Южный федеральный университет

Кафедра электрохимии

Гутерман В.Е.

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



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

#### -получить наночастицы оптимального размера и



повысить устойчивость катализатора к ядам;

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



# Характеристики наноматериалов и методы их исследования

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

### Продолжение таблицы

Тестируемые характе- ристики	Метод анализа	Явления или процессы, лежащие в основе данного метода
3. Размер и форма пер- вичных частиц, а также структурных элементов (агрегатов и агломератов)	<ol> <li>Электронная микроскопия         <ul> <li>Просвечивающая</li> <li>электронная микроскопия</li> <li>Сканирующая (растровая)</li> <li>электронная микроскопия</li> </ul> </li> <li>Сканирующая зондовая         <ul> <li>микроскопия</li> <li>Сканирующая туннельная</li> <li>микроскопия</li> <li>Сканирующая туннельная</li> <li>микроскопия</li> <li>Светорассеяние (метод статического рассеяния света)</li> <li>Фотонная корреляционная спектроскопия (метод динамического рассеяния света)</li> <li>Фотонная корреляционная</li> <li>спектроскопия (метод динамического рассеяния света)</li> <li>Дифракционные методы (рентгеновских лучей и нейтронов)</li> <li>Дифракционные методы</li> <li>седиментация</li> <li>Адсорбционный метод (БЭТ)</li> </ul> </li> </ol>	Анализ образца с помощью пучка ускоренных электронов Просвечивание образца пучком электронов с определением размера и внутренней структуры частиц Сканирование поверхности образца пучком электронов с одновременной регистрацией вторичных электронов и получением объемного изображения Анализ с помощью зонда рельефа поверхности образца Анализ рельефа токопроводяших поверхностей путем фиксирования величины туннельного тока, возникающего между острием зонда и поверхностью образца Анализ рельефа и механических свойств поверхностей путем фиксирования величины ван-дер-вальсовых сил, возникающих между острием зонда и поверхностью образца Определение размера частиц по интенсивности рассеянного света Определение размера частиц по интенсивности и частотных характеристик рассеянного света Оценка размера частиц по угловой зависимости интенсивности диффузного рассеянного света Дифракция излучения на кристаллической решетке образца с получением дифрактограммы и оценка размеров кристаллов по величине уширения дифракционных максимумов Определение размера частиц по скорости их оседания Определение размера частиц по користаллов по величине уширения дифракционных максимумов Определение размера частиц о корости их оседания Определение размера частиц по корости их оседания

## *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):

 $\omega(Pt) = m($ остатка Pt)/m(исходного образца) х 100%, для Pt-Me/C аналогично рассчитывается  $\omega(Pt-Me)^1$ .

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



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

б) Определение состава сплава Pt-Me<sup>2</sup>

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



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

### Задание:

В ходе синтеза экспериментатор пытался получить Pt<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>/С 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. <u>Определение фазового состава, размера частиц и парамет-</u> ров 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

- По положению максимума на дифрактограмме (углу Θ) можно рассчитать значения межплоскостных расстояний d<sub>HKL</sub>: *d<sub>HKL</sub> = λ/(2sinΘ)*, где λ - значение длины волны, а по значению *d<sub>HKL</sub>* определить период решетки (формулы расчета приведены в литературе).
  - 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:

$$\beta = \sqrt{FWHM_{_{\mathfrak{SK}cnep}}^2 - FWHM_{'\mathfrak{Smanoh}}^2}$$

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

 $D=K\lambda/(\beta \cos \Theta)$ , 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



# Table 1. Characteristics of synthesized $Pt_3Co/C$ 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
	Sherrer equation	$\langle D \rangle_{_{111}}$ , nm	3,0	3,9	4,7
Particles size	Single line method	$\left< \mathbf{D} \right>_{111}$ , 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	$\left< \mathbf{D} \right>_{\!\! 111}$ , nm	3,2	4,3	4,9
		σ, nm	1,5	2,1	2,5
a, Å			3,8814	3,9047	3,9084
d <sub>Pt-Pt</sub> , 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 Pt<sub>3</sub>Co/TIMREX different samples.

16





### 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.

### МИНУСЫ

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

Размер наночастиц и кристаллитов – не одно и то же.

Рис. Микрофотографии трех образцов Pt/C





37% Pt

### 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 дальной тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения; Extended X-ray Absorption Fine Structure)



ПОЛОЧИТИ Сокатами за ото в координационной сфере) и фактором Дебая-Валлера (среднеквадра-Wu-Hsun Cheng, Kao-Ching Wu, Man-Yin Lo, Chiou-Hwang Lee, Recent advances in nano precious тичное отклонение межатомных расстояний от их равновесных значений в metal catalyst research at Union Chemical Laboratories, ITRI, Catalysis Today 97 (2004) 145–151 результате статистического и или динамического разупорядочения атомов). 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).



## 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.



### **Activity in ORR**



Fig. LSV some Pt/C, PtCu/C and Cu@Pt/C electrocatalysts. 20 mV/s. 1600 rpm.  $O_2$ . 0.1 M HClO<sub>4</sub>. (After 100 CV cycles).

REDERAL

20













#### При подготовке презентации использованы:

- 1. В.С. Баготский, Ĥ.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. B. Stahl, M. K. Debe, and P. L. Coleman, J. Vac. Sci. Technol. A 14(3), 1761-1765.
- 3. J.B. Kim et al, Electrochemistry Communications, 2003, vol. 5, p. 544 548.
- 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 lection, 30 September 2005, SAMSUNG.
- 7. Dzmitry 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.