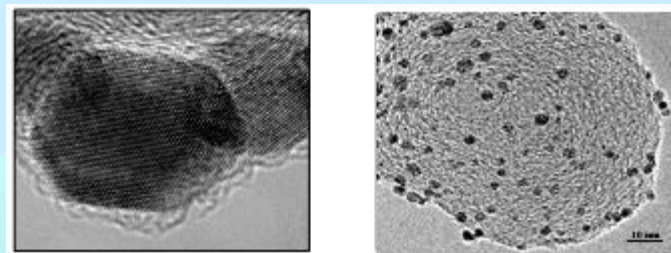
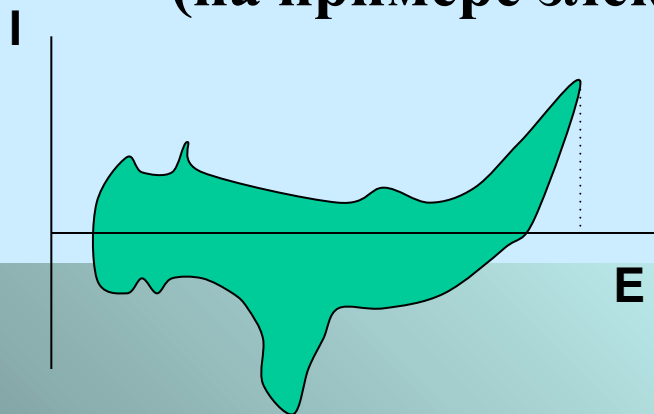


**Методы исследования наноструктурных
композиционных электродов
(на примере электрокатализаторов для ТЭ)**



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

Модели металлических нанокатализаторов*

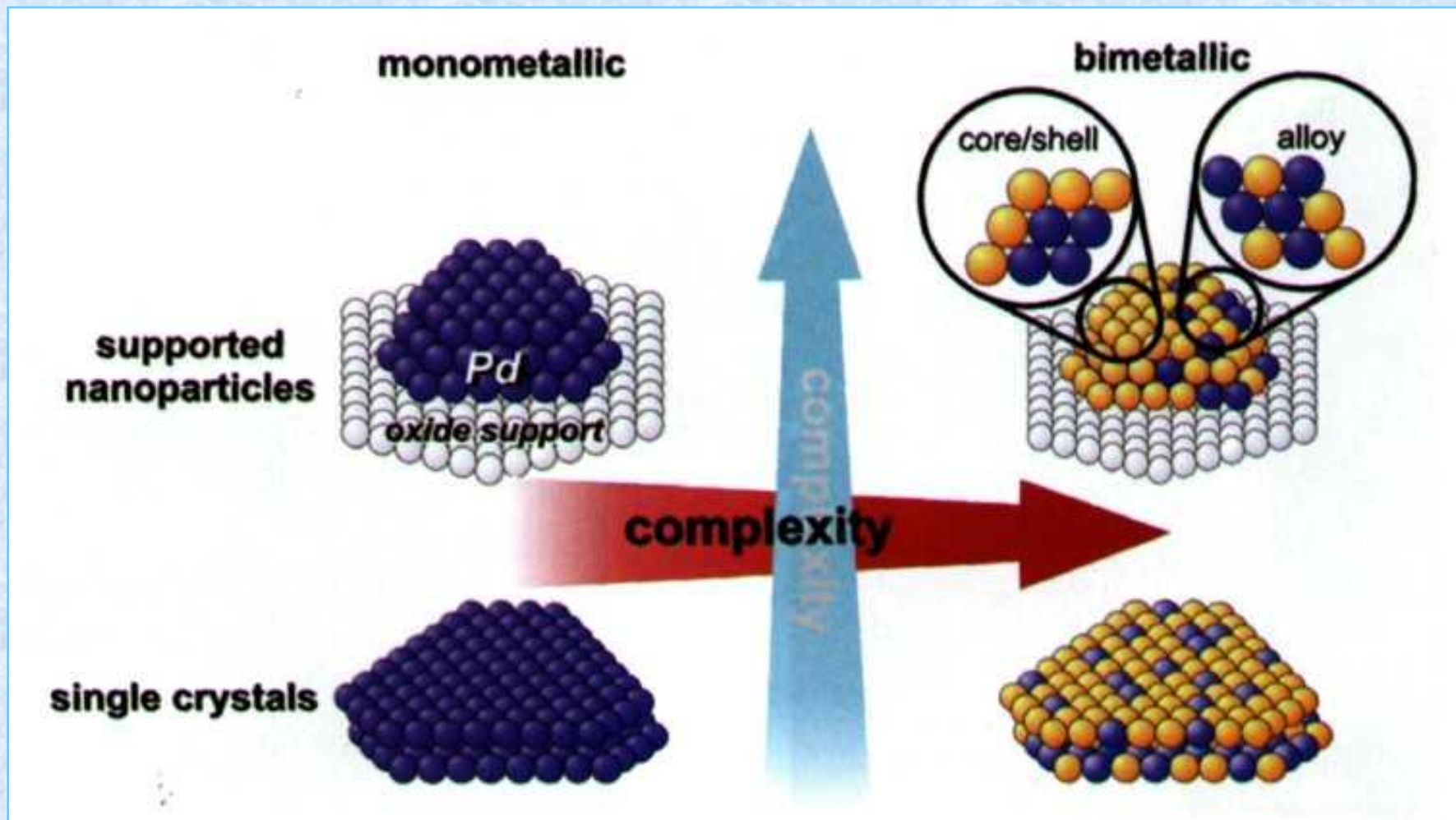
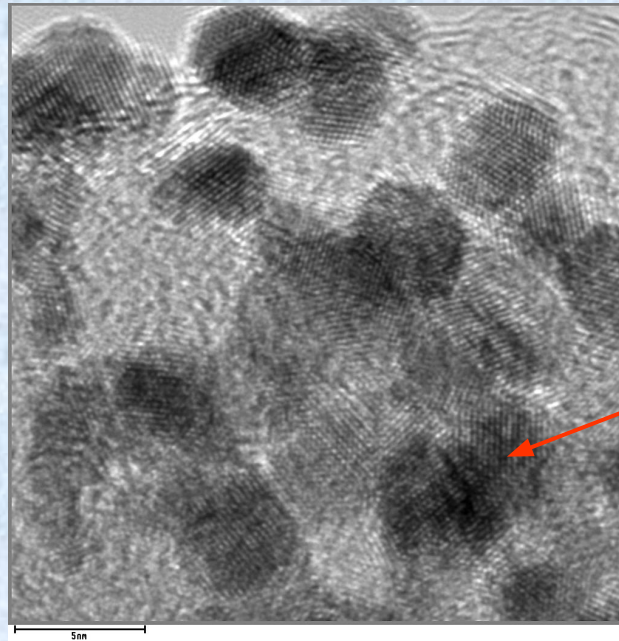
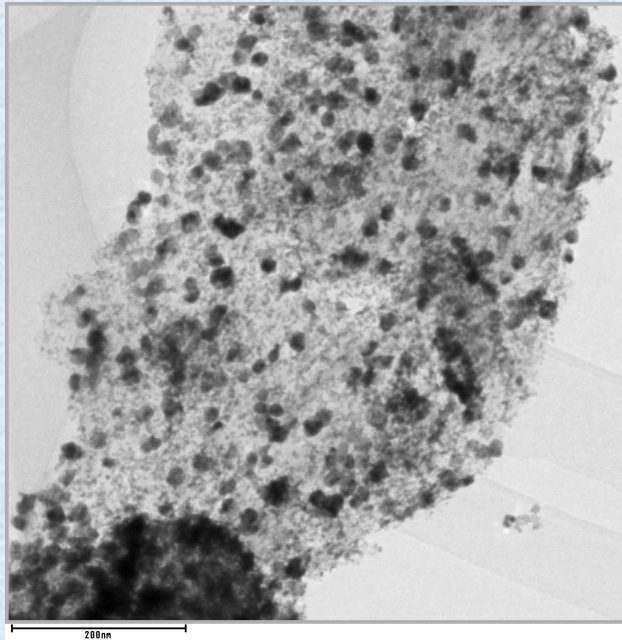


Рис. Схематическое изображение часто используемых моделей металлических и биметаллических катализаторов

*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



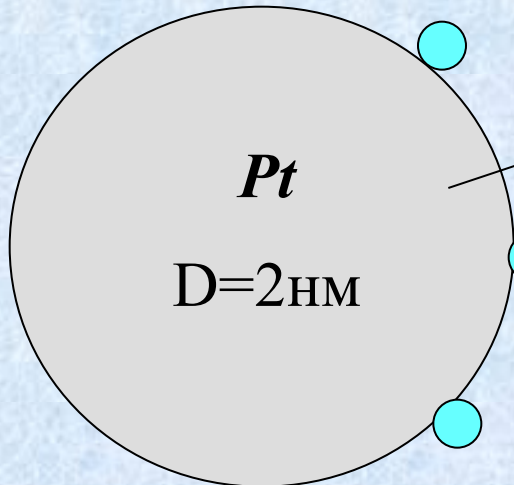
Электронно-микроскопические фотографии (ПЭМ) платинированного углерода

Pt

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

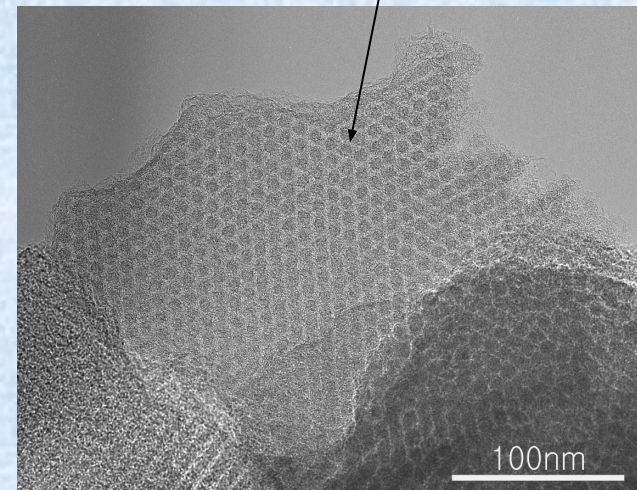
200 nm

5 nm



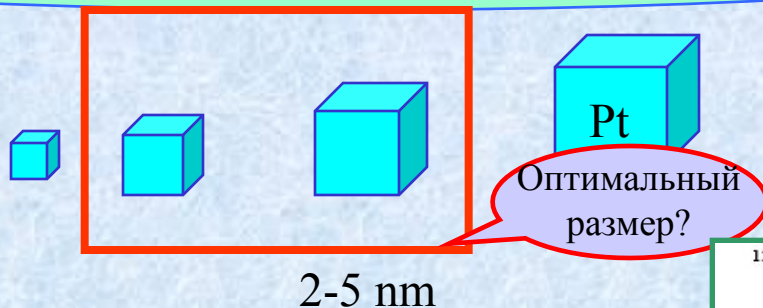
Соотношение размеров наночастицы *Pt* и молекулы O_2

O_2
 $\sim 0,12 \text{ нм}$



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

-получить наночастицы оптимального размера и



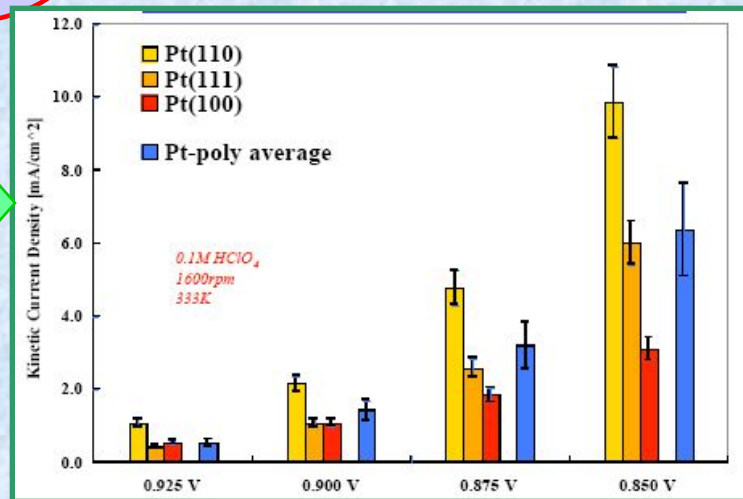
- оптимальной кристаллической структуры (желательно {110});

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

- упорядочить распределение наночастиц по поверхности С-подложки;

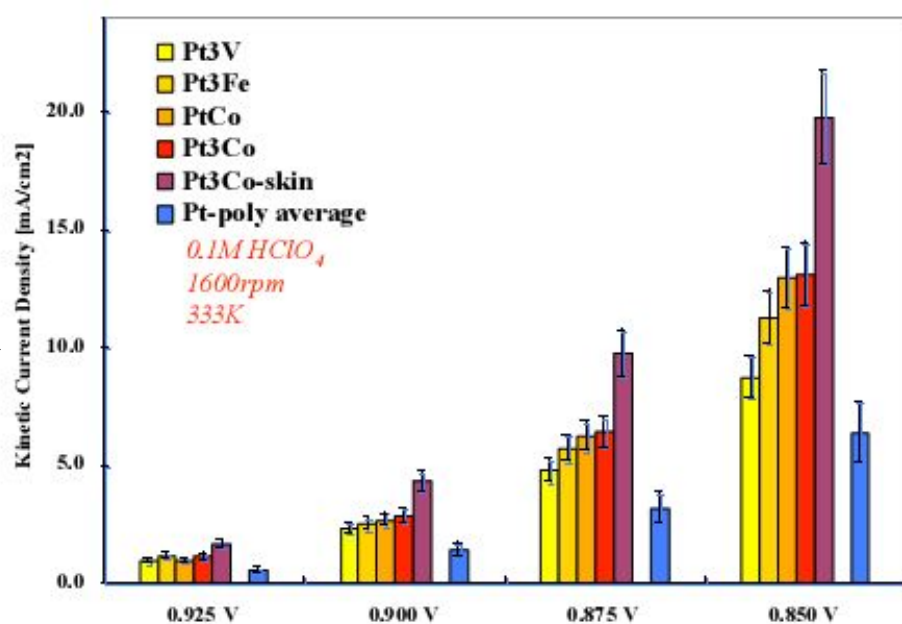
- повысить устойчивость катализатора к ядам;

- 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

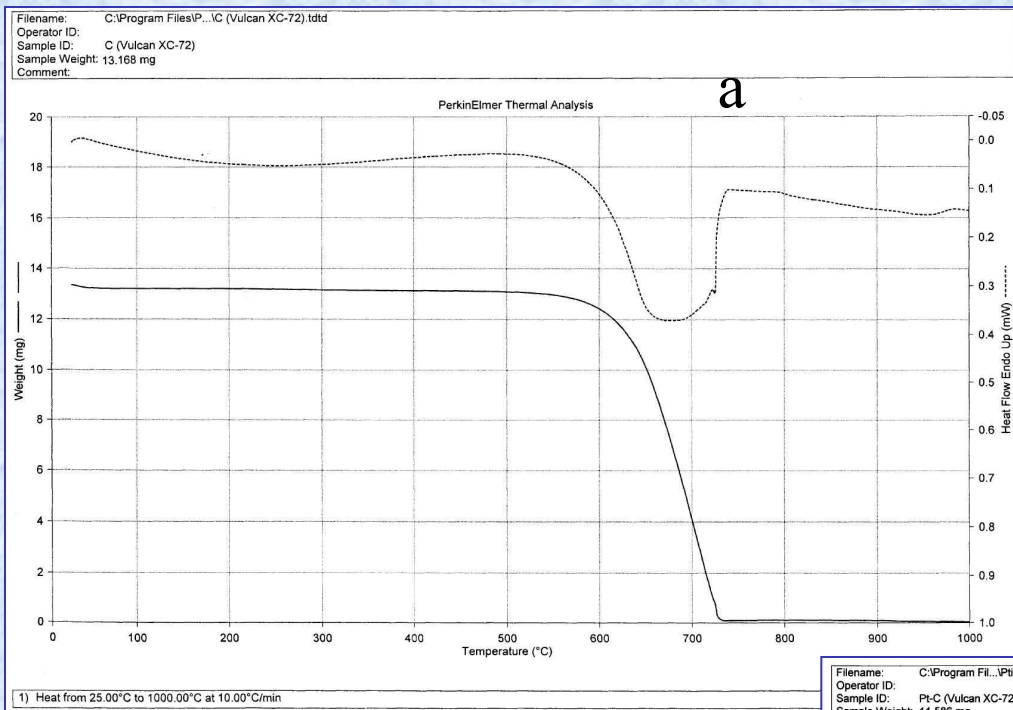
О возможностях некоторых методов исследования наноструктурных электрокатализаторов

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

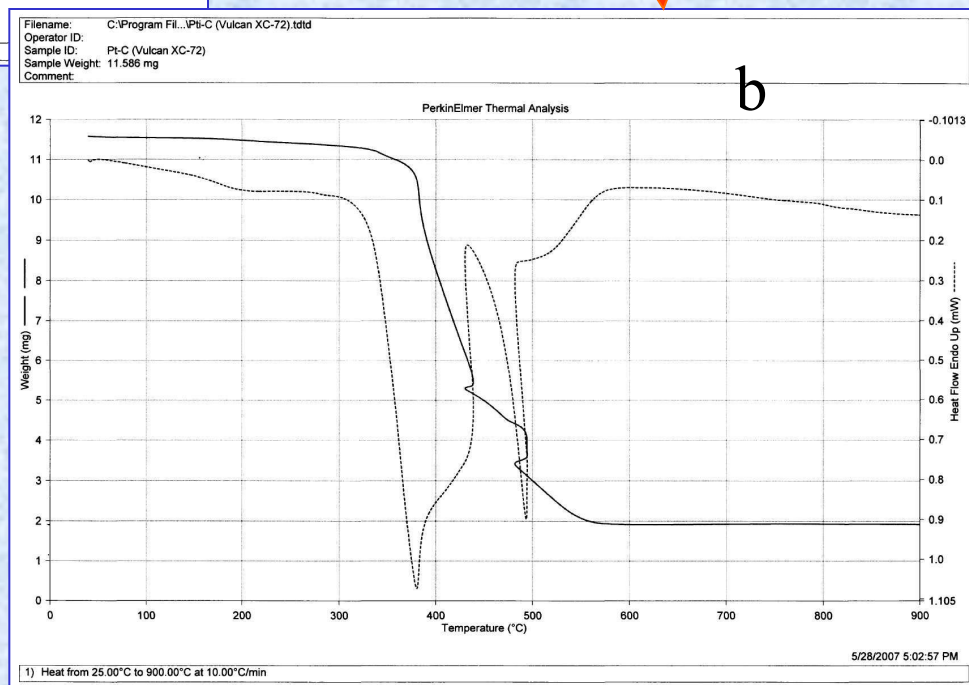
а) Термогравиметрическое **определение загрузки платины** (сплава): сжигание навески с последующим определением массы несгоревшего остатка (Pt). Для Pt/C загрузка платины в катализаторе (массовая доля, Pt loading):

$$\omega(\text{Pt}) = \frac{m(\text{остатка Pt})}{m(\text{исходного образца})} \times 100\%$$
 ,
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.

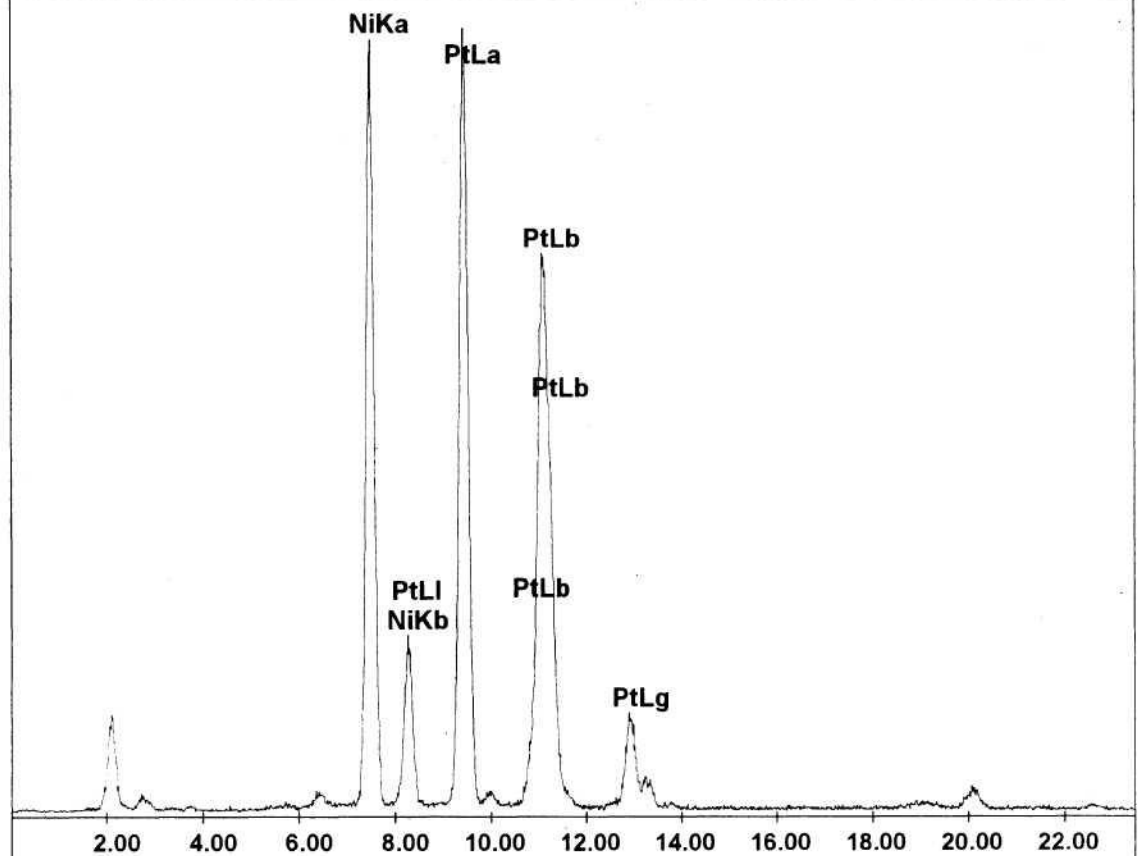
² *В случае, если сплав неоднороден или часть Me содержится в материале в виде оксида, определить состав электрокатализатора весьма сложно.*

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.

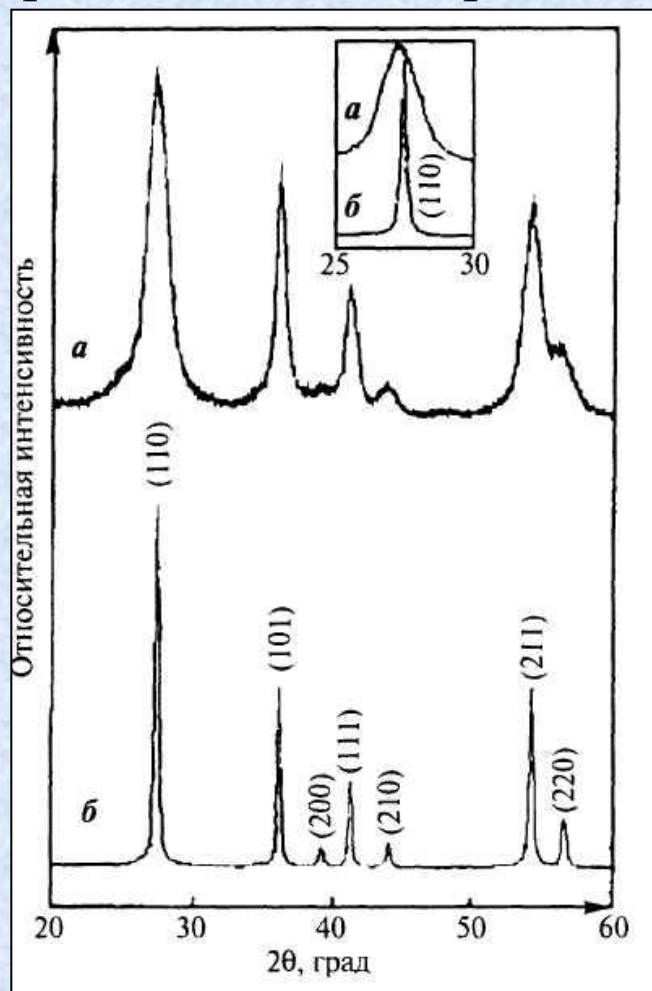


Рис. Дифрактограммы наночастиц рутила, полученных разными способами [Н.А.Шабанова, В.В. Попов, П.Д.Саркисов, *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие.*-М.:ИКЦ «Академкнига», 2006, 309 с.]

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} :

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

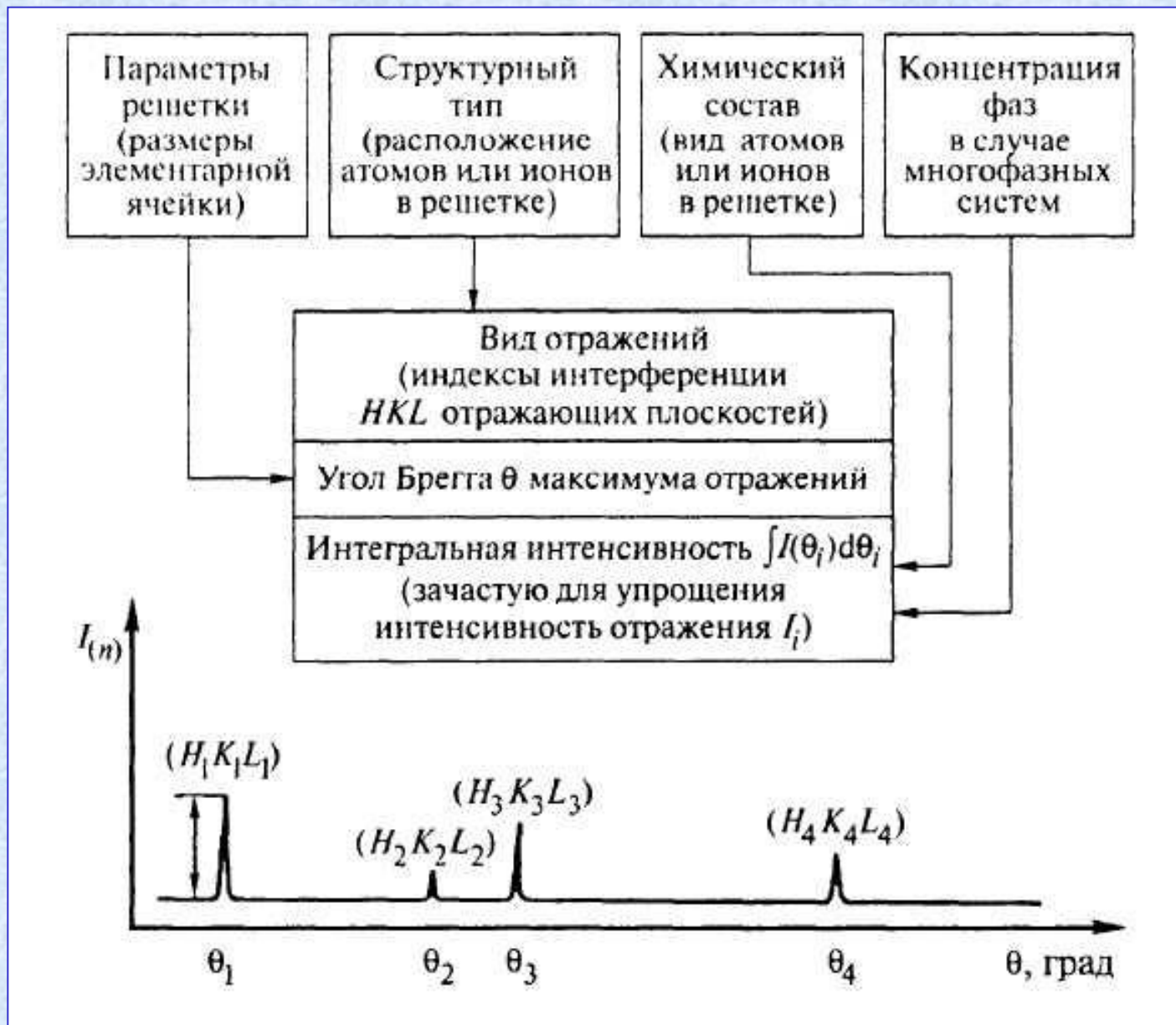
а по значению d_{HKL} определить период решетки (формулы расчета приведены в литературе).

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:

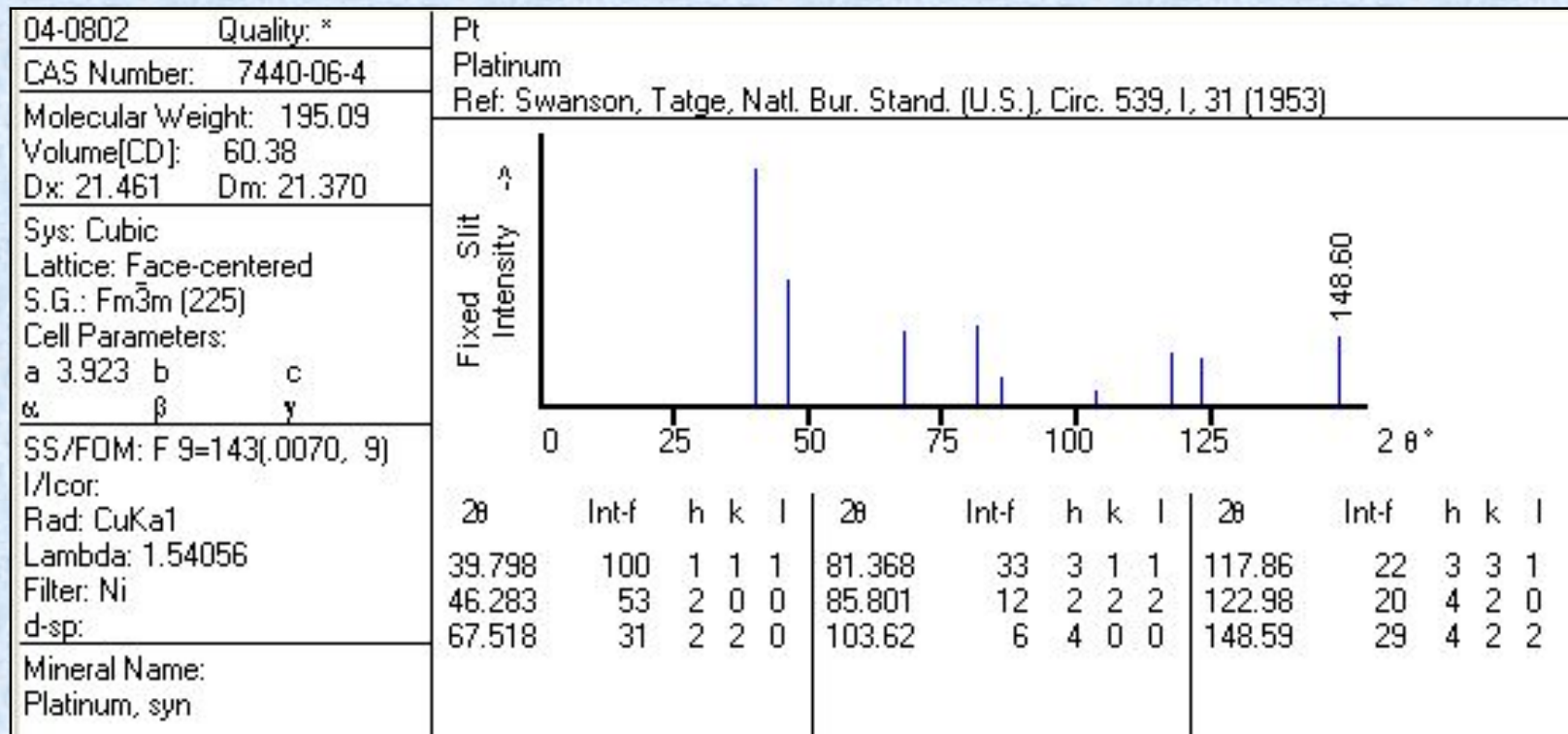
$$D = K\lambda / (\beta \cos \Theta), \text{ где } K = 0,94$$



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

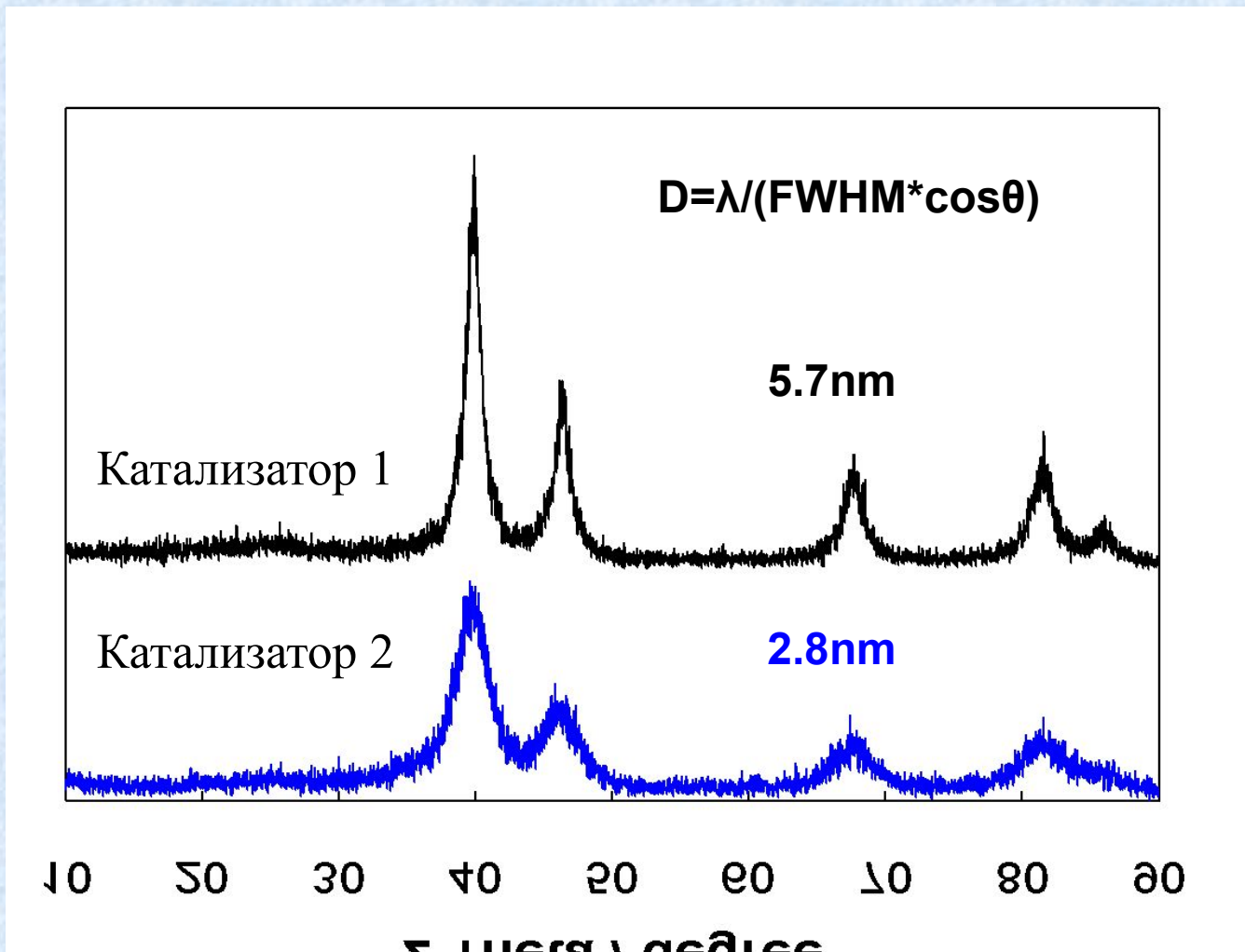
Рентгенофазовый анализ

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

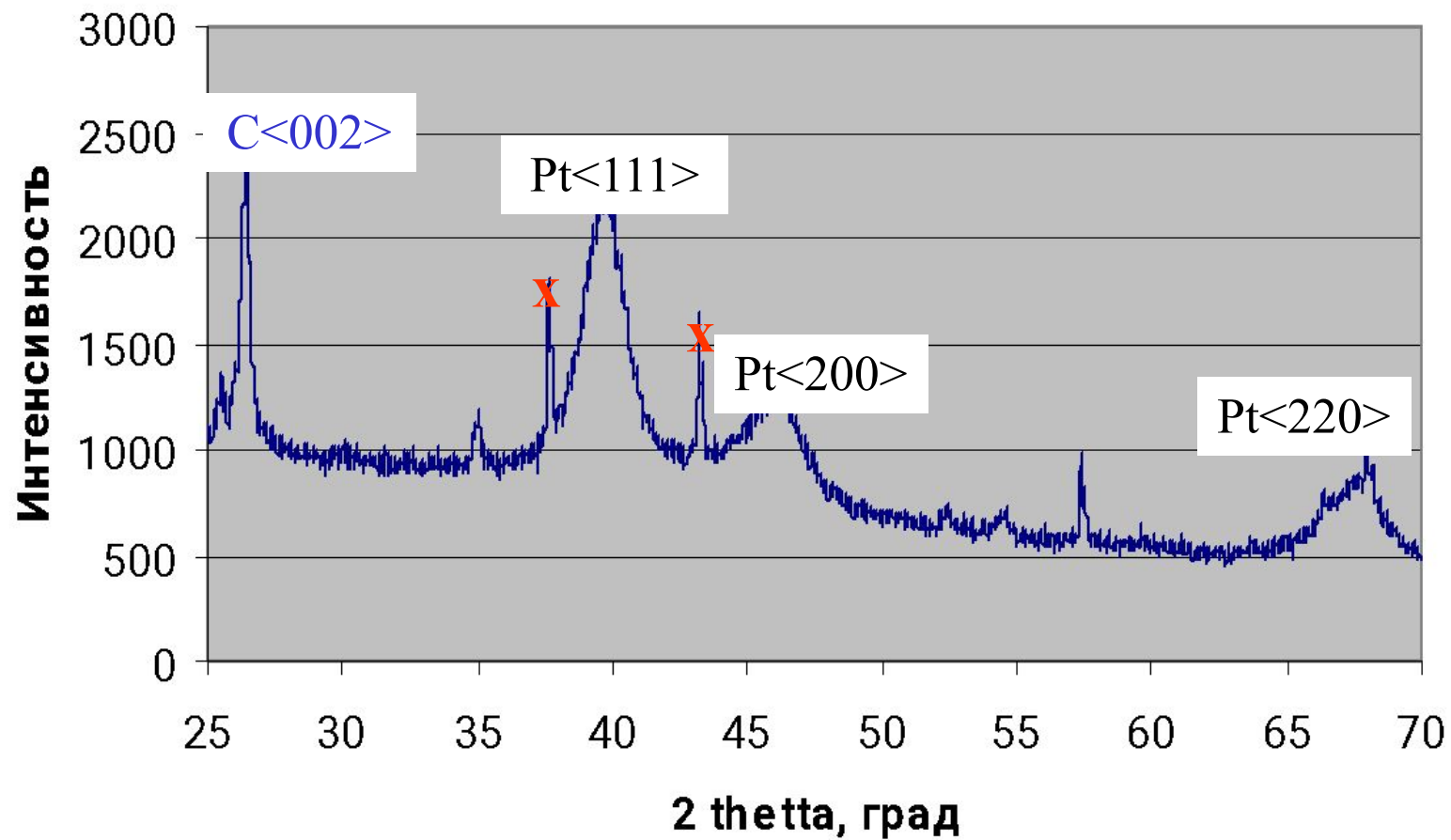


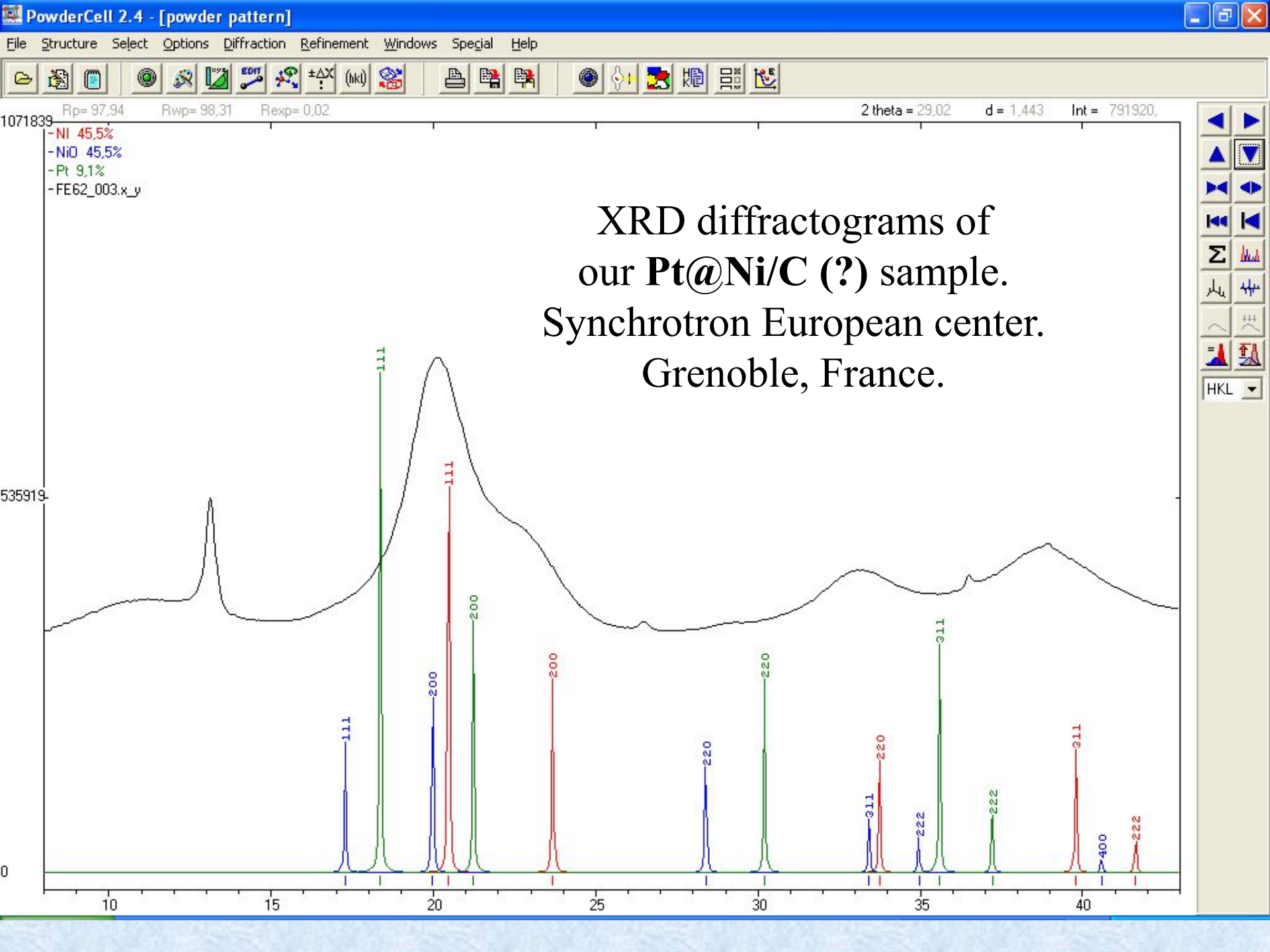
Чувствительность РФА не превышает нескольких процентов
(относительных)

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



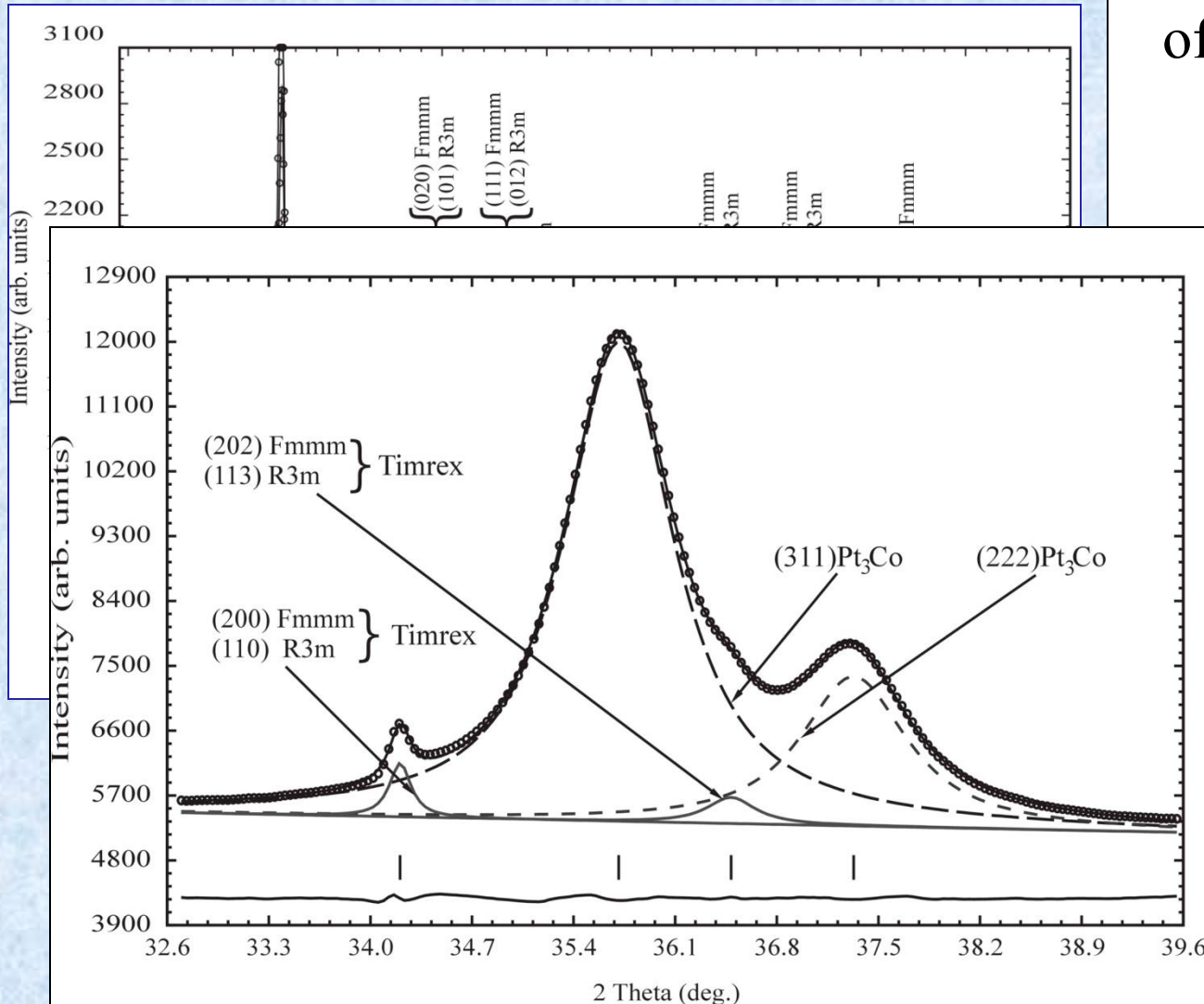
Дифрактограмма Pt/C электрокатализатора





II. Structural analysis

1. X-ray diffractometry



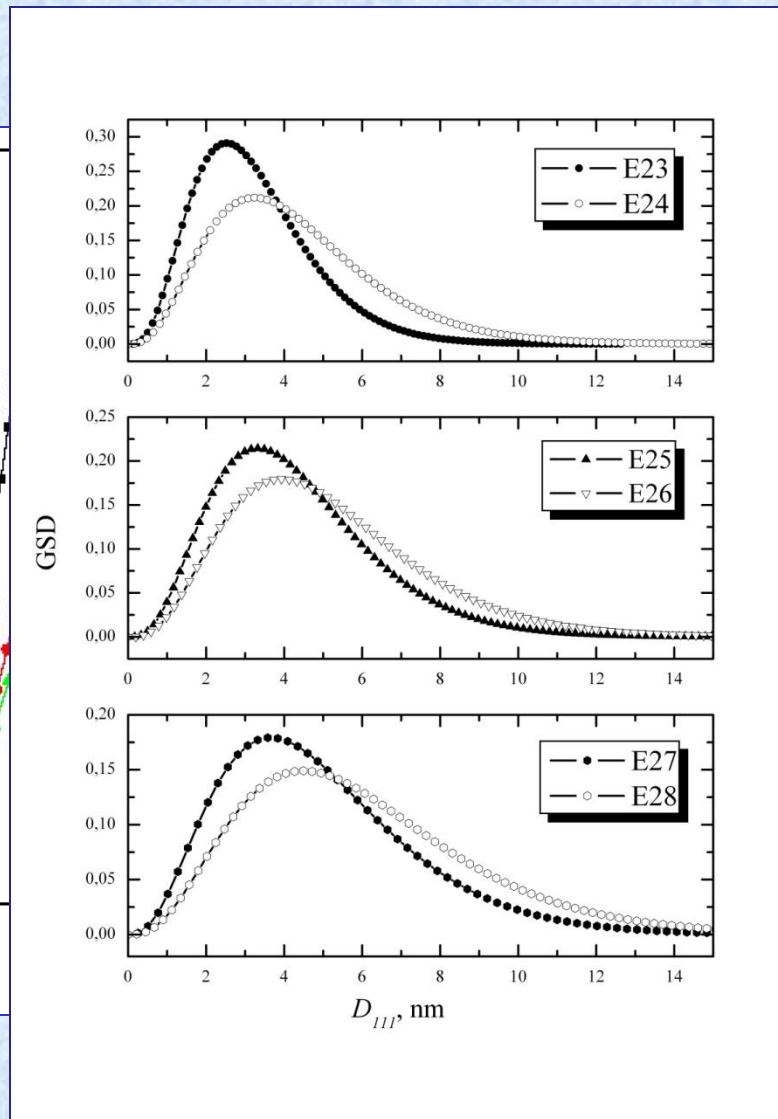
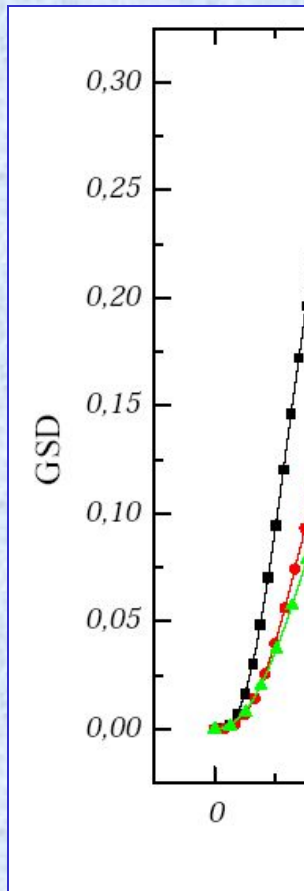
XRD diffractograms
of $\text{Pt}_3\text{Co}/\text{TIMREX}$
and TIMREX.
Synchrotron
European center.
Grenoble, France.

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

Table 1. Characteristics of synthesized Pt₃Co/C materials

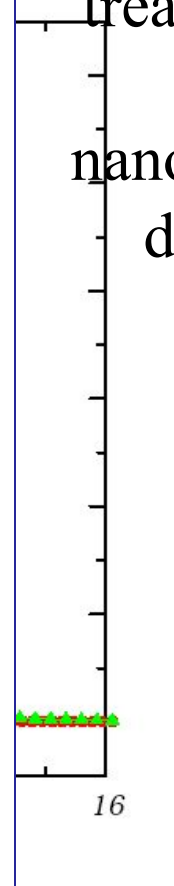
Sample			E23	E25	E27
Water content in water-organic solvent, % vol.			83	50	17
Theor. composition			Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co/C	Pt ₃ Co/C
Metal loading, % wt/wt			24	28	30
Particles size	Sherrer equation	$\langle D \rangle_{111}$, nm	3,0	3,9	4,7
	Single line method	$\langle D \rangle_{111}$, nm	3,2	4,1	4,8
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



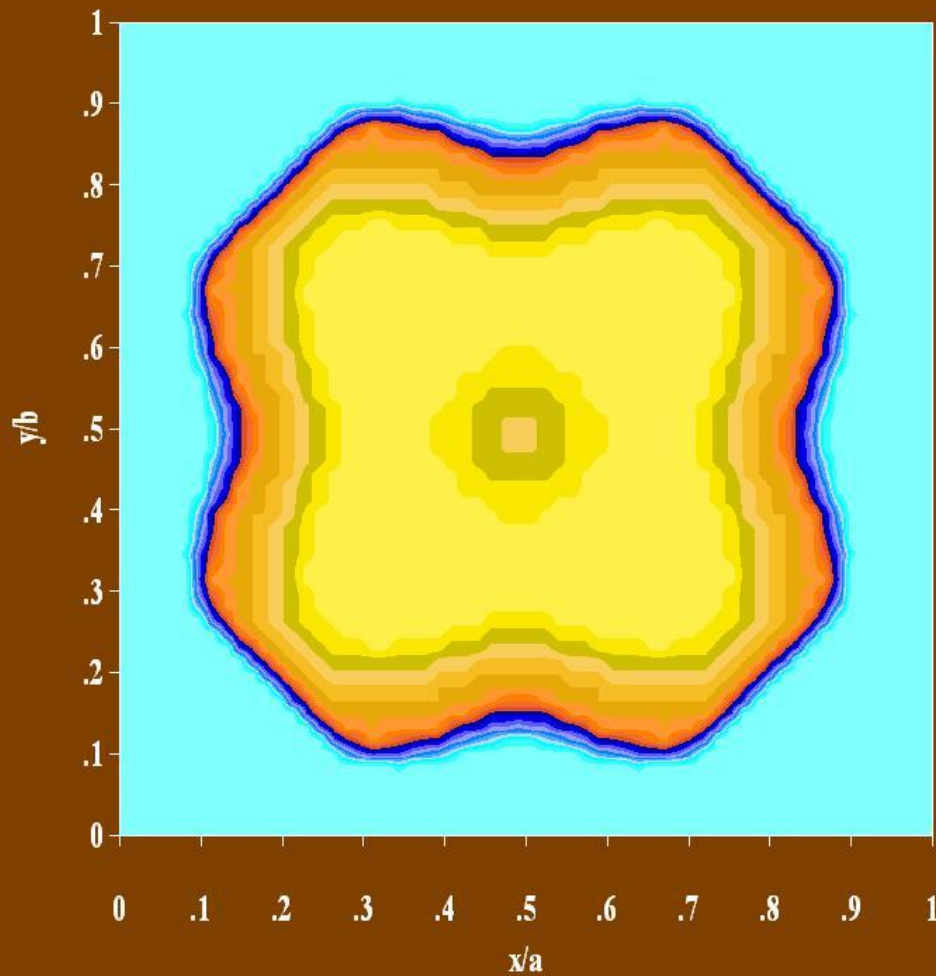
E27-3.tif - Программа просмотра изображений

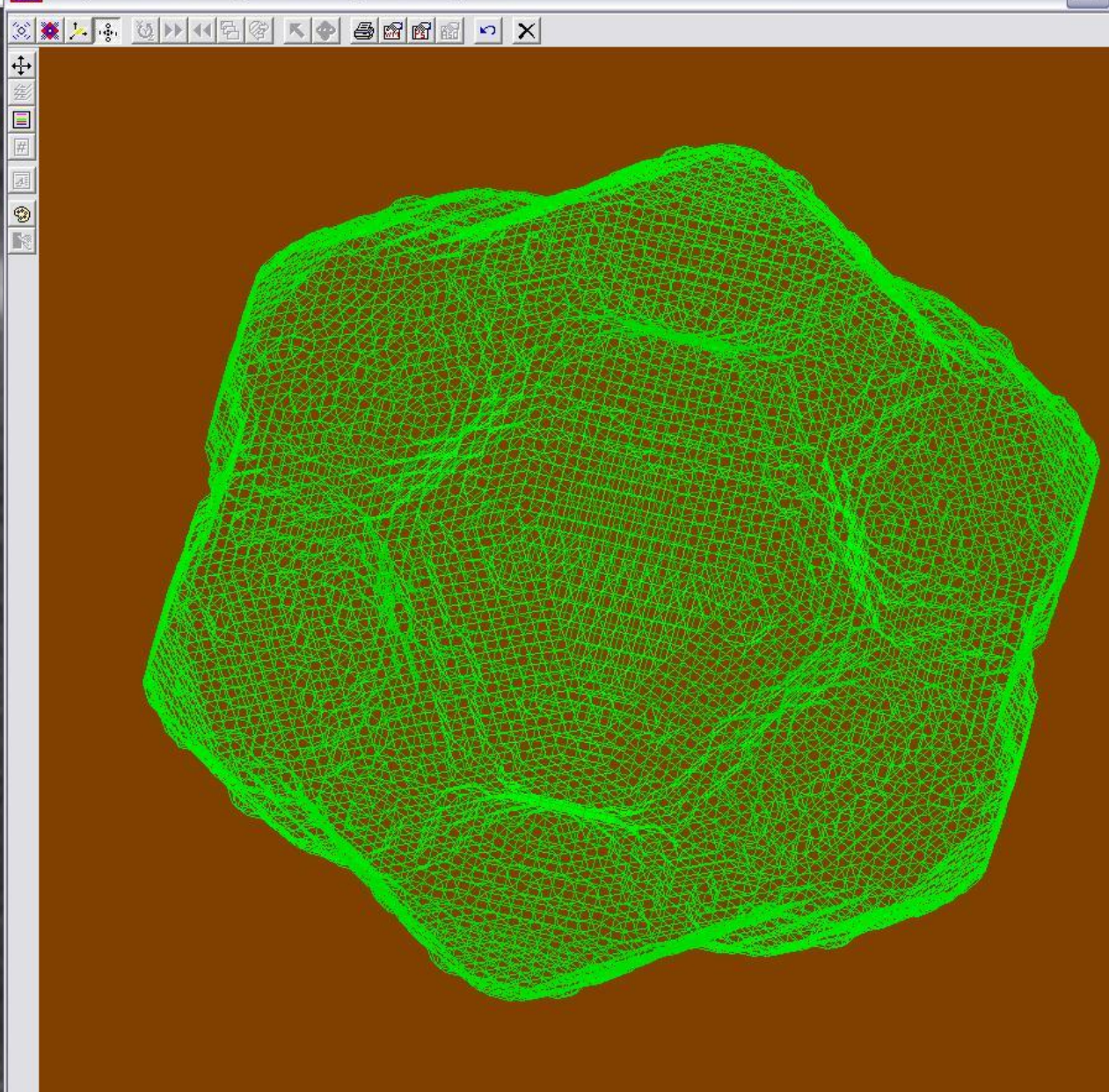
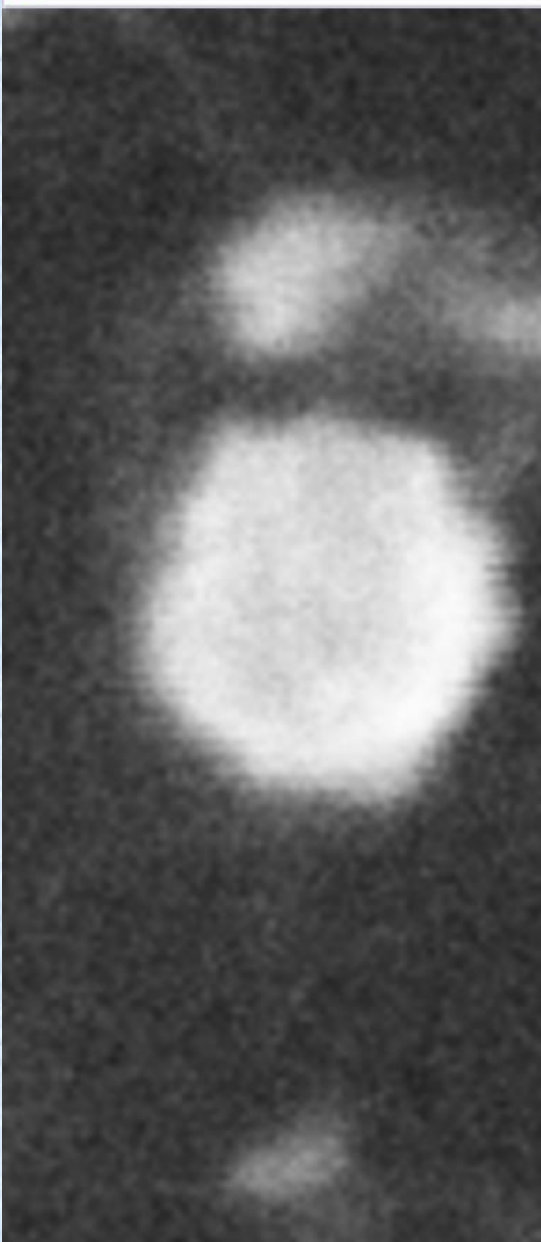
Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram



e27-61.tif - Программа просмотра изображений

Graphic Fourier Program: Average-Size Diagram





ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ

ПЛЮСЫ

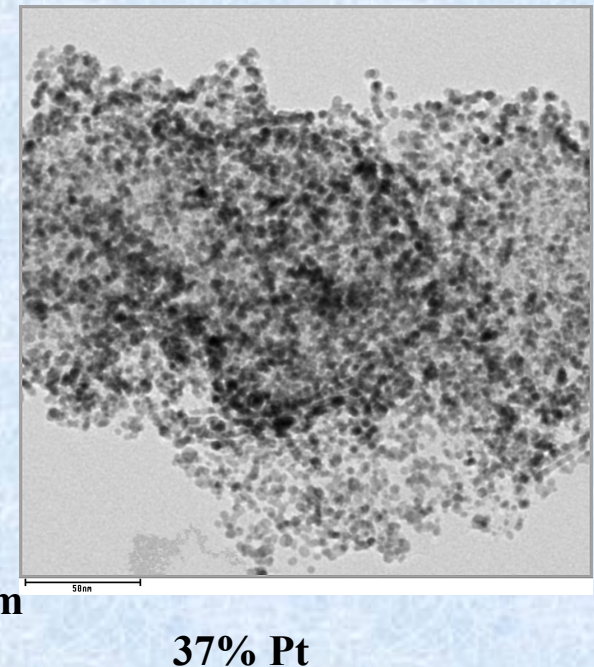
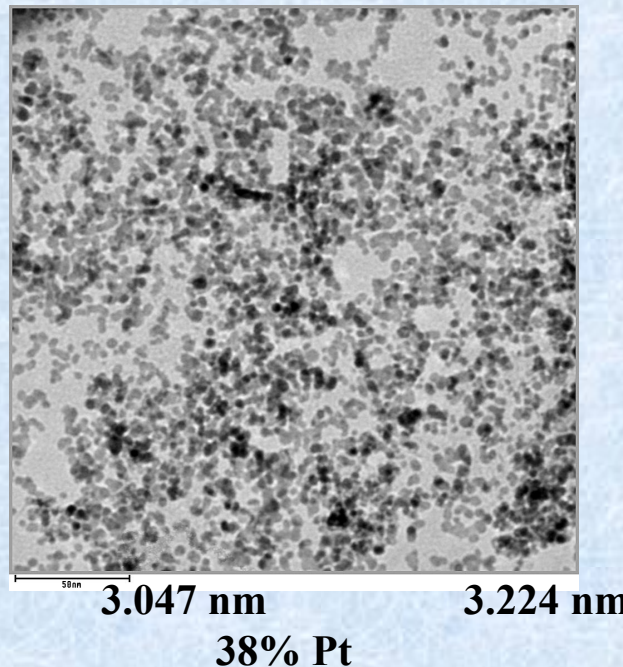
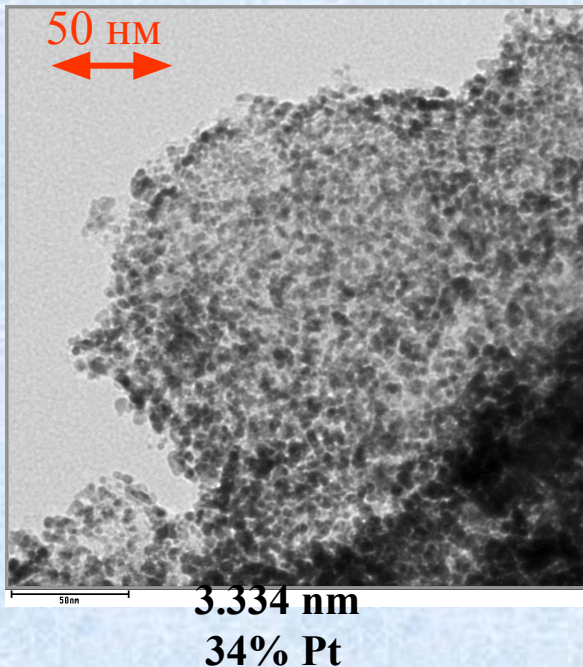
Прямой метод непосредственного наблюдения. Позволяет видеть агломераты, оценивать поверхностное распределение наночастиц, определять форму нанокристаллов, рассчитывать ср. размер частиц и его дисперсию.

Размер наночастиц и кристаллитов – не одно и то же.

МИНУСЫ

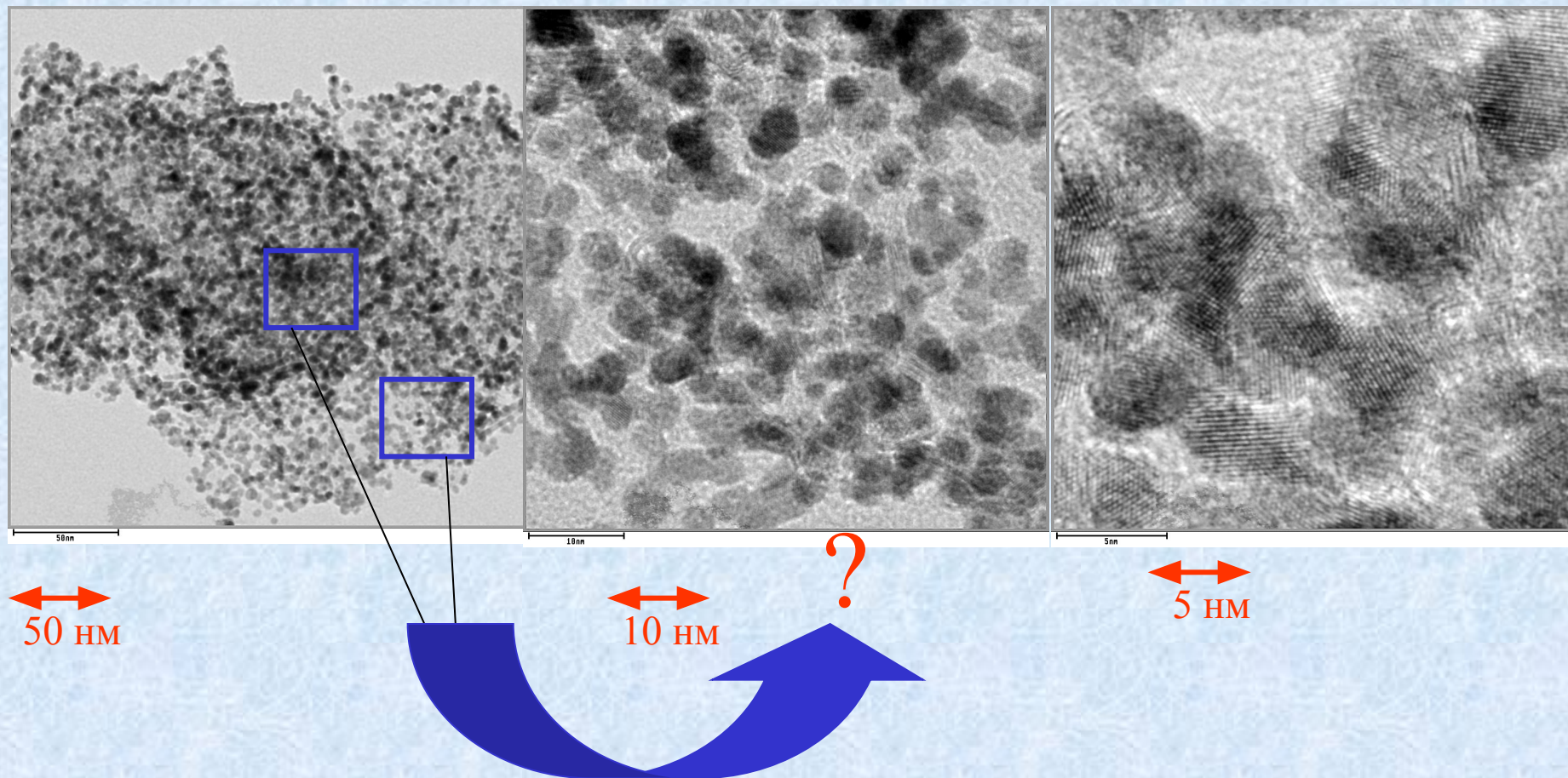
1. Дорогостоящий метод.
2. Выбор изучаемых объектов произволен.
3. Трудно разделять частицы Me, находящиеся на противоположных сторонах частицы С-носителя.

Рис. Микрофотографии трех образцов Pt/C



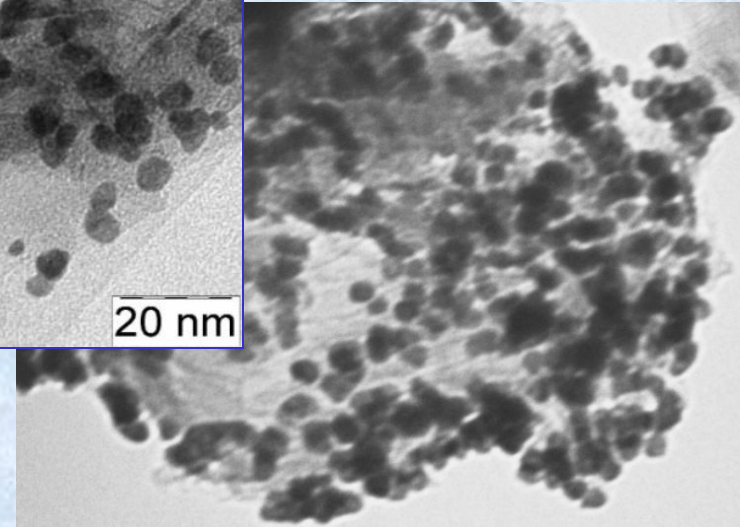
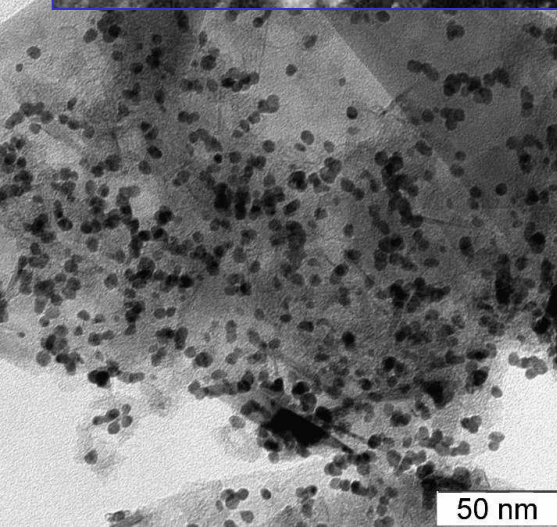
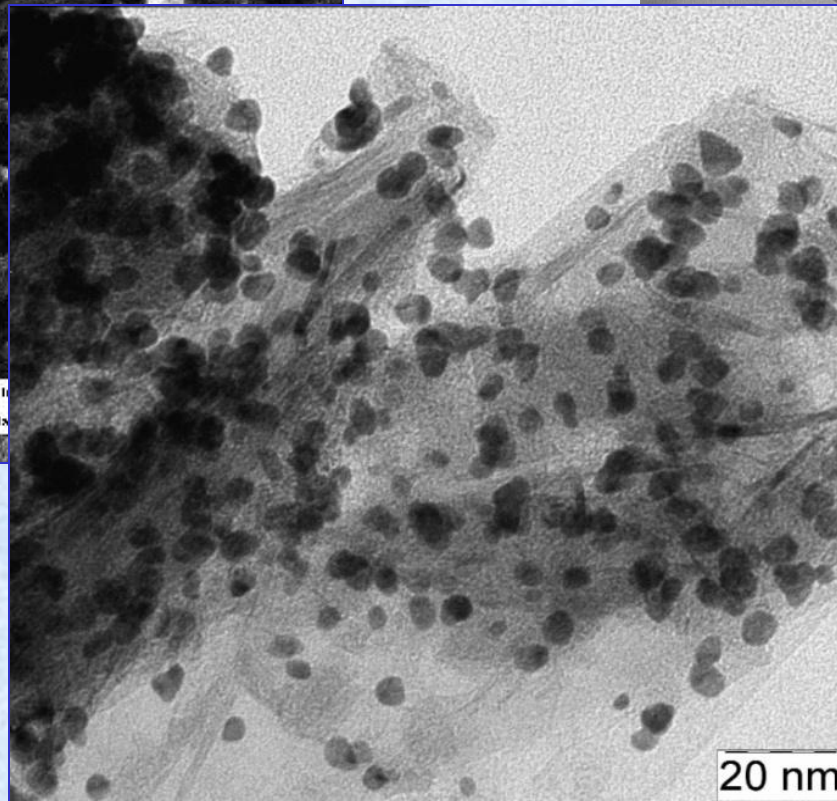
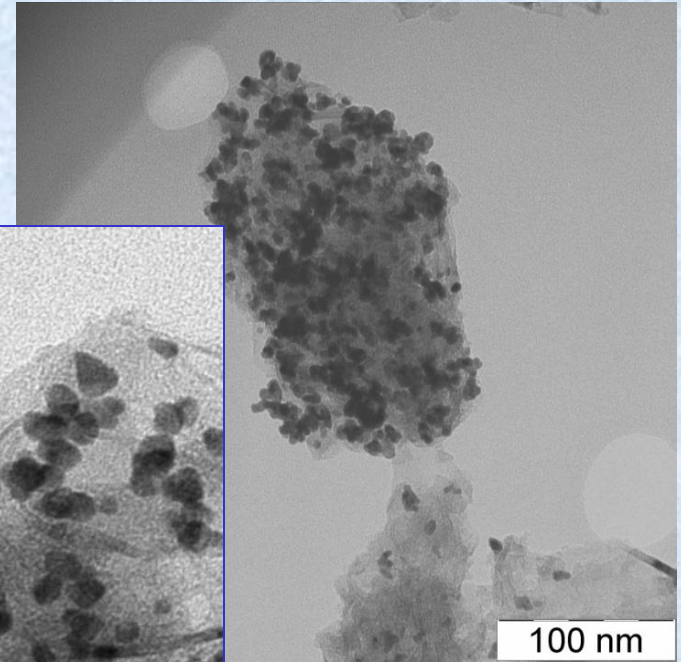
Проблема выбора участка поверхности

Рис. Микрофотографии Pt/C катализатора, синтезированного полиольным методом



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

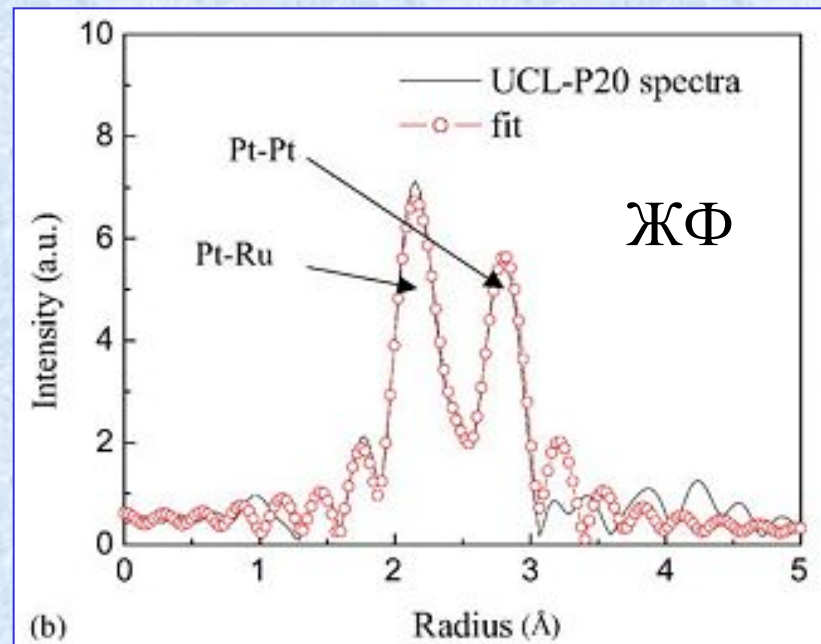
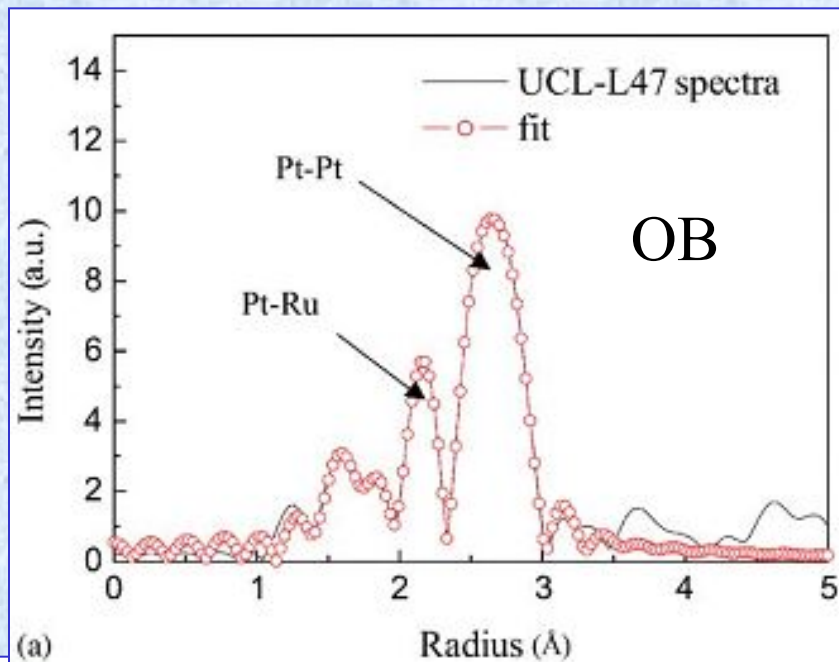
TEM and SEM images of some Pt-Me/C catalysts synthesized in Southern Federal University in 2007



Исследование атомной структуры сплавов, составляющих наночастицы

Представление об информативности метода EXAFS

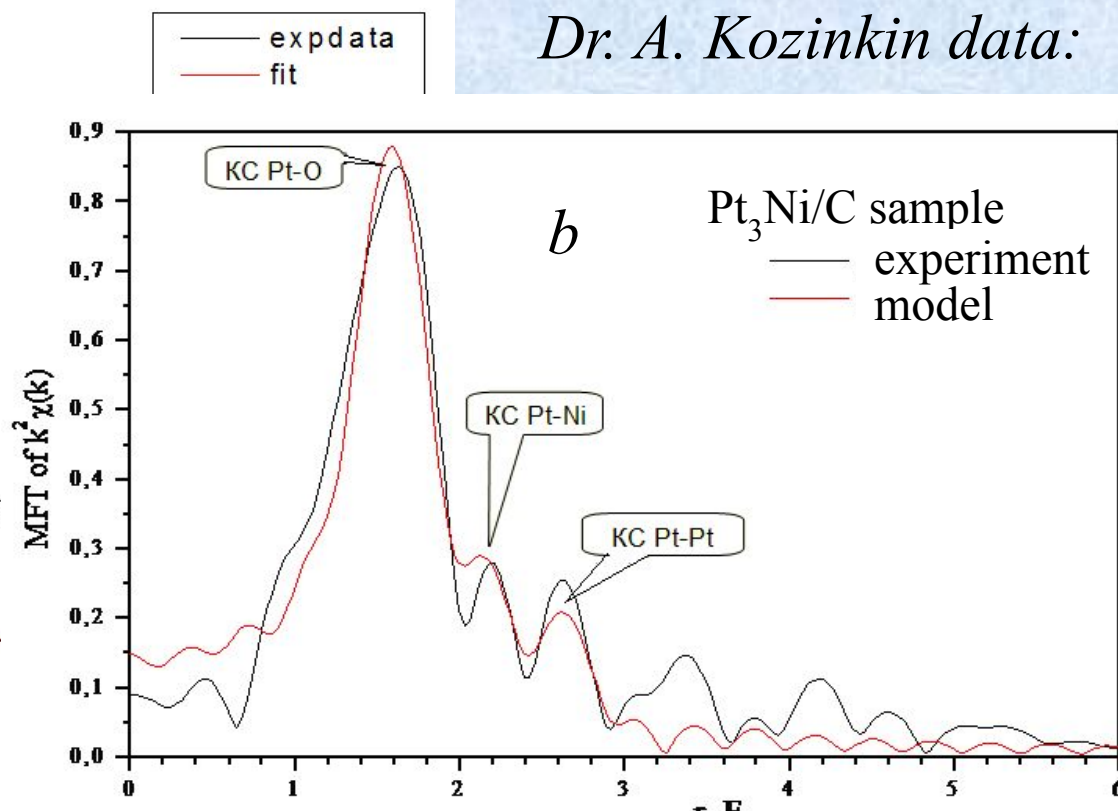
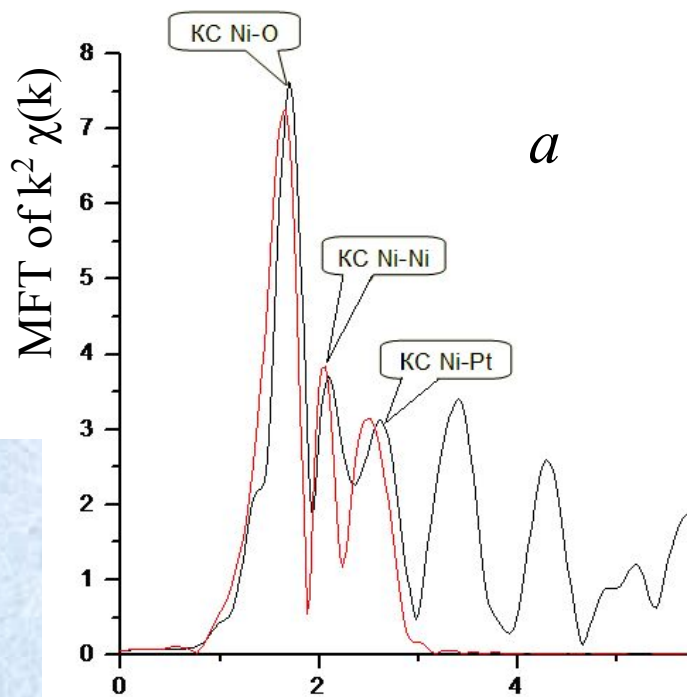
(Исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения;
Extended X-ray Absorption Fine Structure)



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).

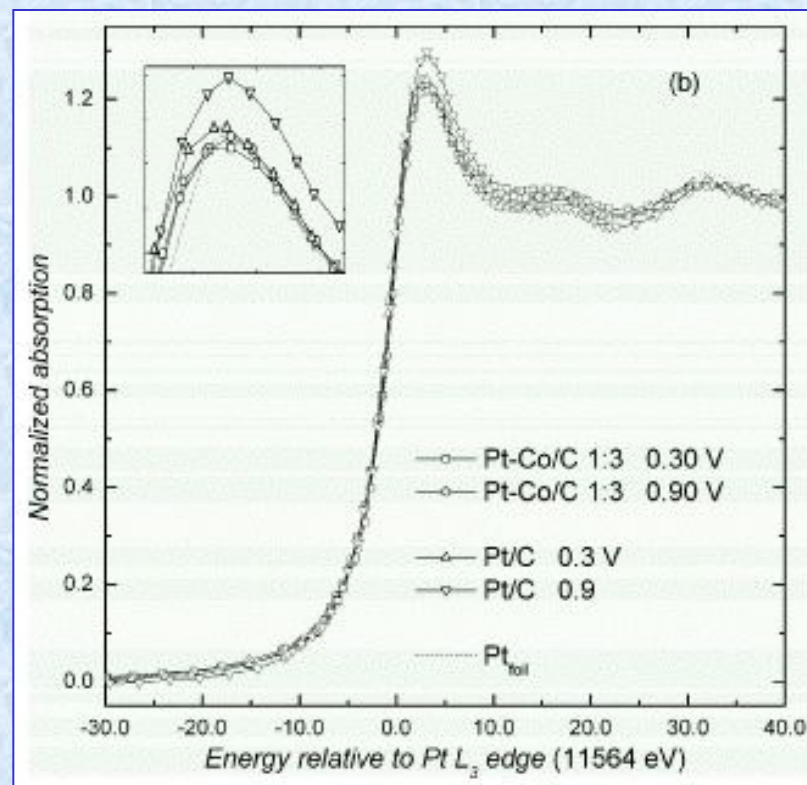
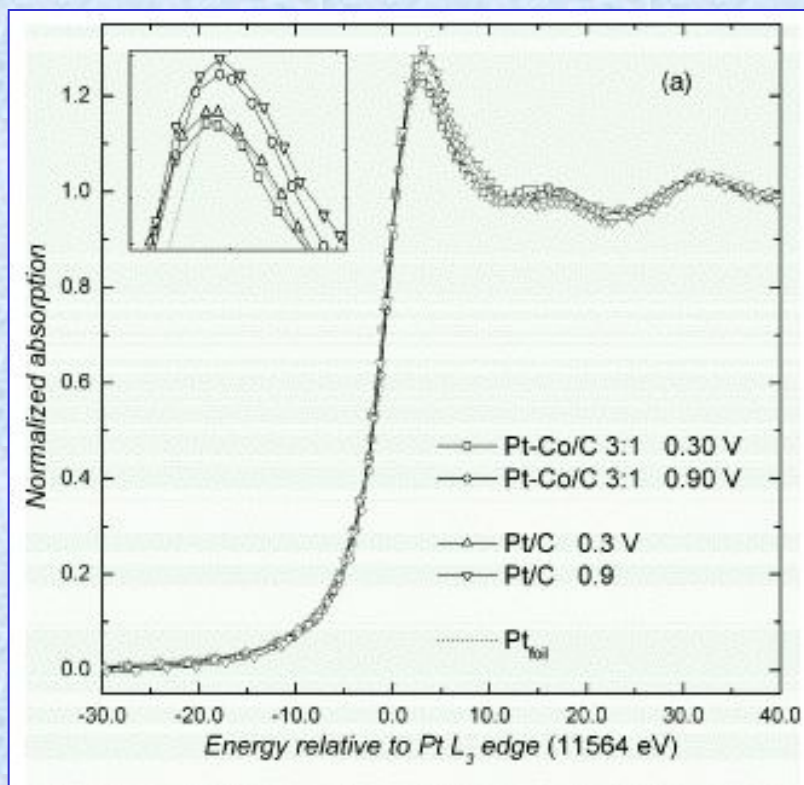


Dr. A. Kozinkin data:

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

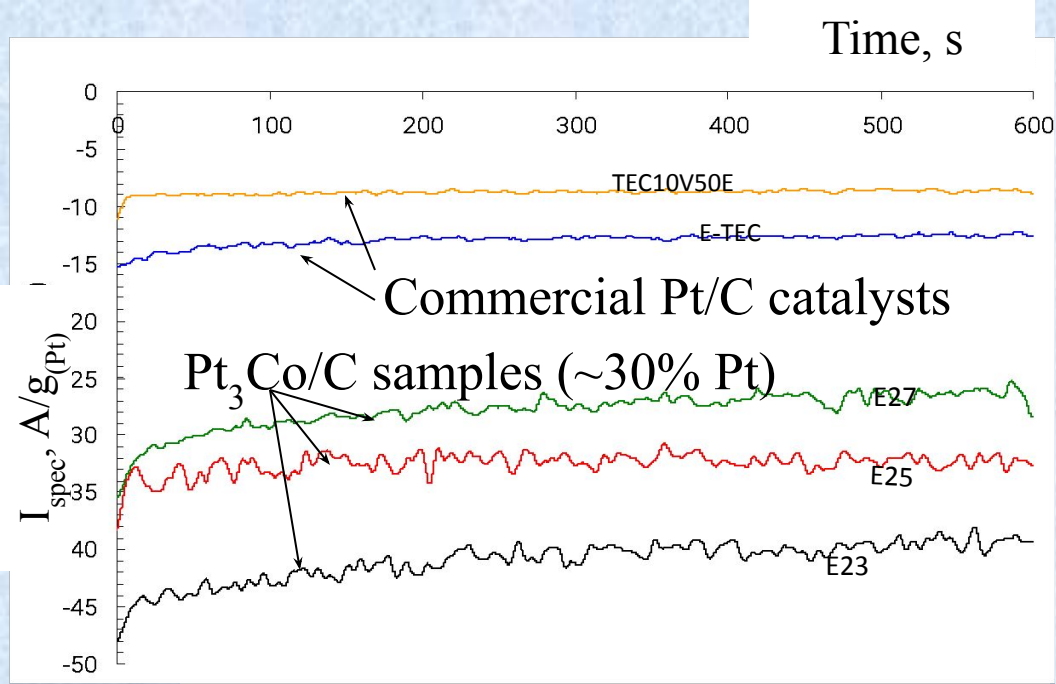
EXAFS data will represent an intensity of Ni – Ni, Pt – Pt and Pt-Ni interaction.

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

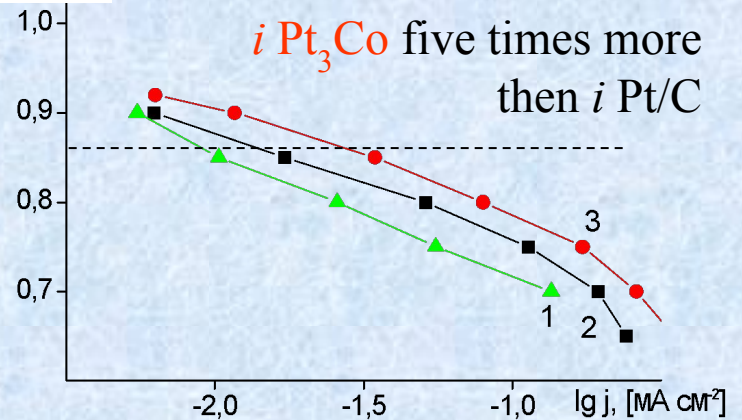


Сравнивая изменение интенсивности сигнала для Pt/C и Pt_xCo/C при переходе от потенциала 0,3 В к потенциалу 0,9 В, связанное с усилением взаимодействия Pt с кислородом (при 0,8 В формируются монослои кислорода), авторы делают вывод: для PtCo₃/C электрокатализатора окисление поверхности менее характерно,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

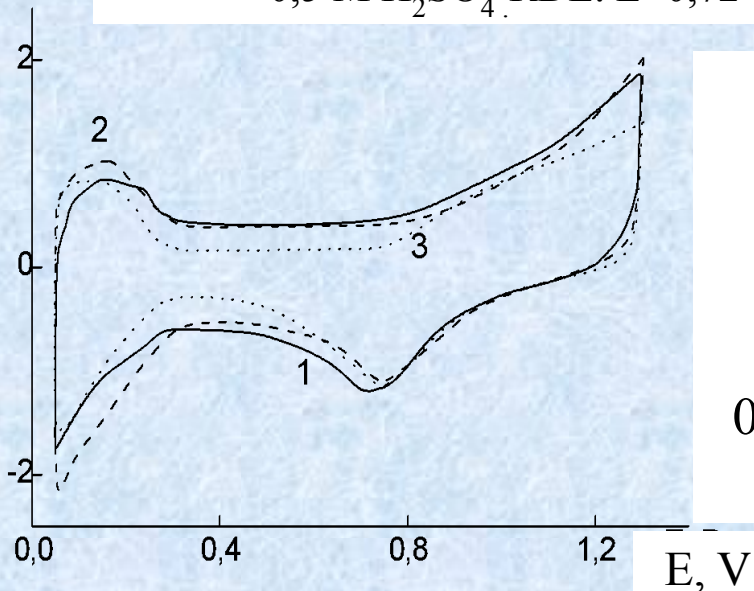
Оценка каталитической активности



E, V



I, mA



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

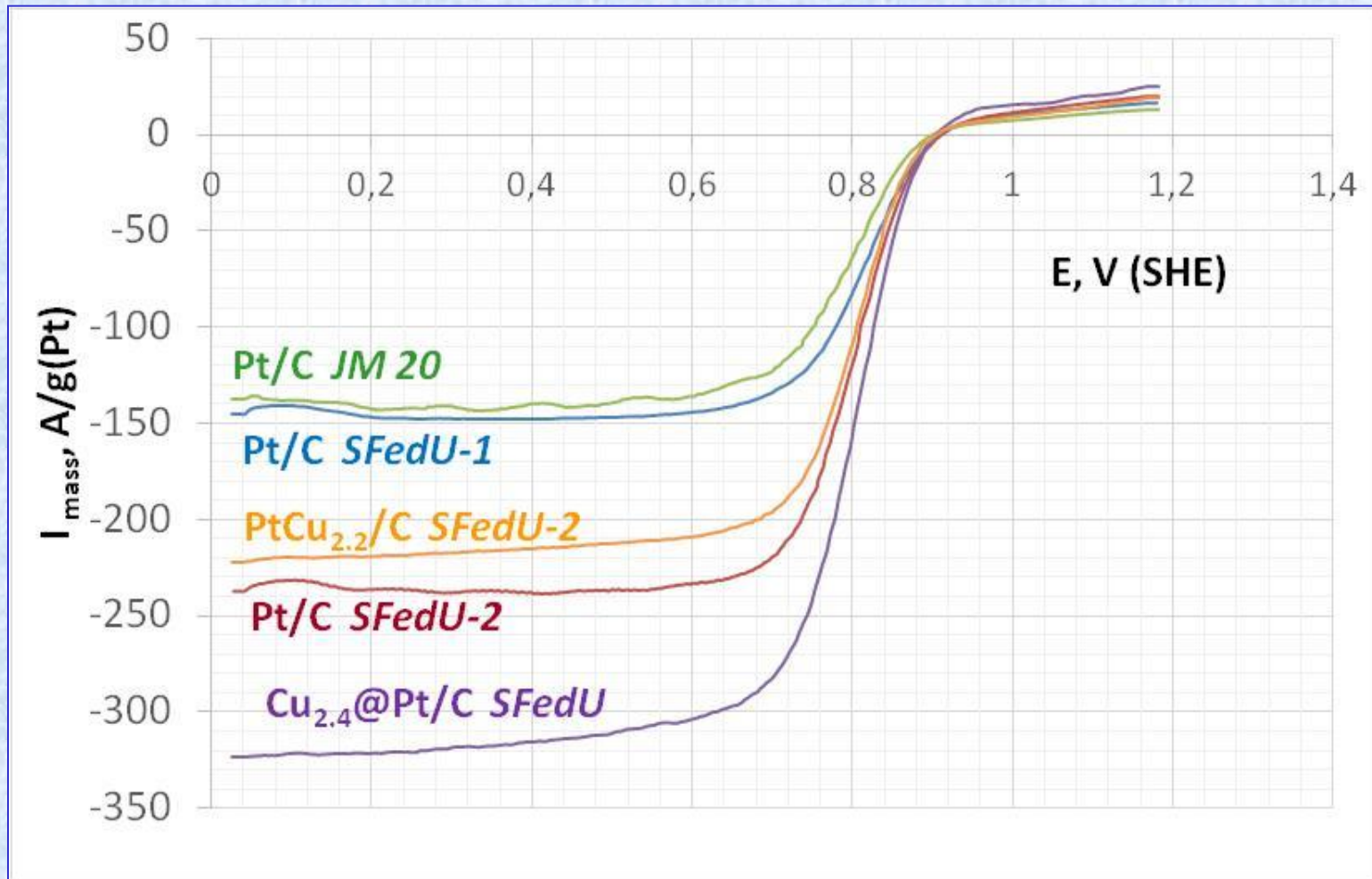


Fig. LSV some Pt/C, PtCu/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. 1600 rpm. O₂. 0.1 M HClO₄. (After 100 CV cycles).



ALPHA

Water



KRI



EMERGENCY STOP

UNIVERSITY MODEL FUEL CELL TEST STATION

FUEL CELL



EMERGENCY STOP



Power supply unit with a digital display and keypad. The display shows '0.00' and '0.00'. The keypad has several buttons, including a red 'STOP' button. The unit is labeled 'FUEL50-1'.

Fuel cell test station with various gauges, pressure controllers, and gas flow controls. It includes a red 'EMERGENCY STOP' button and a 'FUEL CELL' label. The station is connected to a fuel cell via various cables and hoses.



SAMSUNG

Magic Synthesizer

VSP

BioLogic
1-800-222-4444
New Science

VMP3B-20

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.