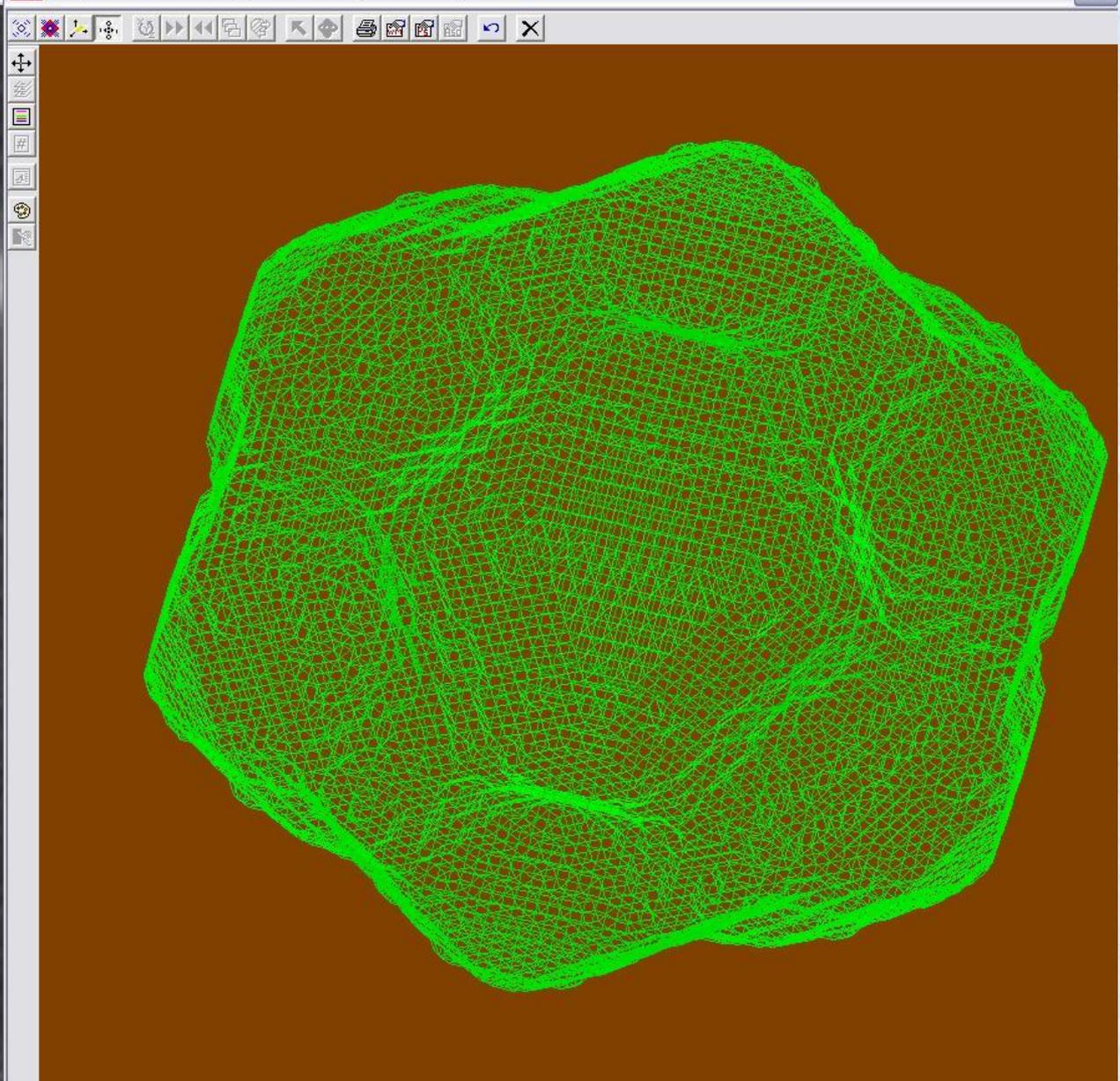
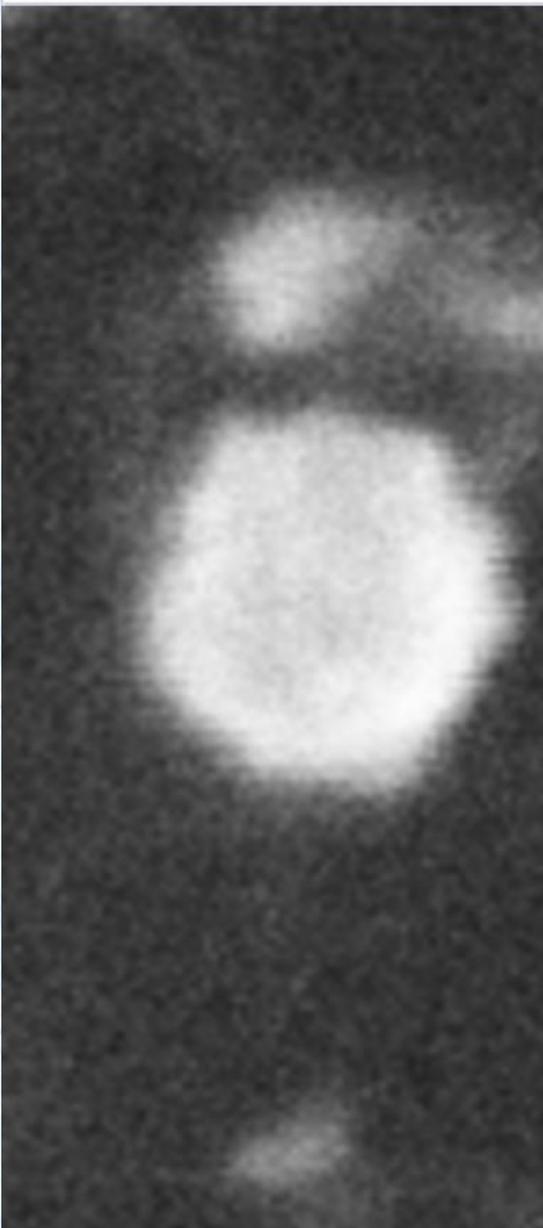
Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram



e27-61.tif - Программа просмотра изображений

Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram





# ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

## ПЛЮСЫ

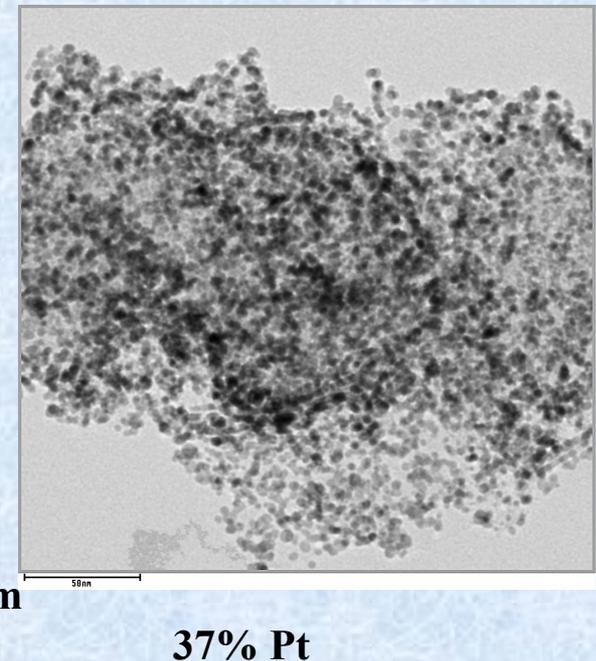
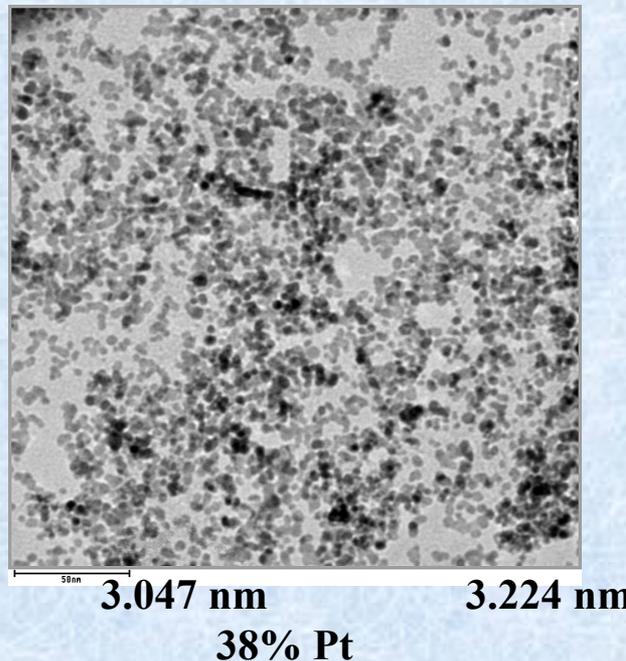
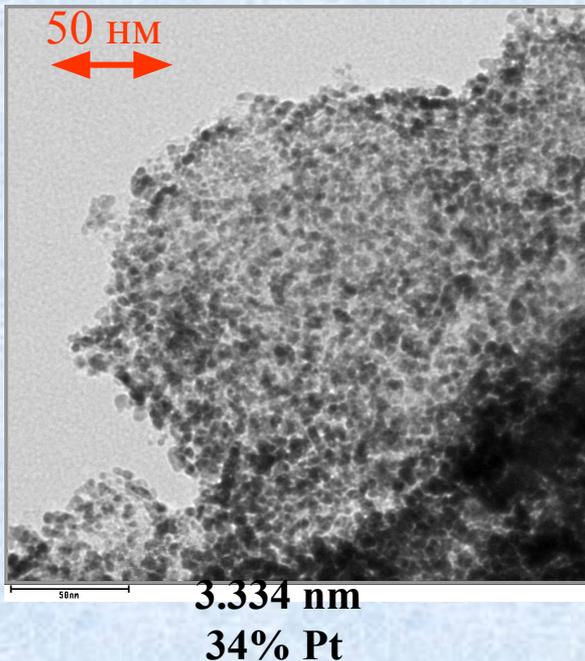
Прямой метод непосредственного наблюдения. Позволяет видеть агломераты, оценивать поверхностное распределение наночастиц, определять форму нанокристаллов, рассчитывать ср. размер частиц и его дисперсию.

Размер наночастиц и кристаллитов – не одно и то же.

## МИНУСЫ

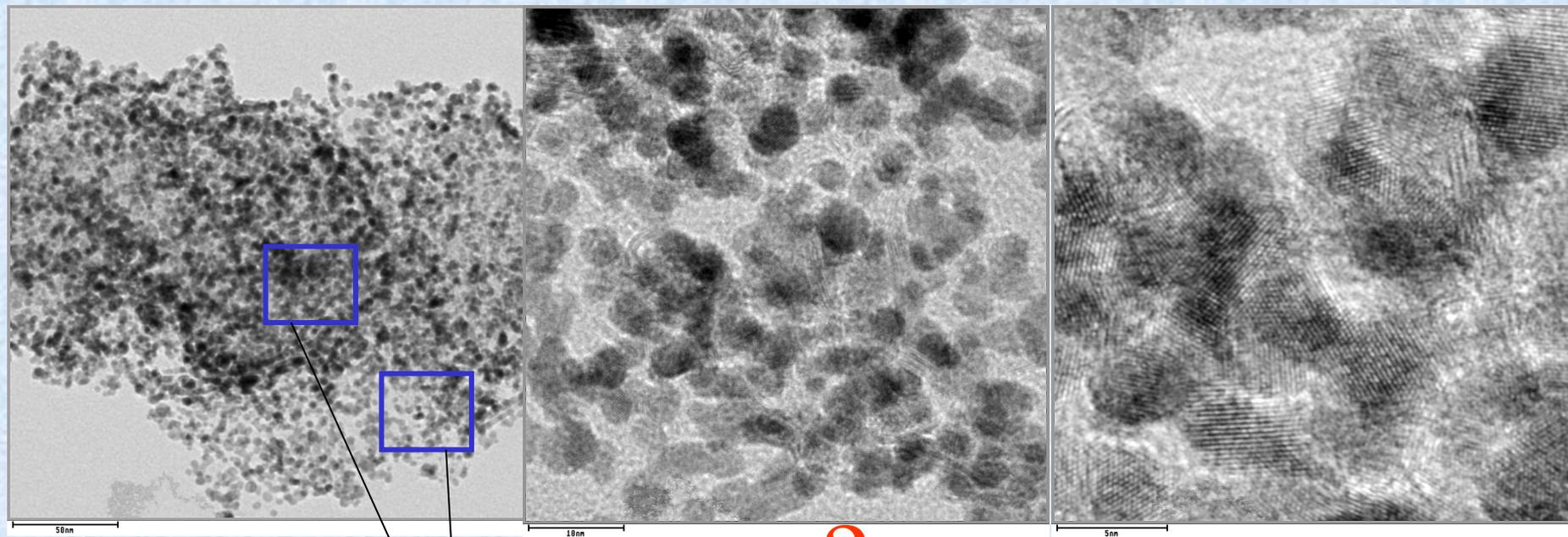
1. Дорогостоящий метод.
2. Выбор изучаемых объектов произволен.
3. Трудно разделять частицы Me, находящиеся на противоположных сторонах частицы С-носителя.

Рис. Микрофотографии трех образцов Pt/C



# Проблема выбора участка поверхности

Рис. Микрофотографии Pt/C катализатора, синтезированного полиольным методом



50 нм

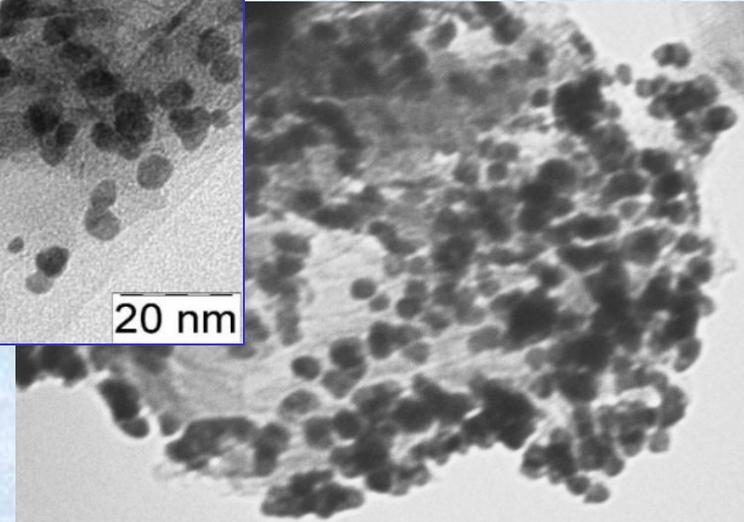
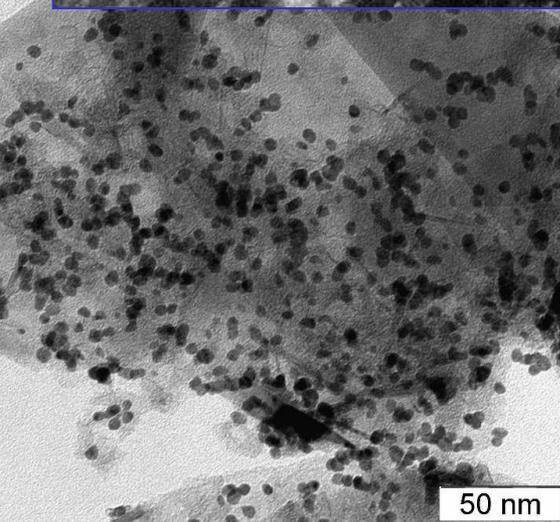
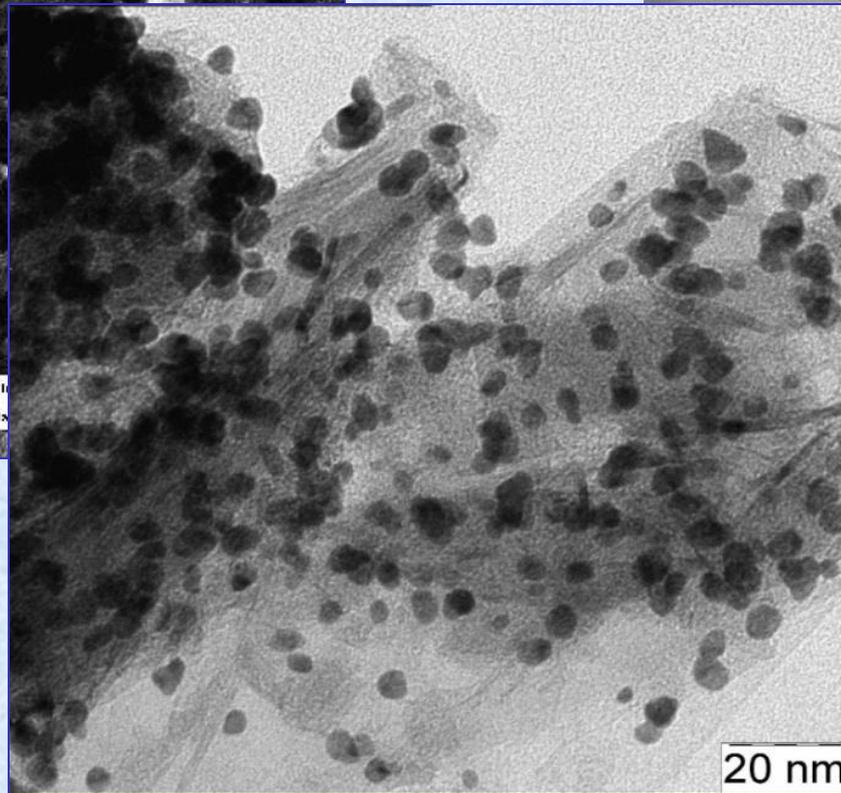
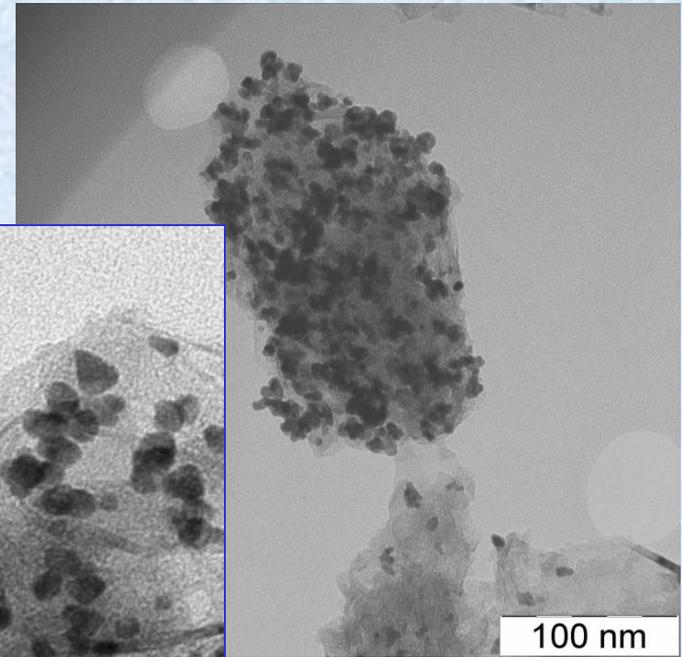
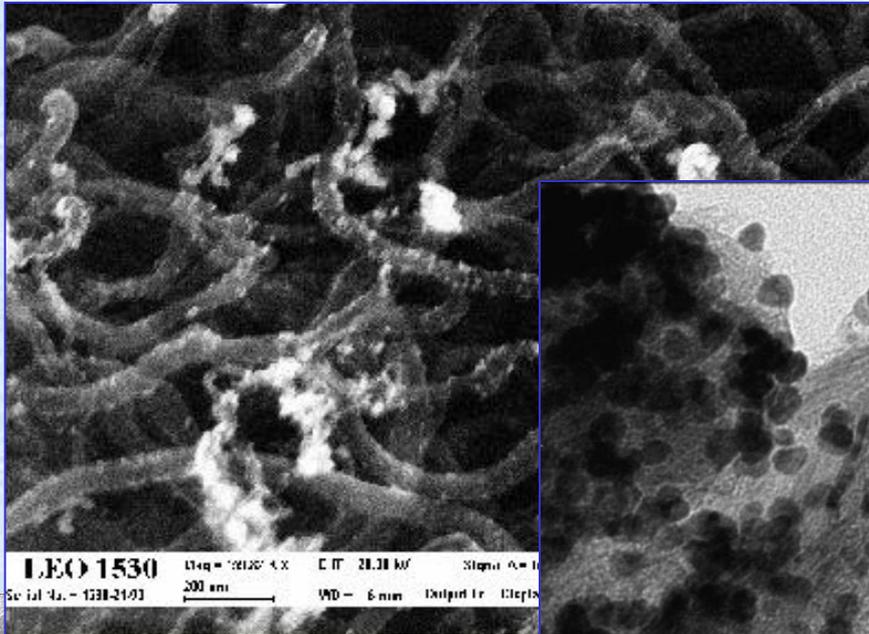
10 нм

5 нм

?

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

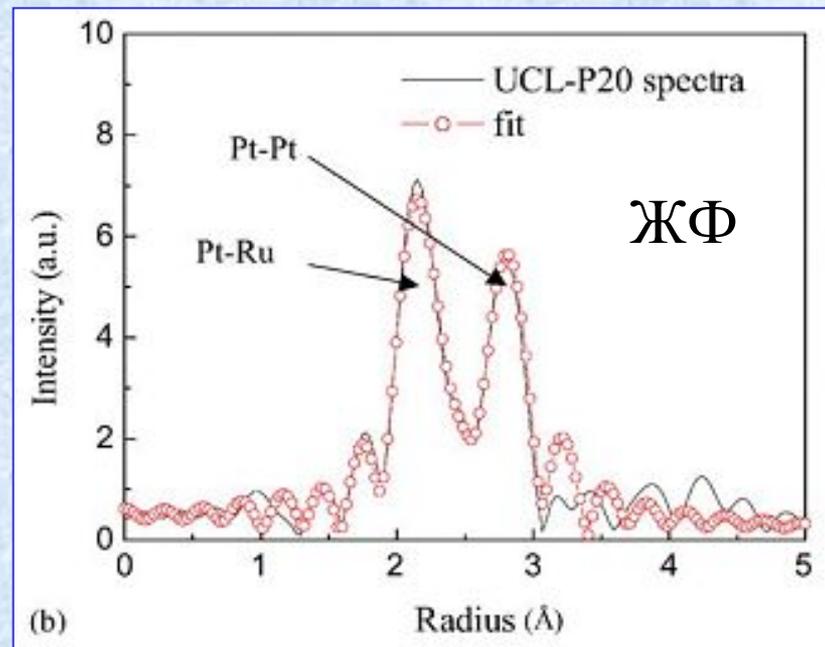
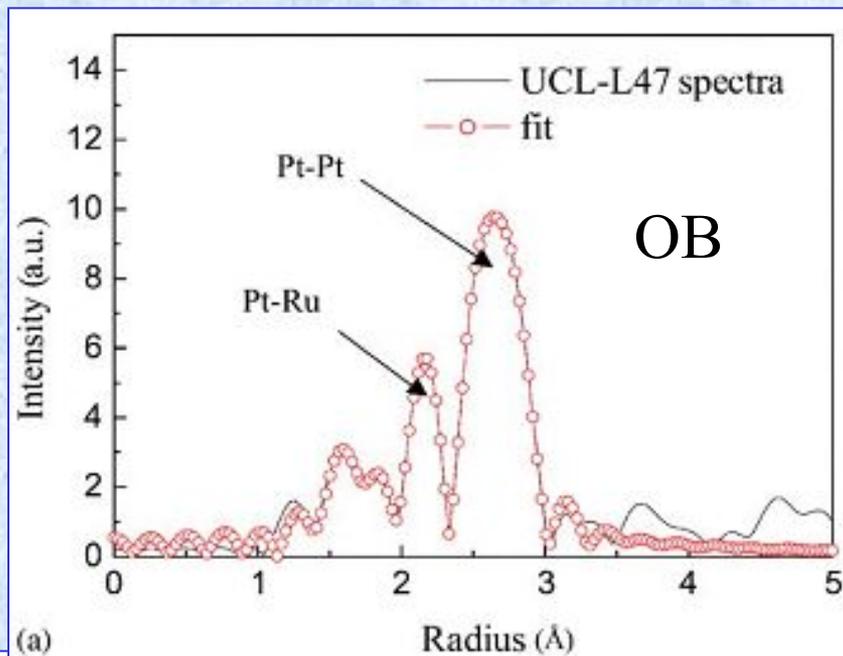
# TEM and SEM images of some Pt-Me/C catalysts synthesized in Southern Federal University in 2007



# Исследование атомной структуры сплавов, составляющих наночастицы

## Представление об информативности метода EXAFS

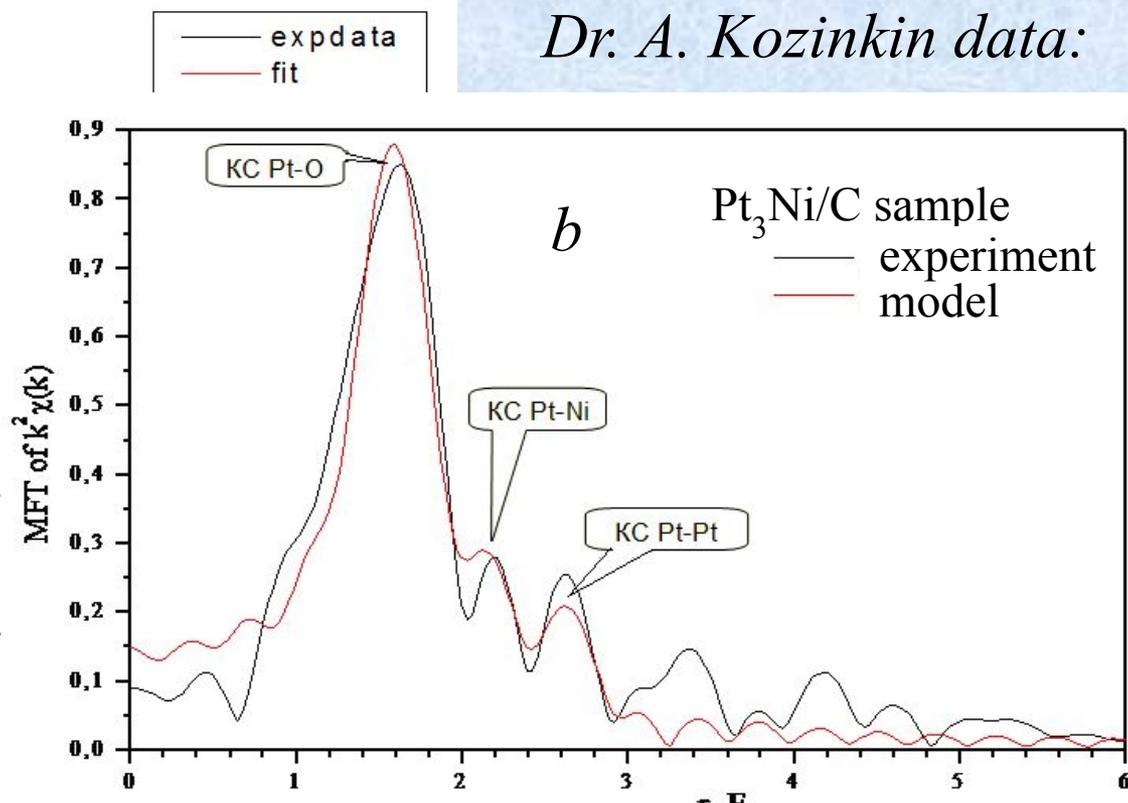
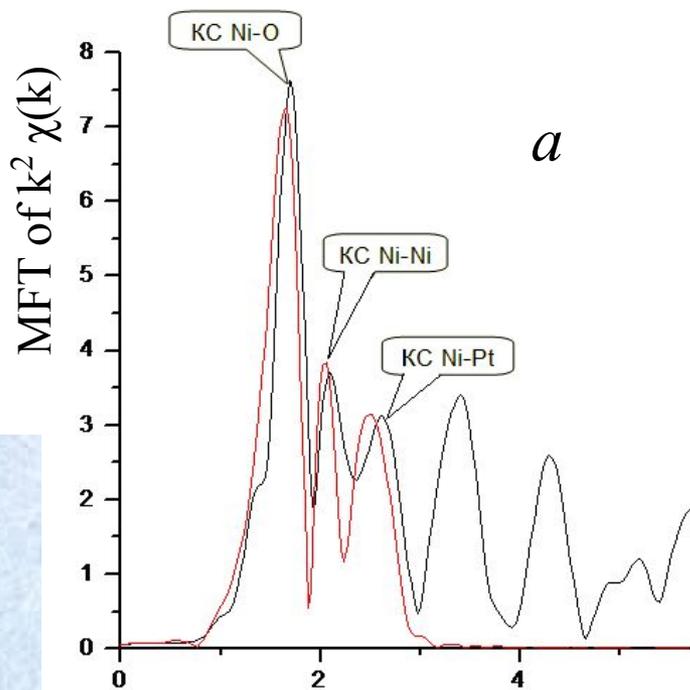
(Исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения;  
Extended X-ray Absorption Fine Structure)



Положение пика соответствует расстоянию от поглощающего атома до атомов ближайшего окружения с точностью до фазовой поправки ( $\delta_i$ ), 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).

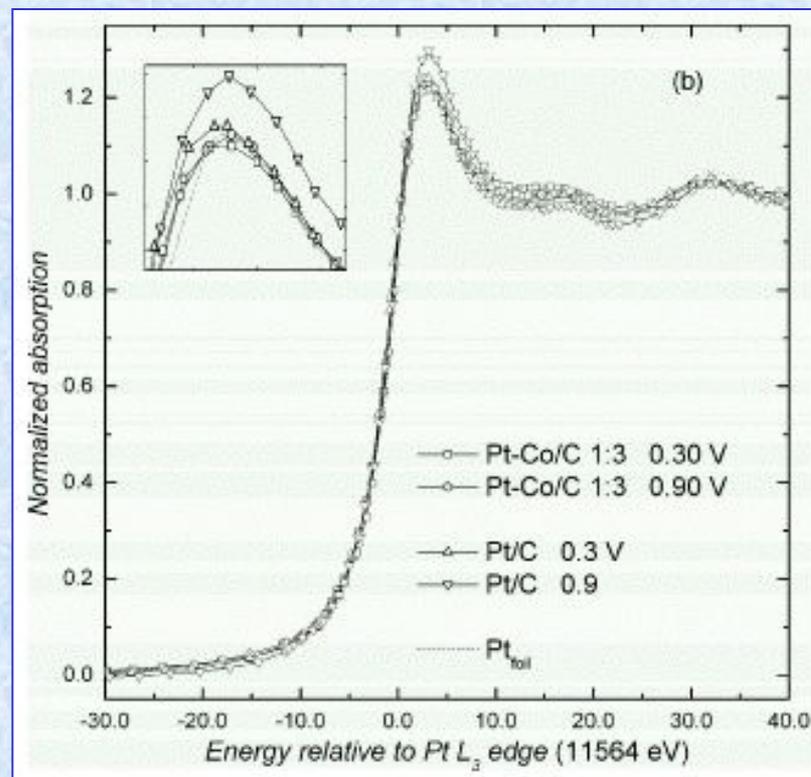
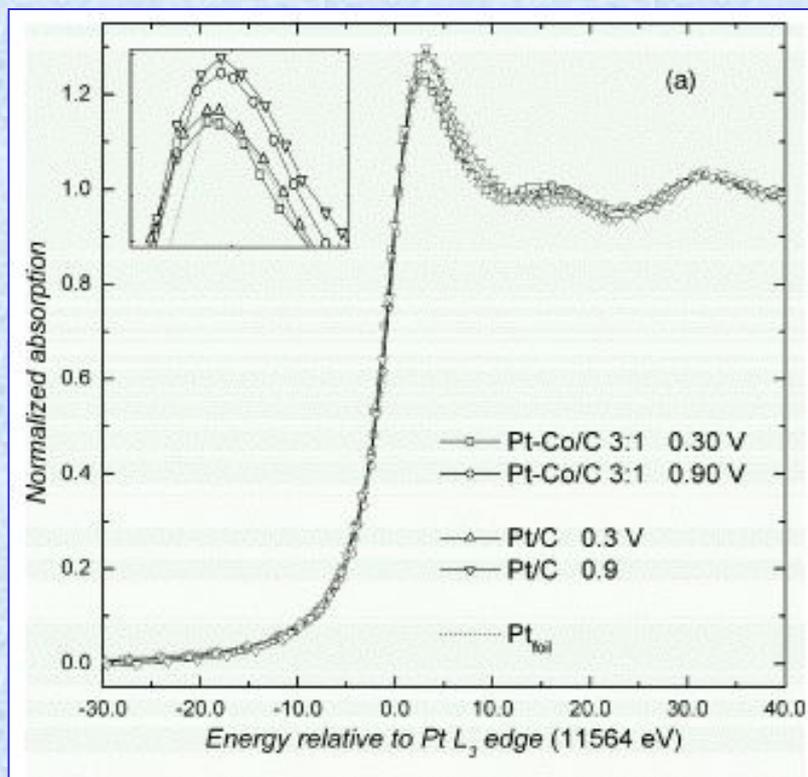


*Dr. A. Kozinkin data:*

Fig. Modulus of Fourier Transform Ni K- edge EXAFS-functions Pt<sub>3</sub>Ni (a) and MFT Pt  $L_{III}$ - edge EXAFS-functions Pt<sub>3</sub>Ni (b).

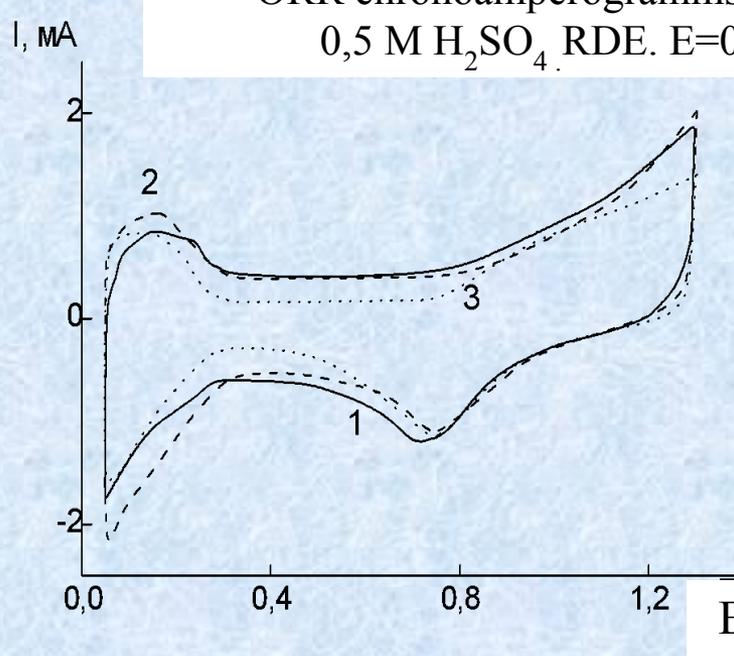
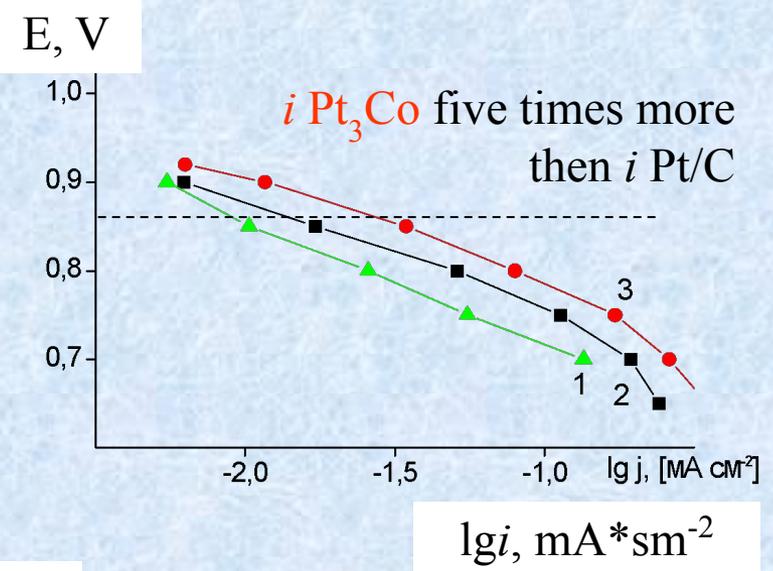
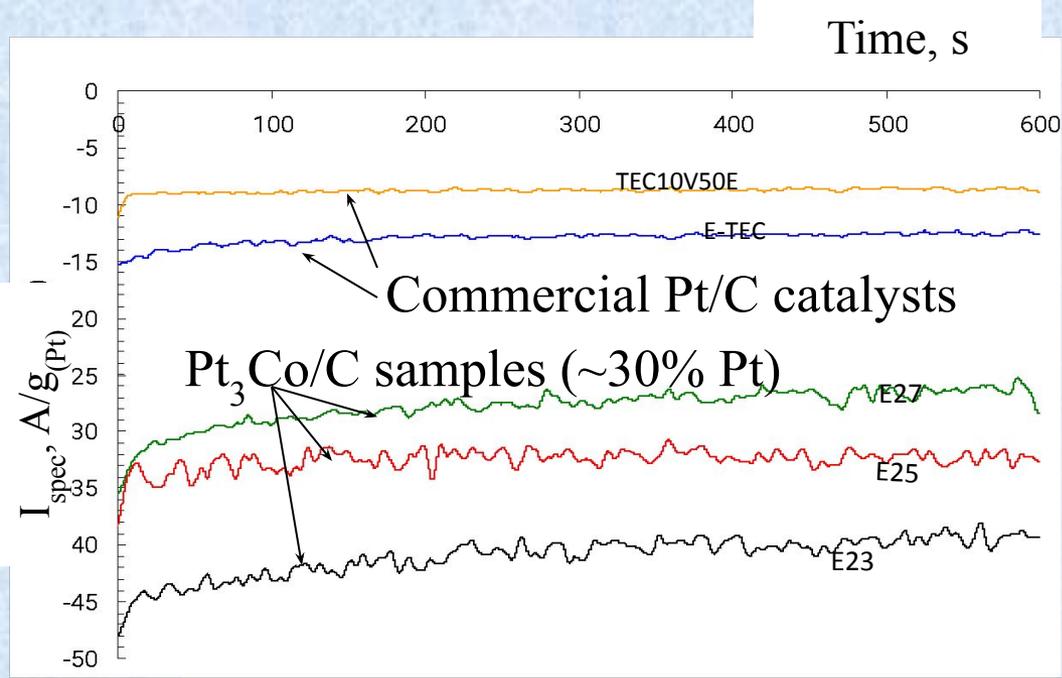
***EXAFS data will represent an intensity of Ni – Ni, Pt – Pt and Pt-Ni interaction.***

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



Сравнивая изменение интенсивности сигнала для Pt/C и Pt<sub>x</sub>Co/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 PtCo<sub>3</sub>/C электрокатализатора окисление поверхности менее характерно, чем для Pt<sub>3</sub>Co/C. *Вывод не бесспорен.*

# Оценка каталитической активности



CV of Pt/C (1), Pt<sub>3</sub>Ni/C (2), Pt<sub>2</sub>Co/C (3) electrodes. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ar atm.

Steady-state polarisation curves for ORR. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pt/C (1), Pt<sub>3</sub>Ni/C (2), Pt<sub>2</sub>Co/C (3) electrodes.  $\omega = 600 \text{ s}^{-1}$ .  $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ .

## Activity in ORR

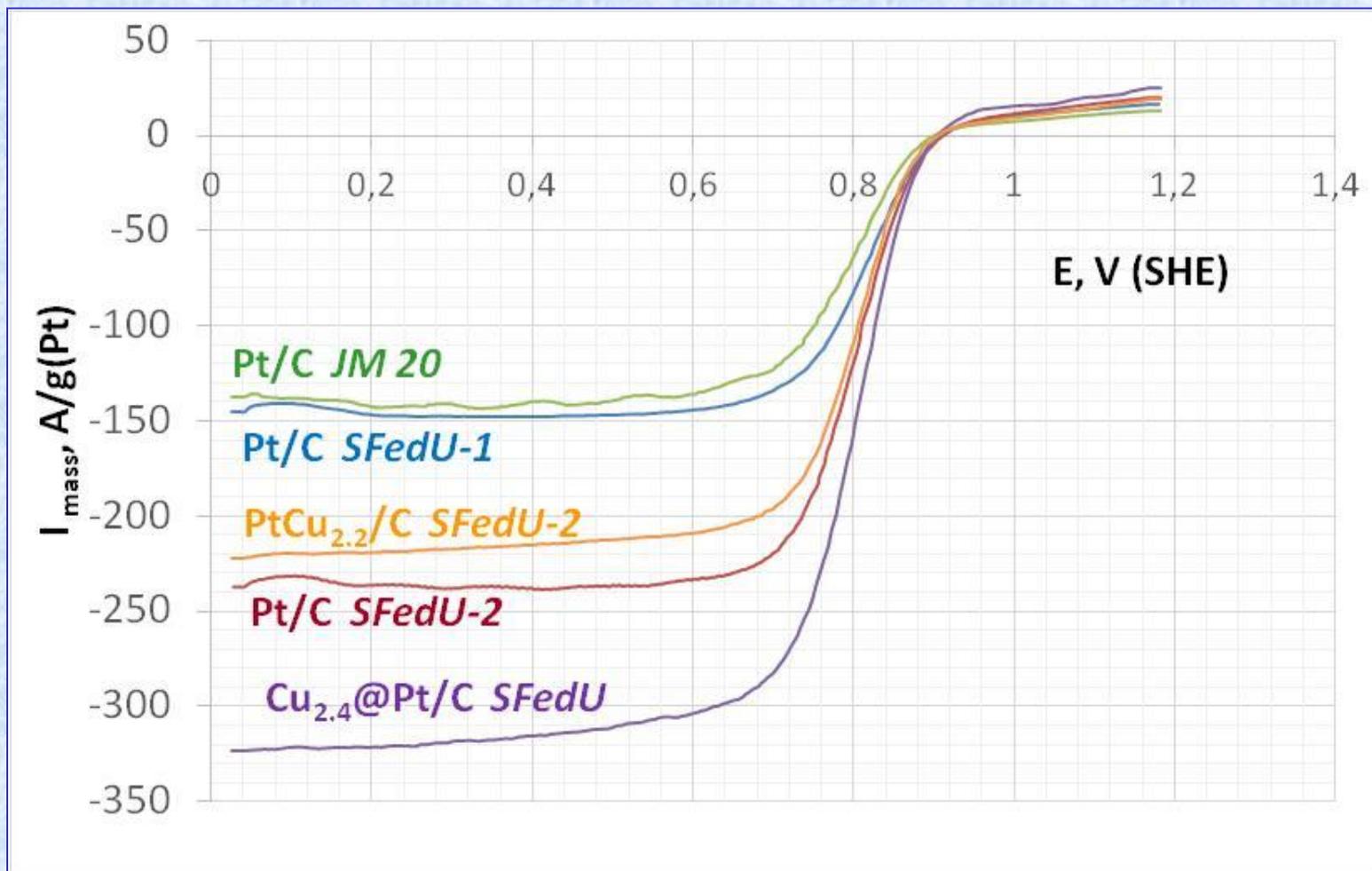


Fig. LSV some Pt/C, PtCu/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. 1600 rpm. O<sub>2</sub>. 0.1 M HClO<sub>4</sub>. (After 100 CV cycles).





Power Supply  
Model: PEL50-1

EMERGENCY STOP

UNIVERSITY MODEL FUEL CELL TEST STATION

FUEL CELL

EMERGENCY STOP

Gauges and control panel on the left side of the equipment.



SAMSUNG

Magic Synthesizer

VSP

**BioLogic**  
A world leader in  
T: 01-922-4444  
New Science

VMP3B-20

COM





IRIS Intrepid II XSP

Thermo  
Scientific Corporation



## 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](http://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.