

Синтез электрокатализаторов на подложках

Растворимый в СК CO₂ прекурсор платины

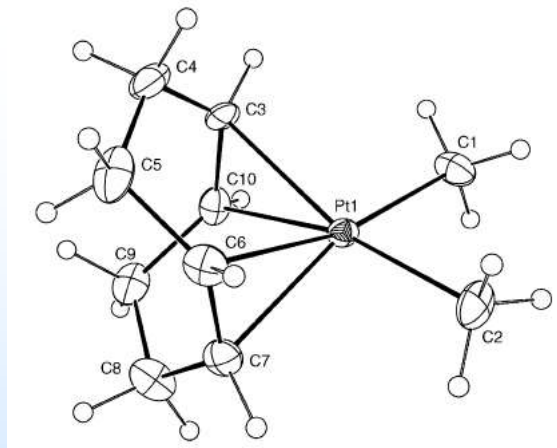
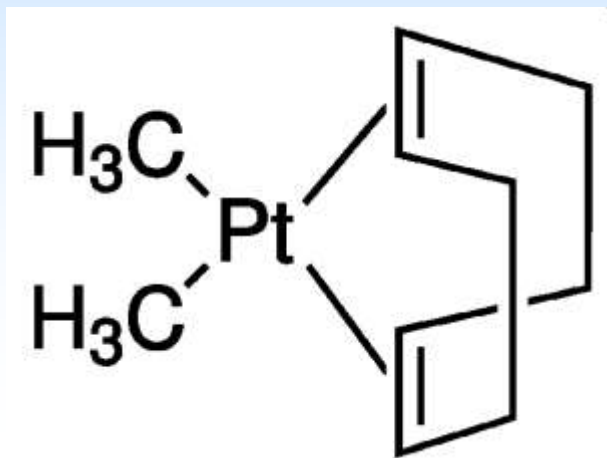


Table 3. Solubility of Pt(cod)(me)₂ in Carbon Dioxide

temperature (K)	pressure (MPa)	CO ₂ density (kg m ⁻³)	solubility (mg cm ⁻³)
333	13.9	556.4	3.14
333	15.0	604.1	4.36
333	16.1	640.5	5.81
353	14.0	383.4	1.81
353	15.0	427.2	2.96
353	16.0	468.4	3.98

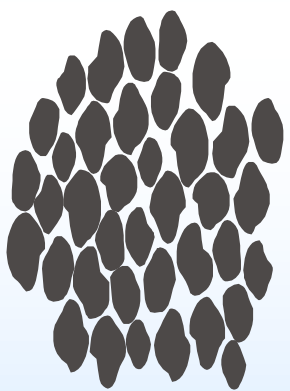
Aschenbrenner *et al.* //
Ind. Eng. Chem. Res.
2008, 47, 3150

(1,5-циклооктадиендиметил) платина(II),
C₈H₁₂Pt(CH₃)₂, коммерческий продукт
Aldrich

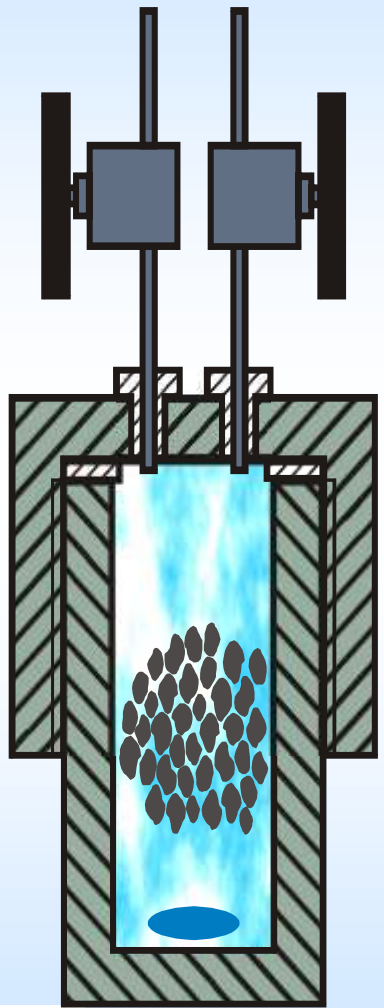
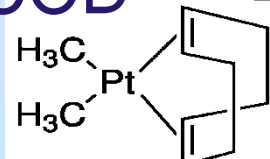
Синтез катализаторов с помощью СК CO₂

CO₂, T,
высокое
давление

Vulcan
XC 72r

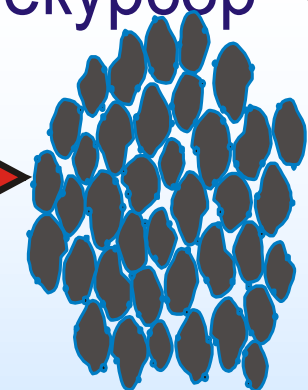


PtMe₂COD

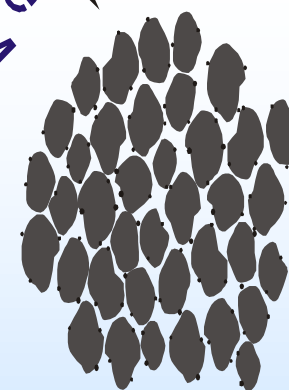


декомпрессия
после экспозиции

однородно
осажденный
прекурсор



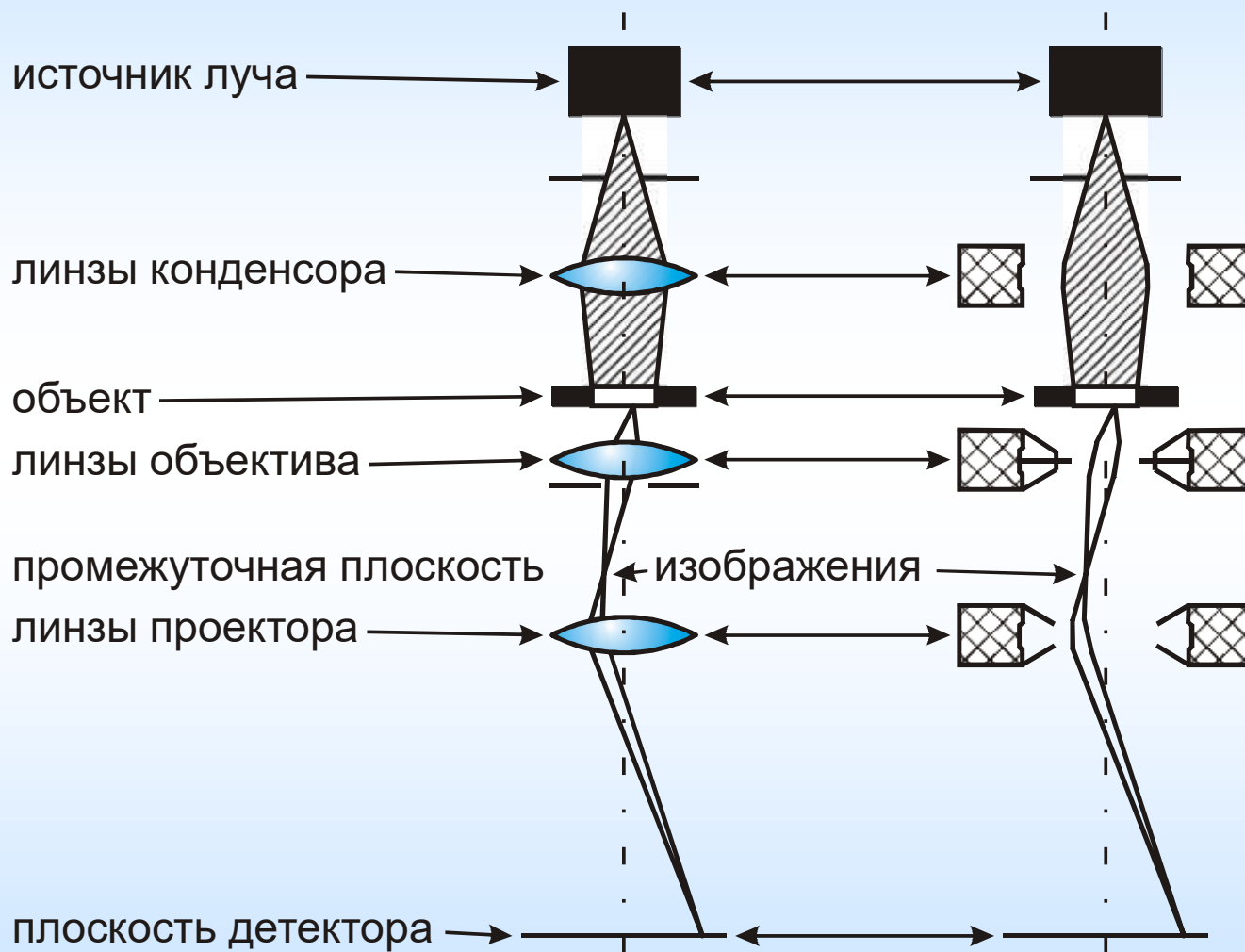
термическая
декомпозиция
восстановление
водородом



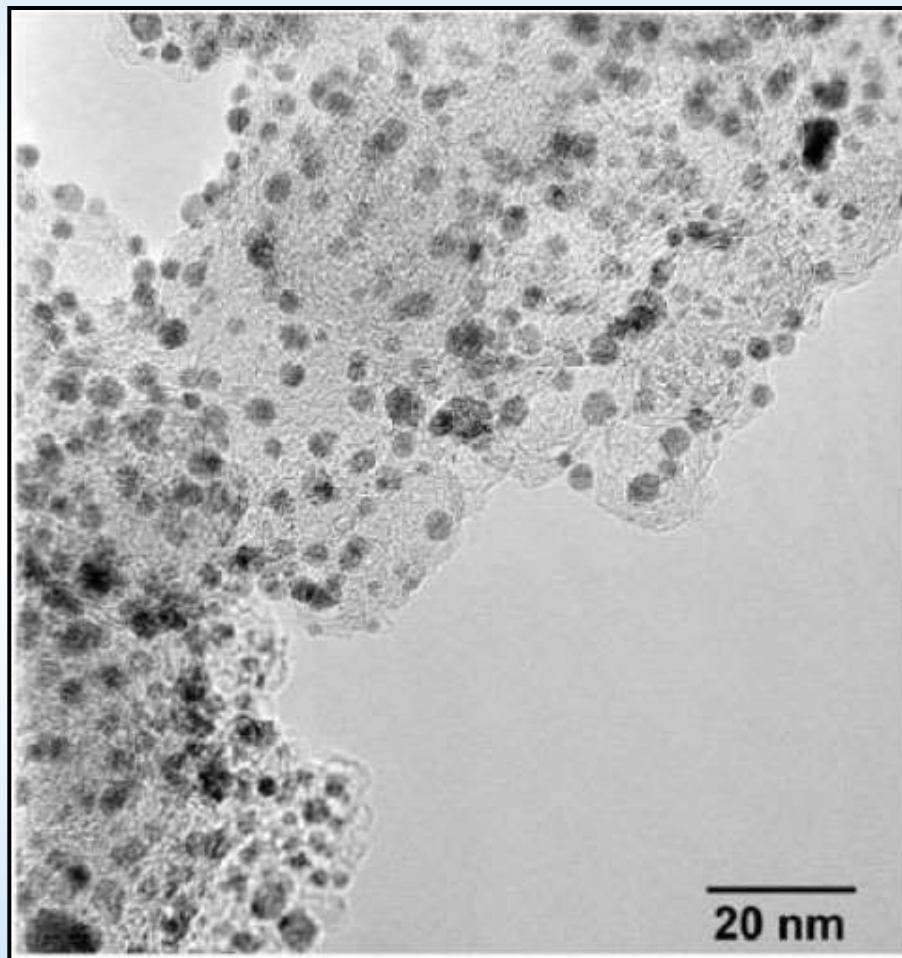
Отжиг в инертной атмосфере
или экспозиция в водороде

Просвечивающая электронная микроскопия

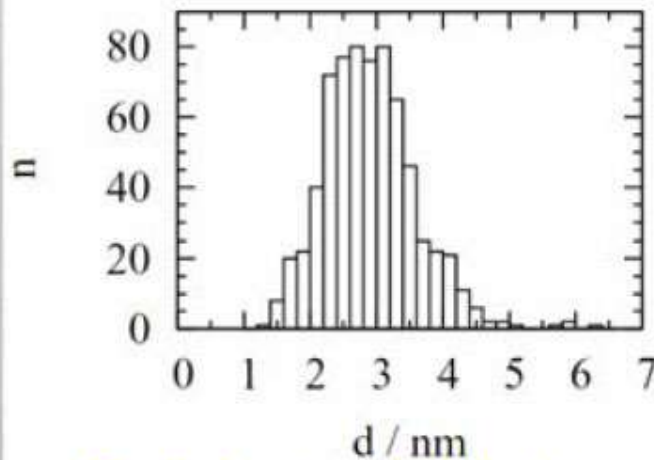
Принцип ПЭМ



Pt наночастицы на углеродном носителе

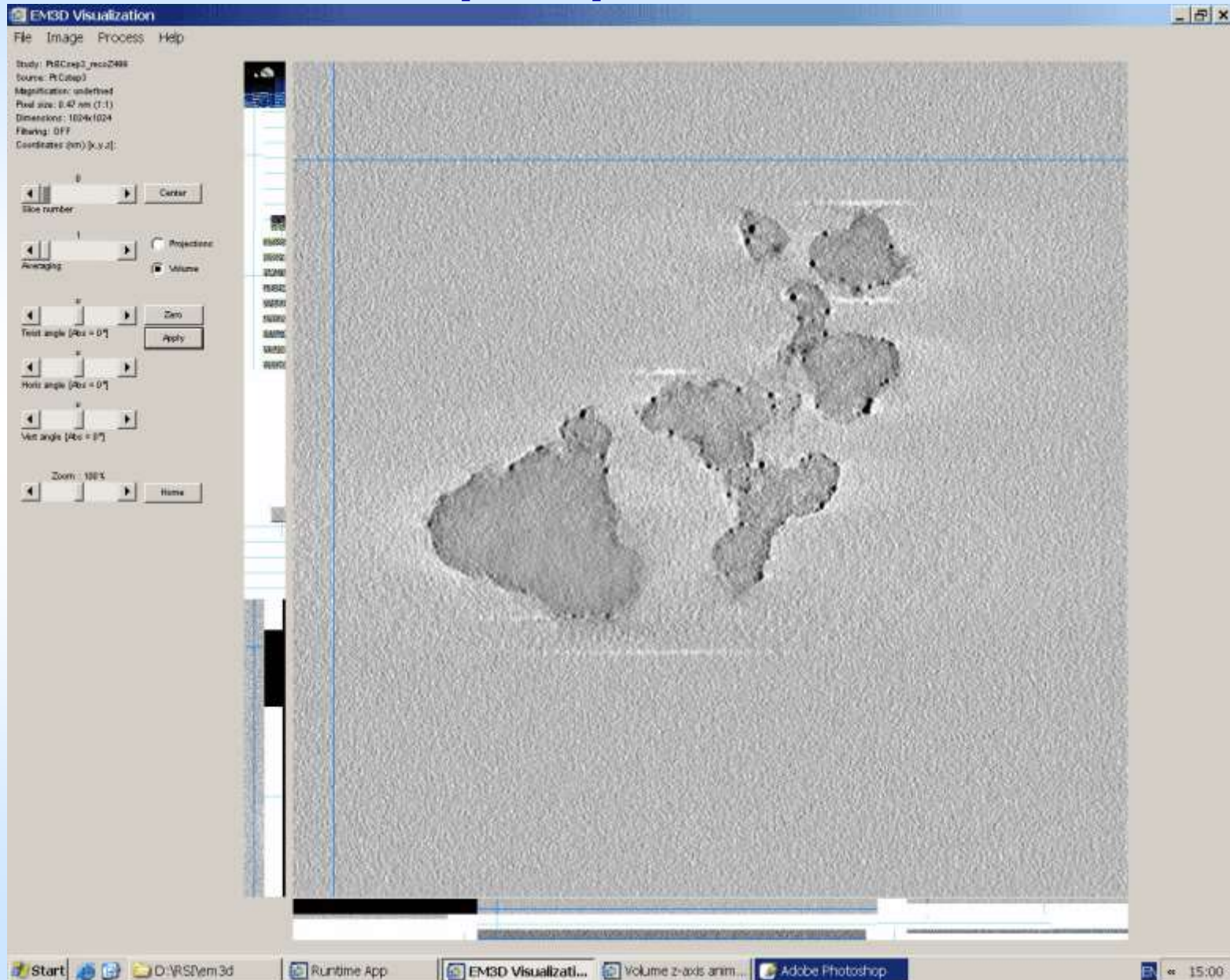


Transmission-Electron -
Microscopy Image

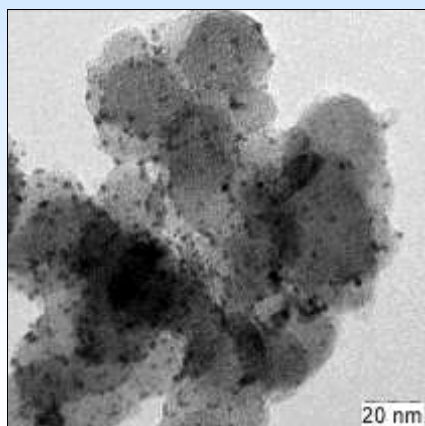


Particle size distribution

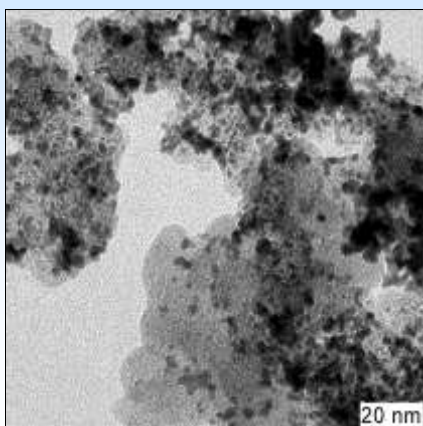
Томография в ПЭМ



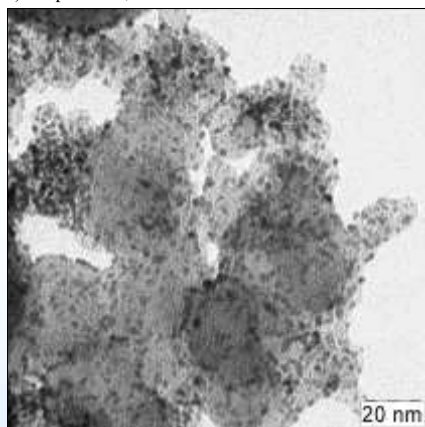
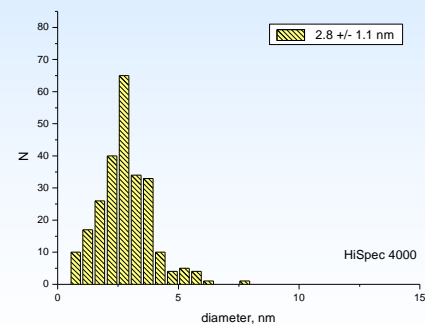
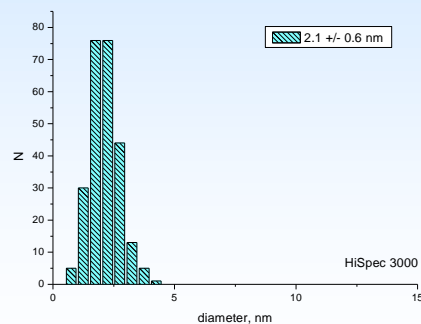
Синтез катализаторов в СК CO₂



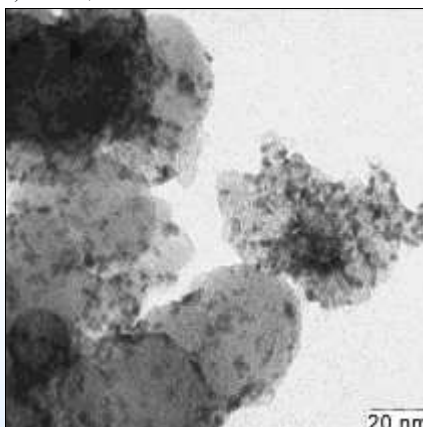
а) HiSpec 3000, 19% Pt



в) HS4000, 38% Pt

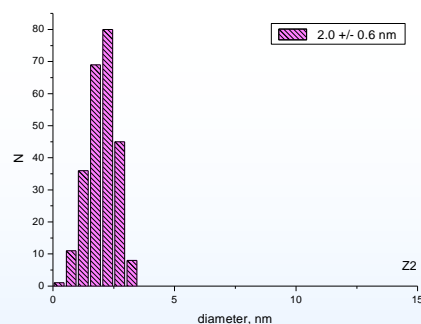


б) А, 20% Pt



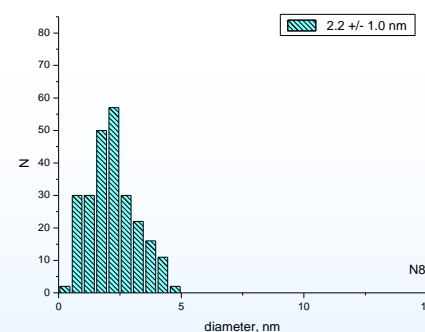
г) H, 39% Pt

а) Hispec 3000; 19% Pt



б) А, 20% Pt

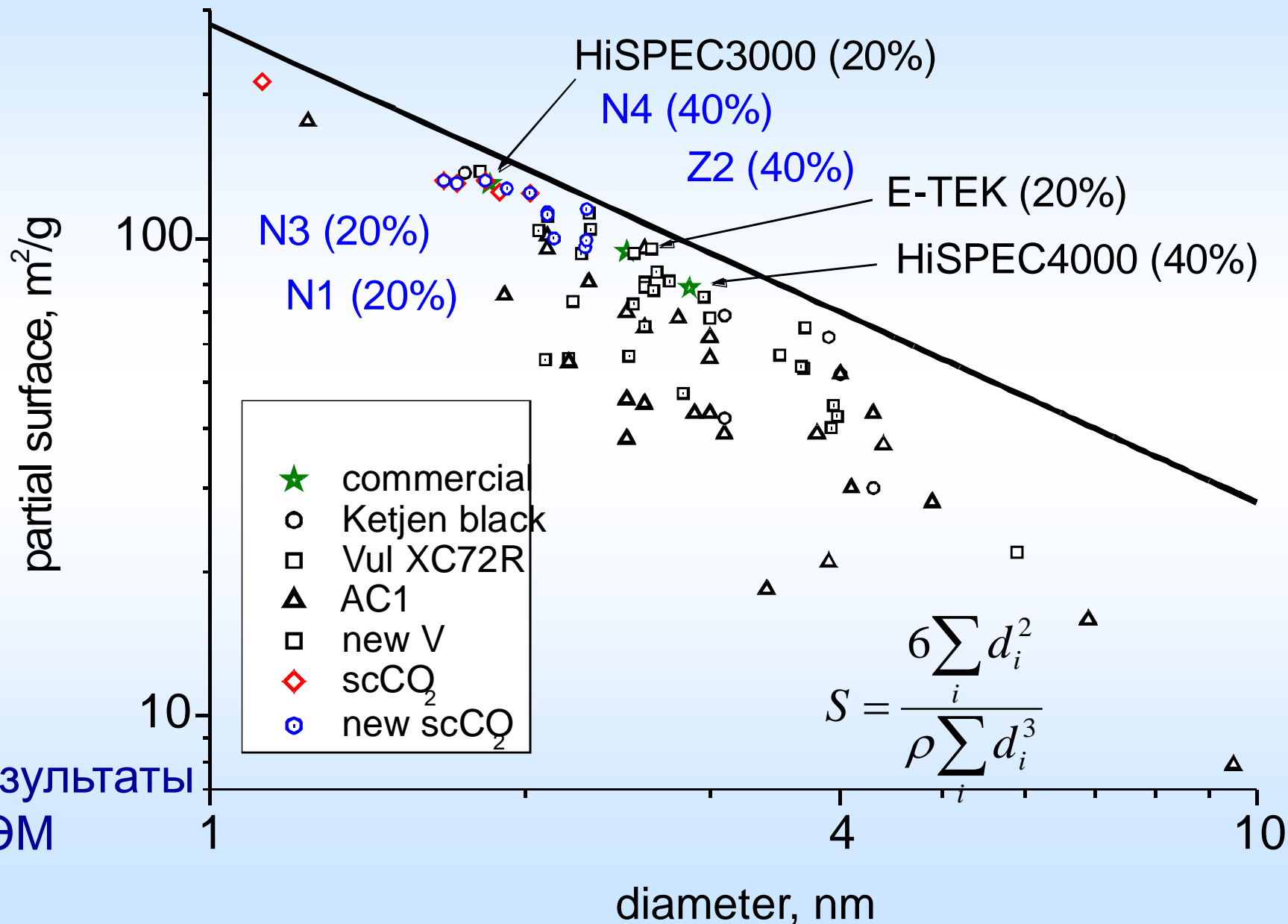
в) HiSpec 4000; 38% Pt



г) H, 39%

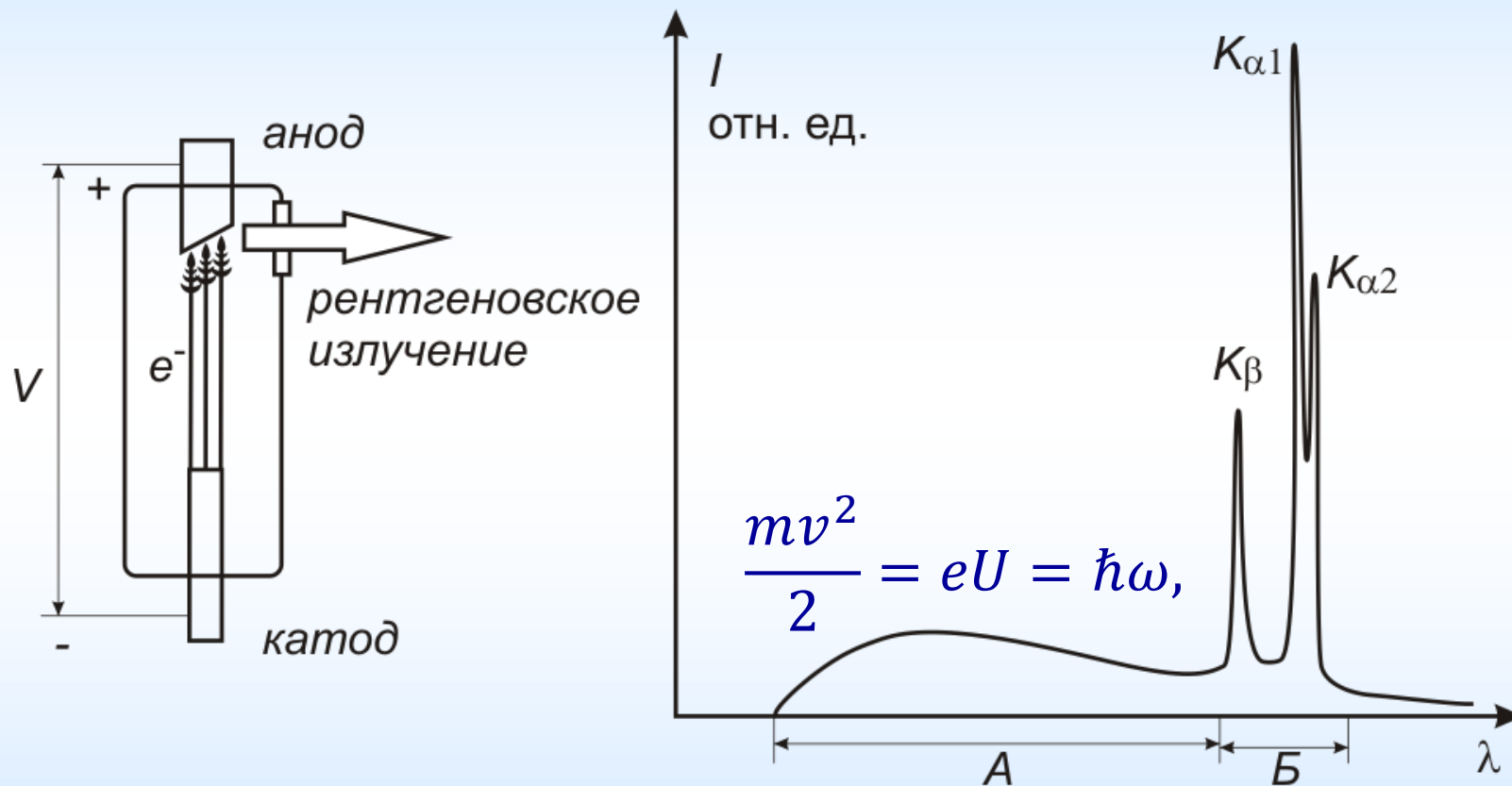
ПЭМ: выше степень **однородности**, более **мелкие** и более **монодисперсные** наночастицы Pt в сравнении с коммерческими аналогами (HiSPECs, Johnson-Matthey) при одинаковой загрузке

Геометрические параметры наночастиц



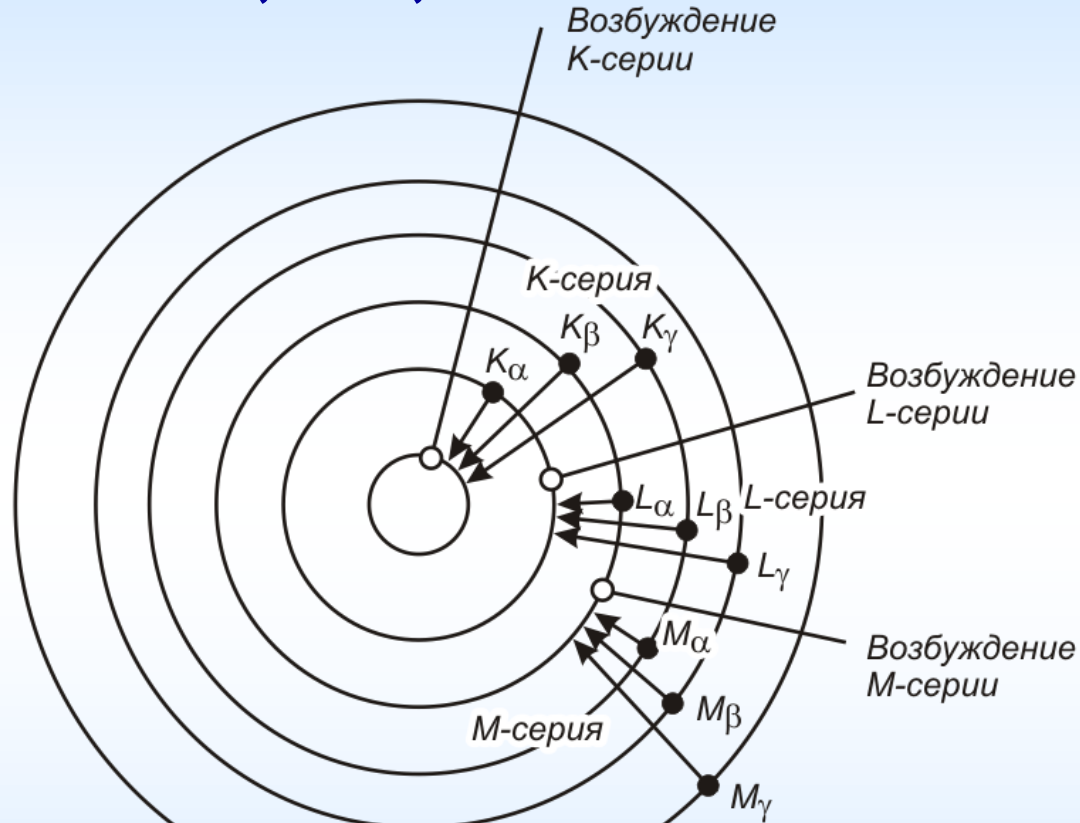
Рентгенодифракционный анализ

Рентгеновская трубка и типичный спектр ее излучения



Показаны области тормозного (A) и характеристического (B) излучения

Иллюстрация возникновения K-, L-, M- линий



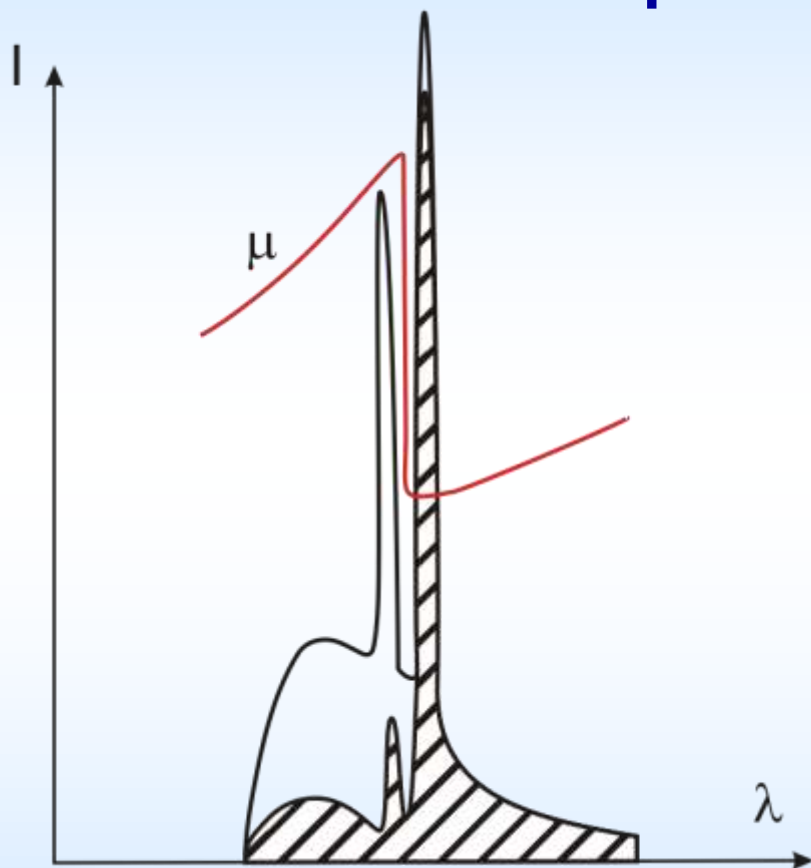
закон

Мозли

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - 1)^2 \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \text{ см}^{-1},$$

Появление линий в спектре характеристического
излучения

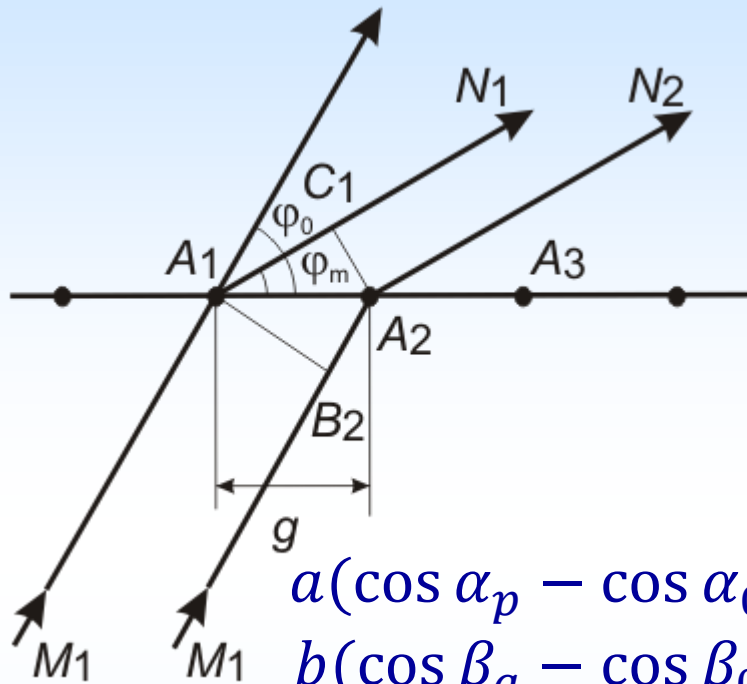
Выбор материалов мишени и фильтра



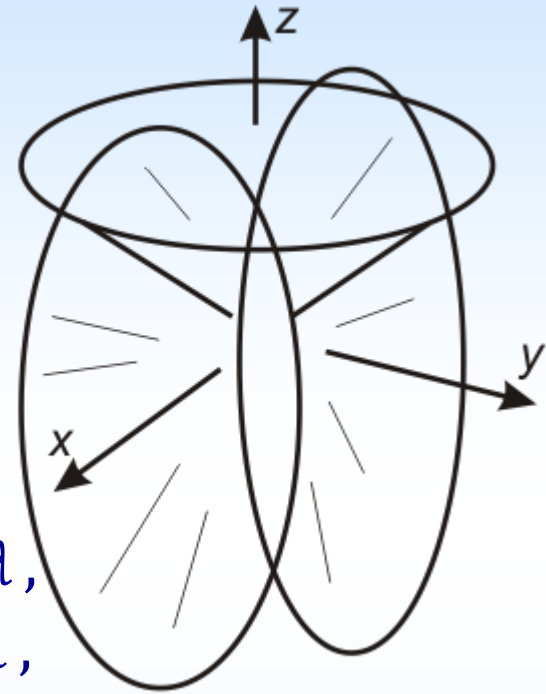
Локализации максимума α -линии спектра испускания мишени в минимум спектра поглощения фильтра (из элемента с атомным номером, меньшим на единицу).

Такой выбор позволяет эффективно снизить относительную интенсивность сопровождающей β -линии спектра мишени

Соотношения Лауэ



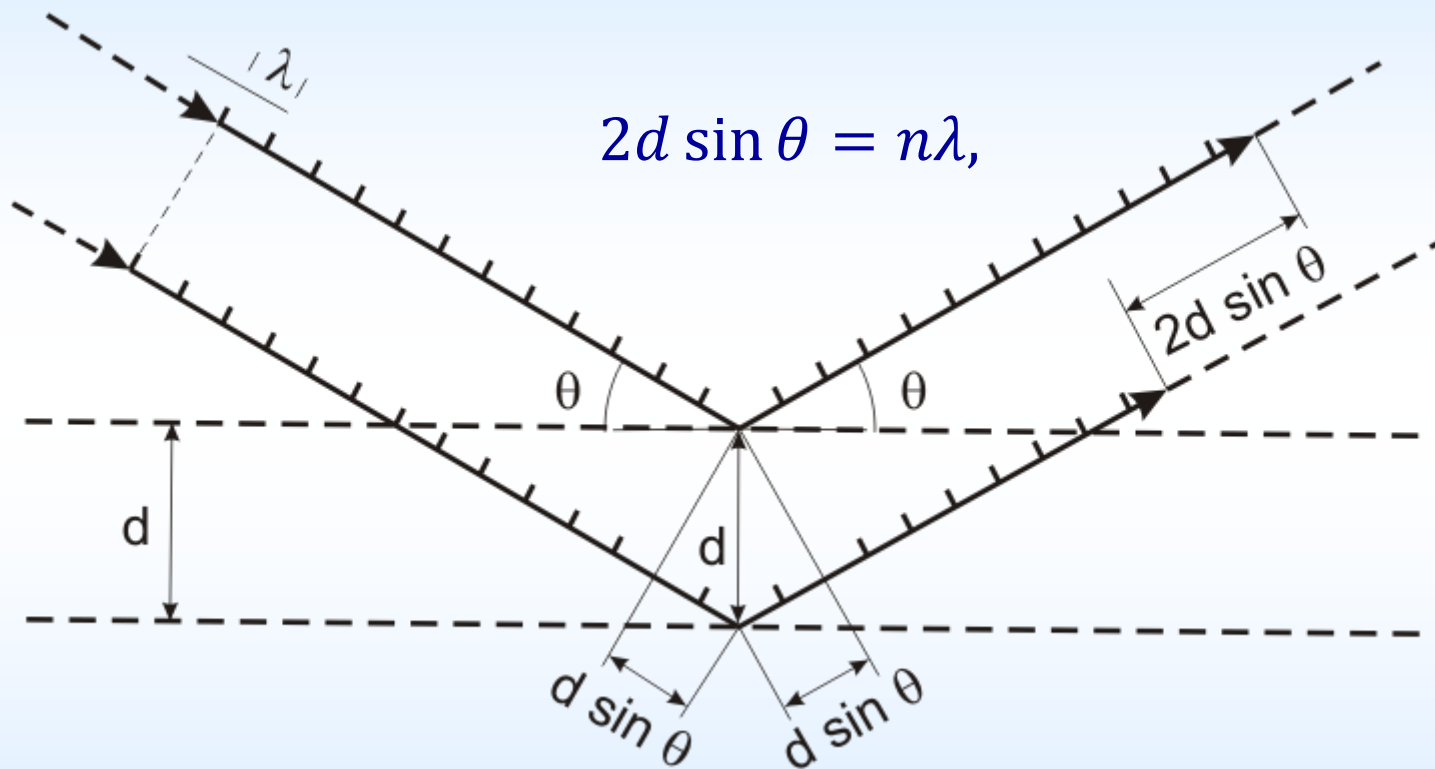
$$\begin{aligned} a(\cos \alpha_p - \cos \alpha_0) &= p\lambda, \\ b(\cos \beta_q - \cos \beta_0) &= q\lambda, \\ c(\cos \gamma_r - \cos \gamma_0) &= r\lambda, \end{aligned}$$



Разница оптического пути лучей $M_1 \rightarrow N_1$ и $M_1 \rightarrow N_2$ при дифракции на линейном ряду атомов с шагом g :
разница длин A_1C_1 и B_2A_2 .

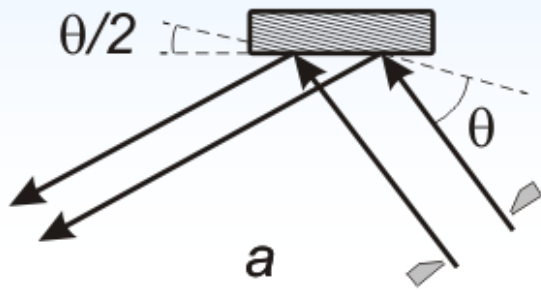
В общем случае соотношения Лауэ несовместны: одновременного взаимного пересечения трех конусов, задающих углы положительной интерференции с тремя основными осями, достичь невозможно

Условия Брэгга-Вульфа

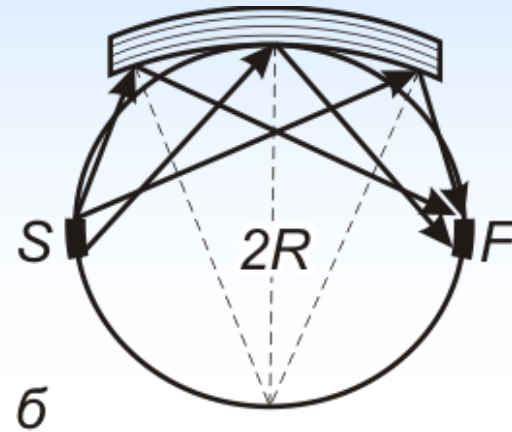


θ – угол скольжения, λ – длина волны, d – межплоскостное расстояние

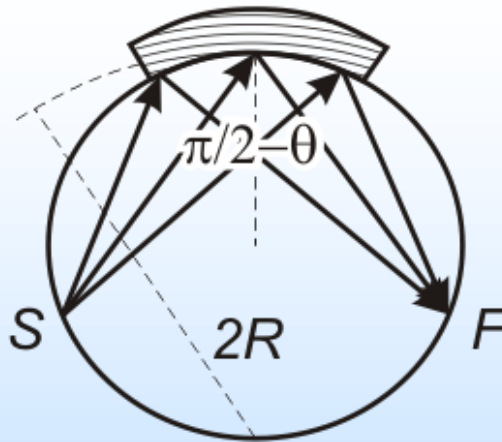
Монохроматоры



плоский, по
Фанкхену

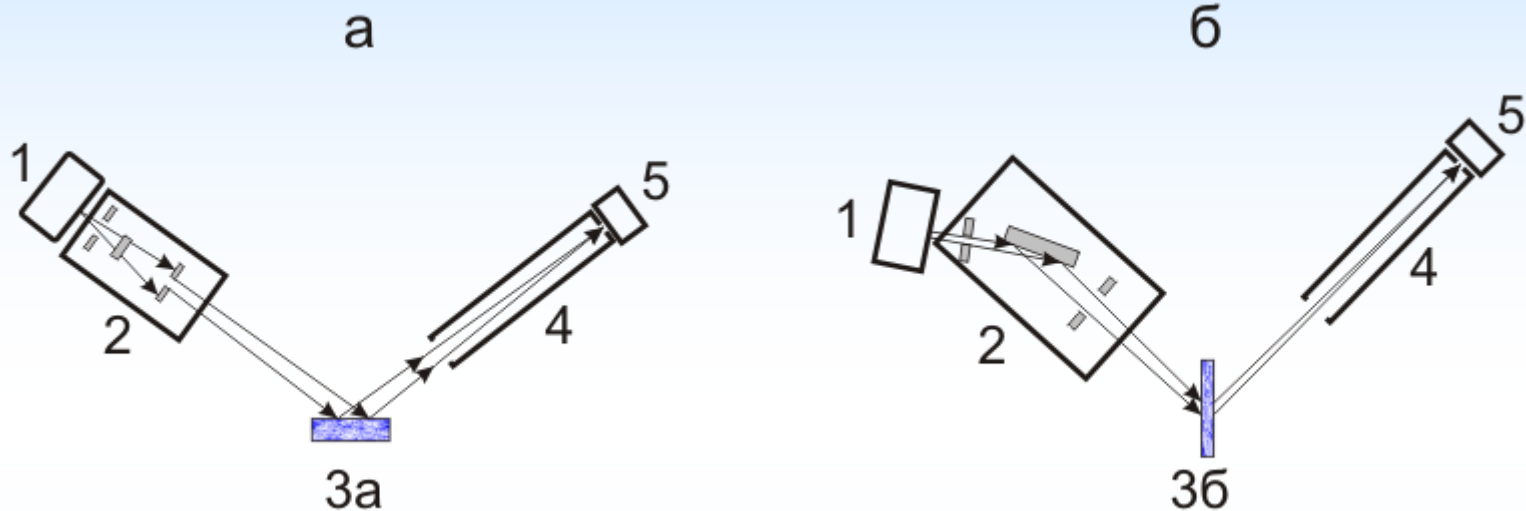


фокусирующий,
по Иоганну



в фокусирующий,
по Иогансену

Схемы дифрактометров



На отражение, Брэгга-
Брентано

На просвет, Гинье

1 – источник, 2 – набор щелей и
монокроматор, 3а – образец на подложке,
3б – образец в капилляре, 4 – коллиматор
для снижения расходимости, 5 – детектор

Принципы фазового анализа

Базы данных: PDF-2, PDF-4+ международного центра дифракционных данных (ICDD) (американское общество испытания материалов (ASTM) + объединенный комитет по порошковым дифракционным стандартам (ICPDS)),
открытые: Crystallography Open Database

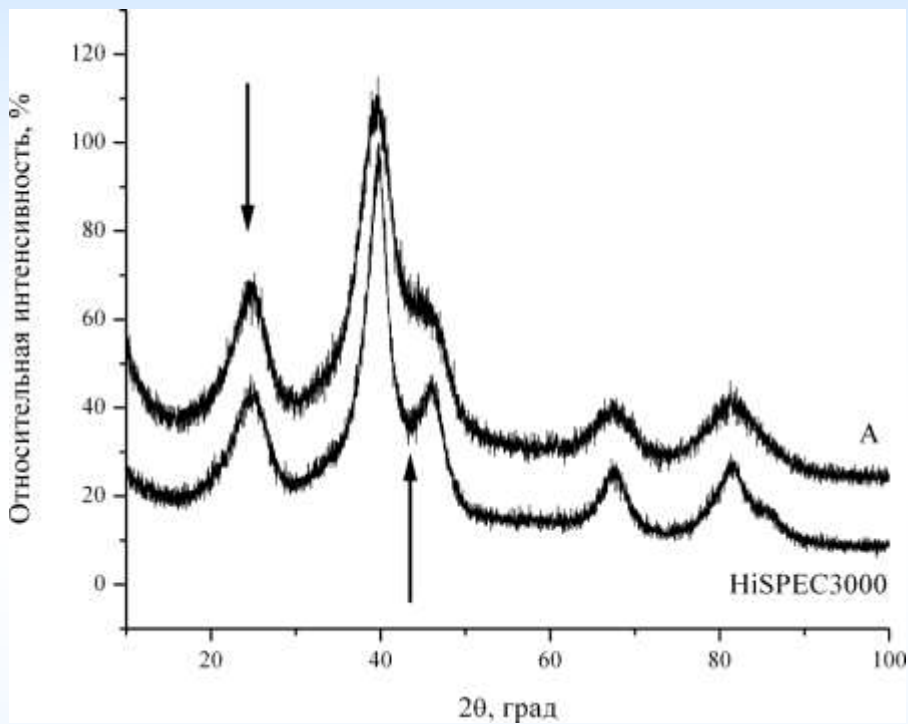
Качественный

- Элементный состав известен → сопоставление экспериментального спектра с эталонными наборами межплоскостных расстояний и интенсивностей
- Элементный состав неизвестен → по ключу из трех линий первичный отбор, последующий отбор по всем линиям

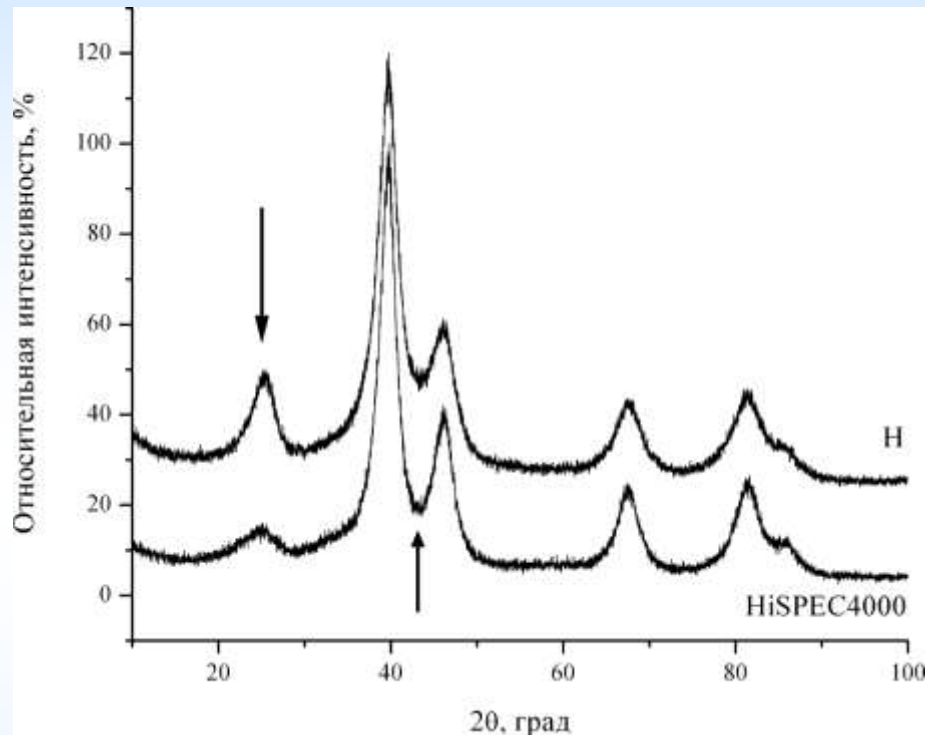
Количественный

- Интенсивность линии связана с количеством фазы
- Полуэмпирический расчет (калибровка)
- Метод внутреннего стандарта (корунд)

Синтез катализаторов в СК CO_2



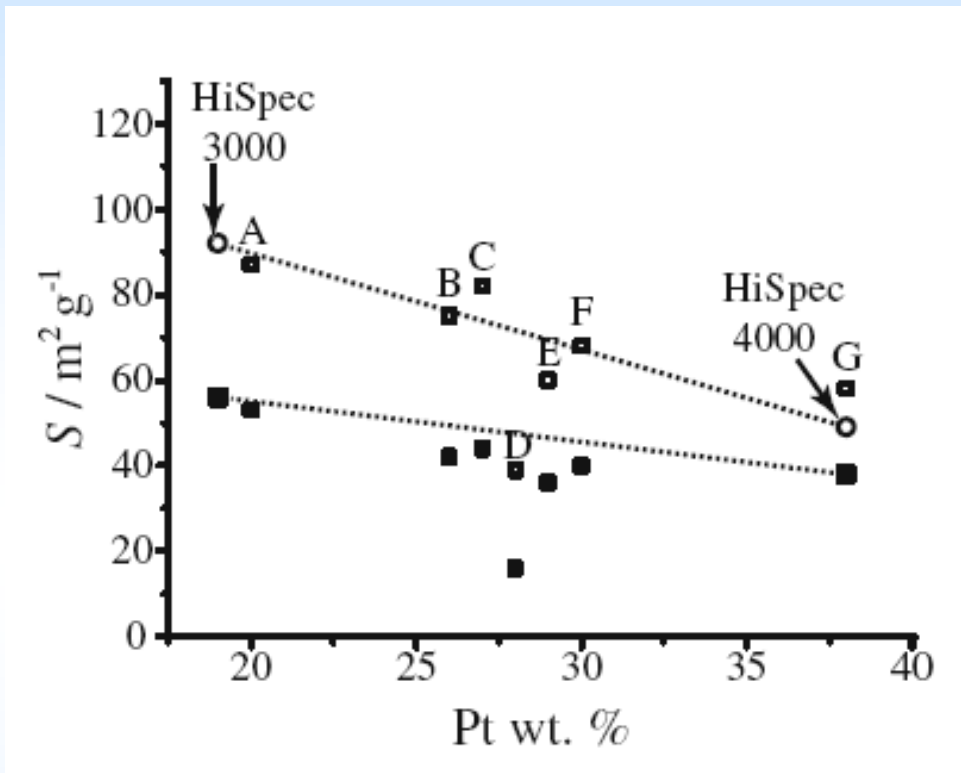
а) А, HiSpec 3000



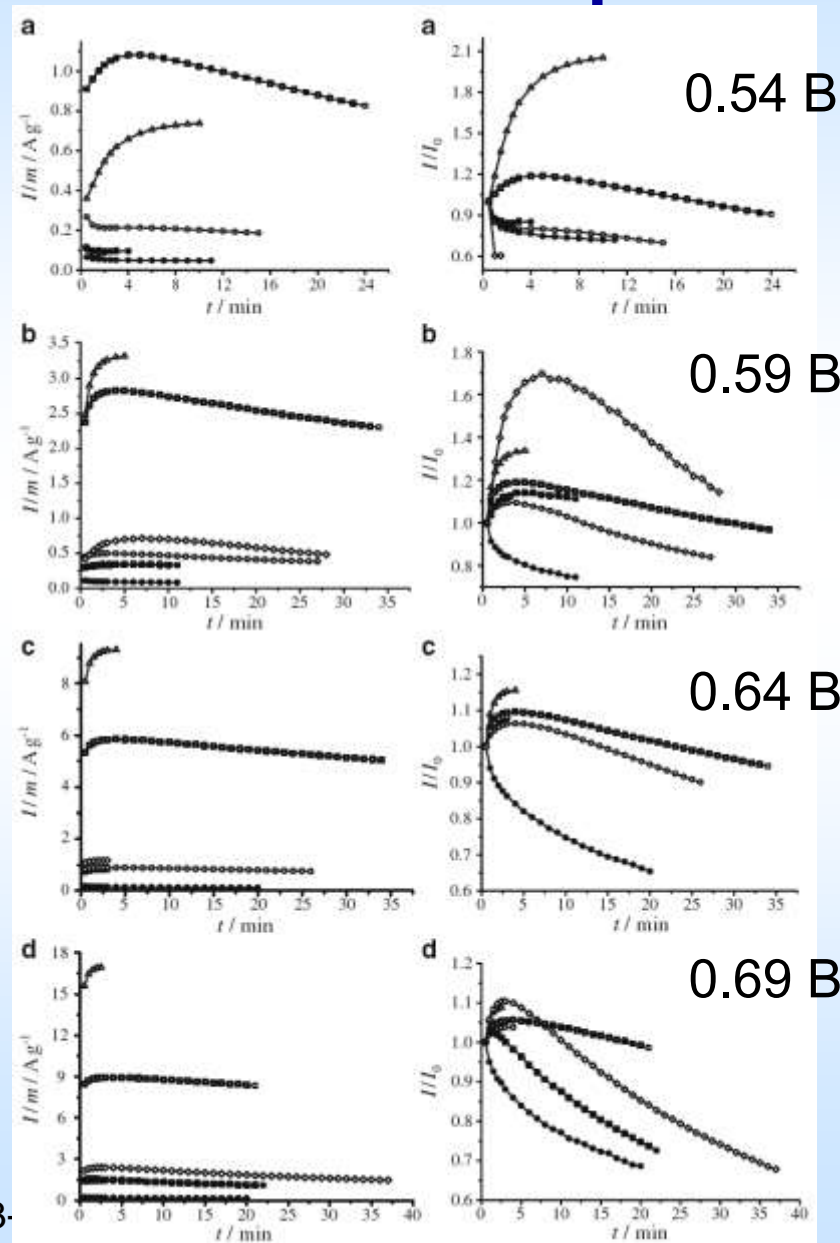
б) Н, HiSpec 4000

РДА: **меньший размер** нанокристаллитов Pt в сравнении с коммерческими аналогами (HiSPECs of Johnson-Matthey Co.) при одинаковой загрузке Pt / C (20% и 40%, соответственно)

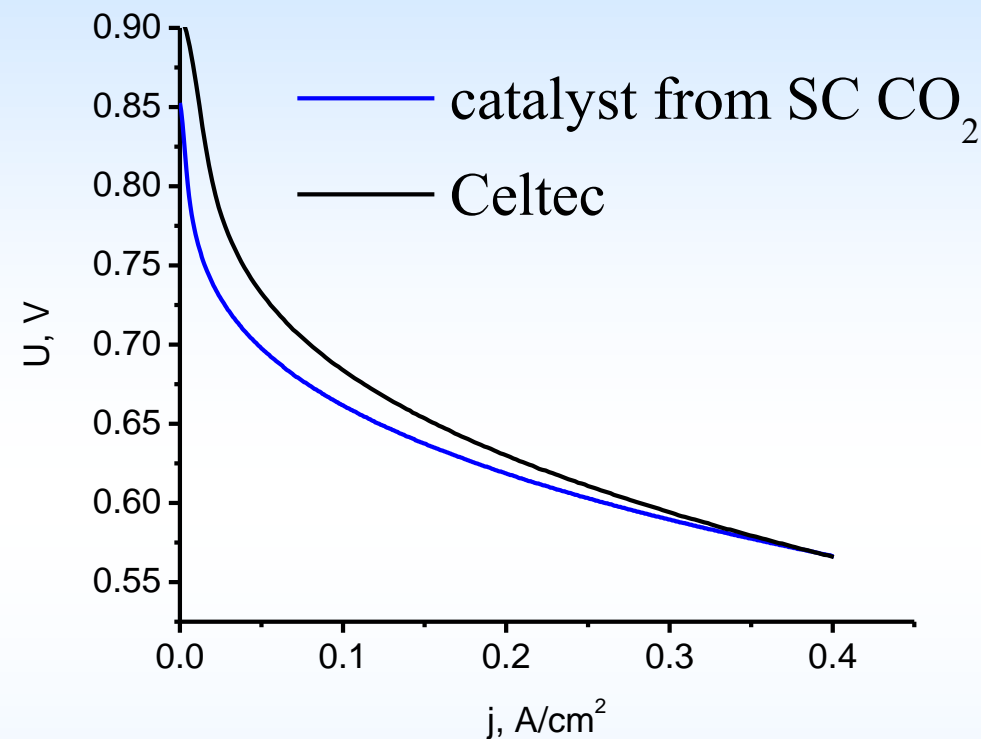
Характеристики катализаторов



Электрохимически доступная удельная поверхность Pt для СК-образцов в сравнении с аналогами (HiSPECs of Johnson-Matthey Co.) при разной загрузке Pt / C (измерено по адсорбции водорода и CO)



Производительность ТЭ с СК CO₂-катализаторами



Удельная поверхность Pt на единицу площади электрода:

~400 см²/см² для ТЭ с СК CO₂-катализатором

~500 см²/см² для ТЭ на Celtec MEA

Поляризационные кривые для ТЭ с катодом, содержащим синтезированный в СК CO₂ Pt катализатор, и референсного ТЭ (Celtec P-1000 MEA), 160 °С, Н₂/воздух

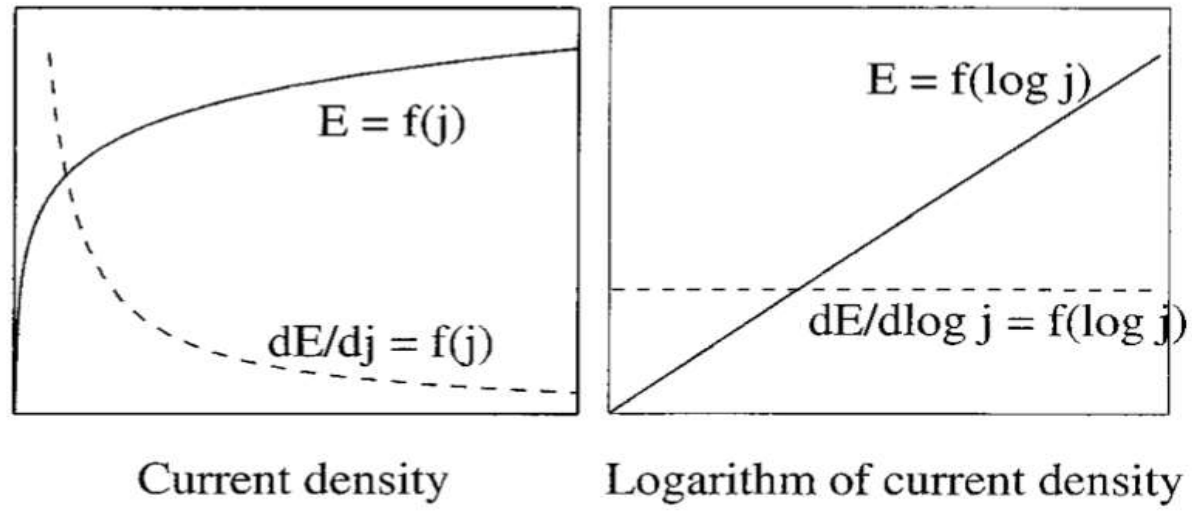
НРЦ для Celtec выше, поскольку был меньше кроссовер и больше удельная поверхность Pt, но производительность при 0,4 А/см² одинакова

Концепция Тафелевского импеданса

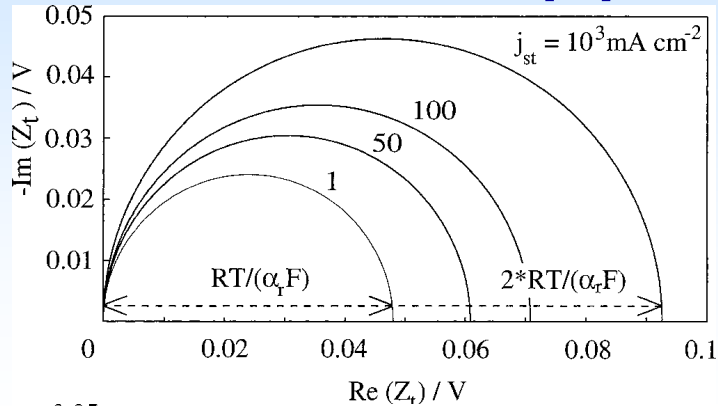
Тафелевский импеданс* Z_t это отношение малых изменений потенциала электрода к малым изменениям логарифма плотности тока. Он равен обычному импедансу Z , умноженному на стационарную плотность тока j_{st} .

$$Z_t = \frac{\tilde{\eta}}{\log(-j)} = \ln 10 \frac{\tilde{\eta}}{j} (-j_{st}) = -j_{st} Z \ln 10$$

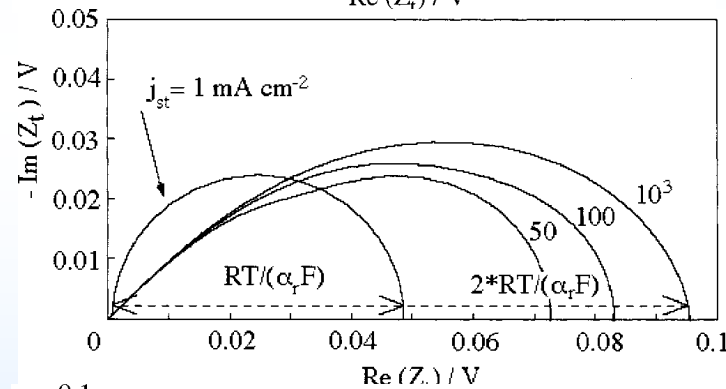
Низкочастотная величина Z представляет собой производную dE/dj , тогда как низкочастотная величина Z_t представляет производную $dE/d(\log j)$, которая не зависит от тока, если ток определяется экспонентой от электродного потенциала. Если реакция описывается Тафелевским законом, в координатах Найквиста годограф импеданса Z_t выглядит как полуокружность постоянного диаметра, не зависящего от плотности тока.



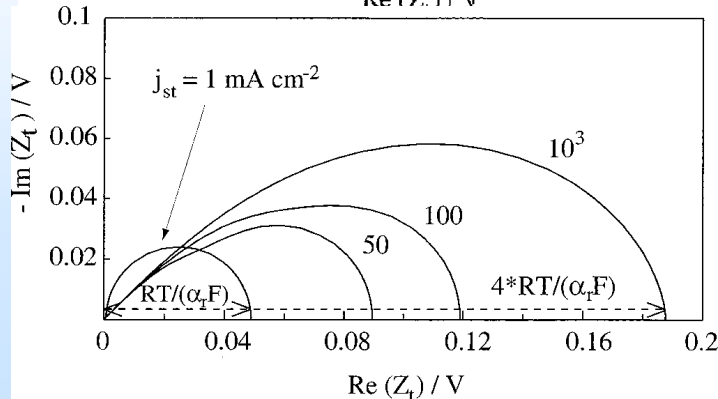
Спектры тафелевского импеданса (разные j)



скорость реакции ограничена*:
процессами переноса заряда и
диффузии кислорода;



переноса заряда и миграции
протонов;

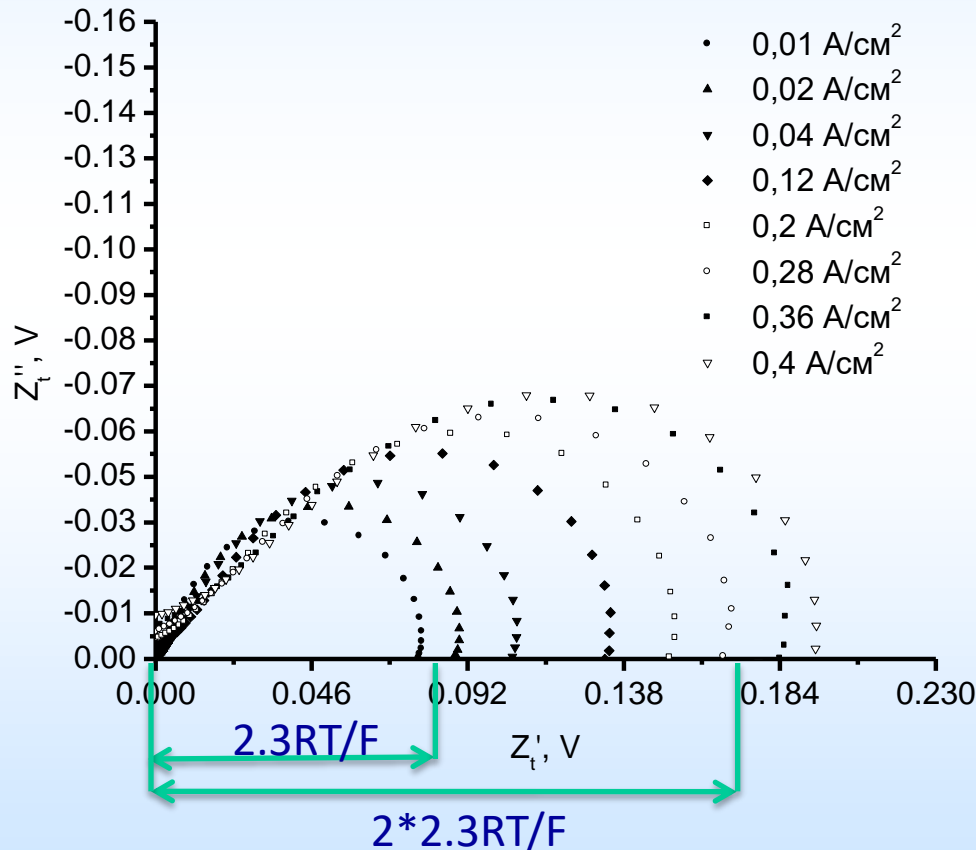


переноса заряда, диффузии
кислорода и миграции протонов

Влияние процессов массопереноса на форму спектров тафелевского импеданса

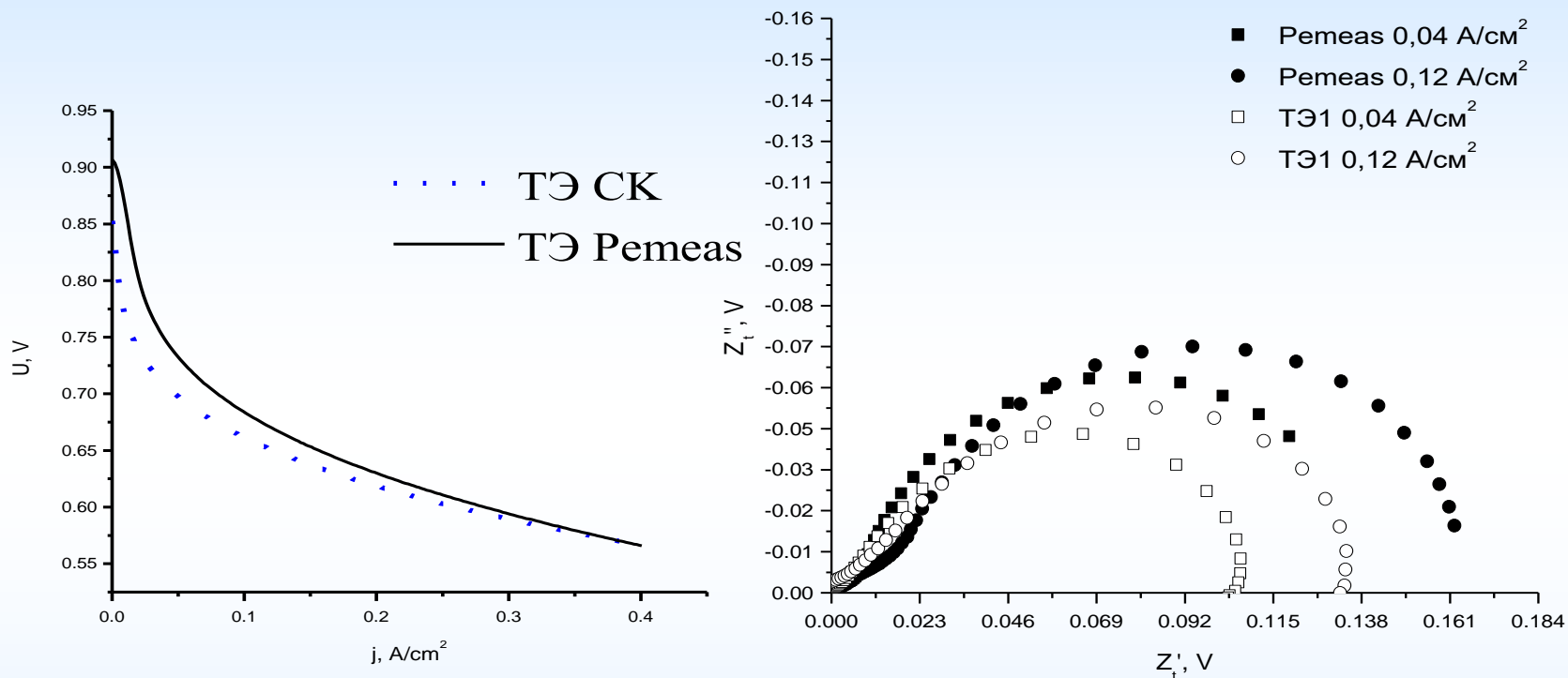
Определение тафелевского импеданса*

$$Z_t = \frac{\bar{E}}{\log(-j)} = \frac{\bar{E}}{j} (-j_{st})$$



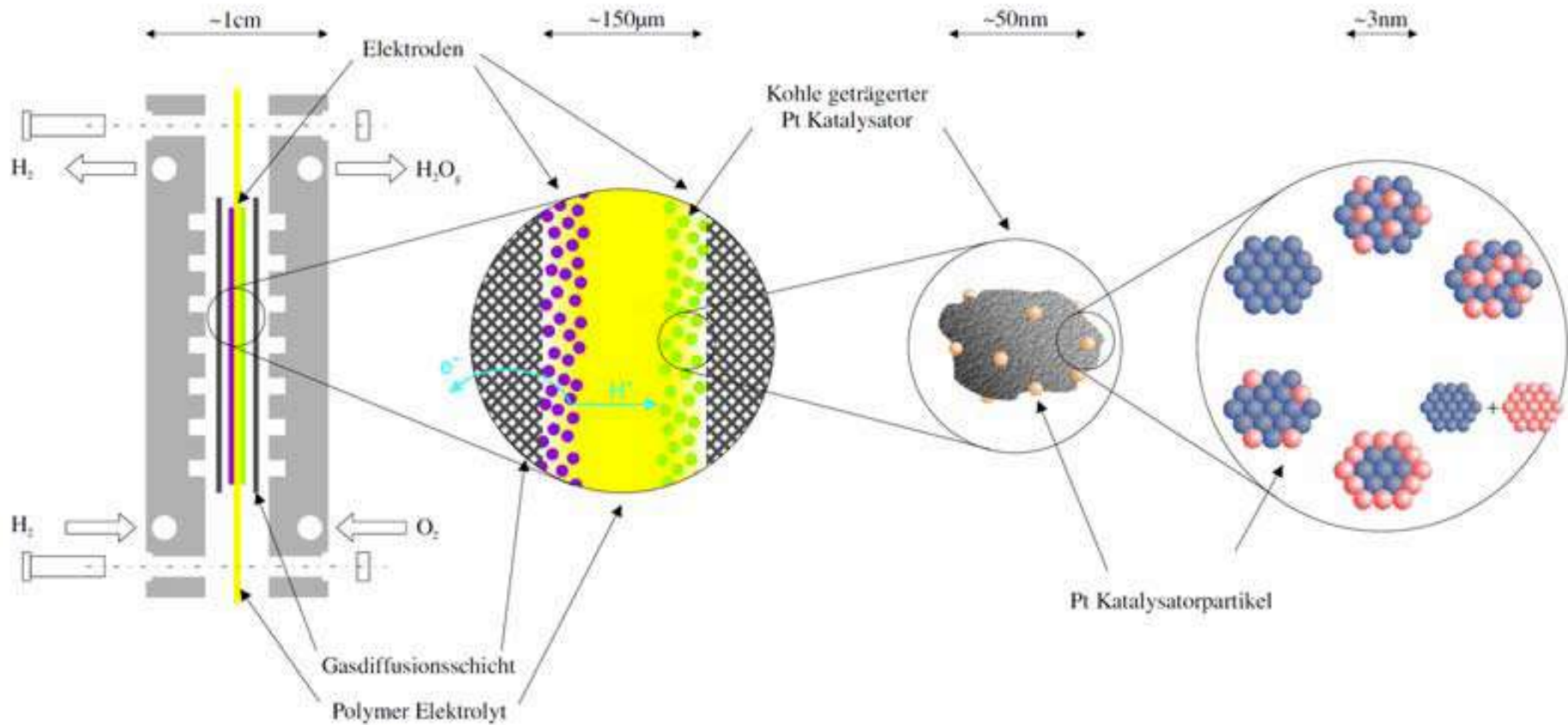
Спектры тафелевского импеданса, скорректированные на омические потери в мембране, для ФКТЭ с катализатором, синтезированным в сверхкритическом диоксиде углерода (на катоде). При больших плотностях тока скорость реакции дополнительно ограничена как диффузией кислорода, так и миграцией протонов в активном слое.

Сравнительный анализ производительности электродов в терминах тафелевского импеданса

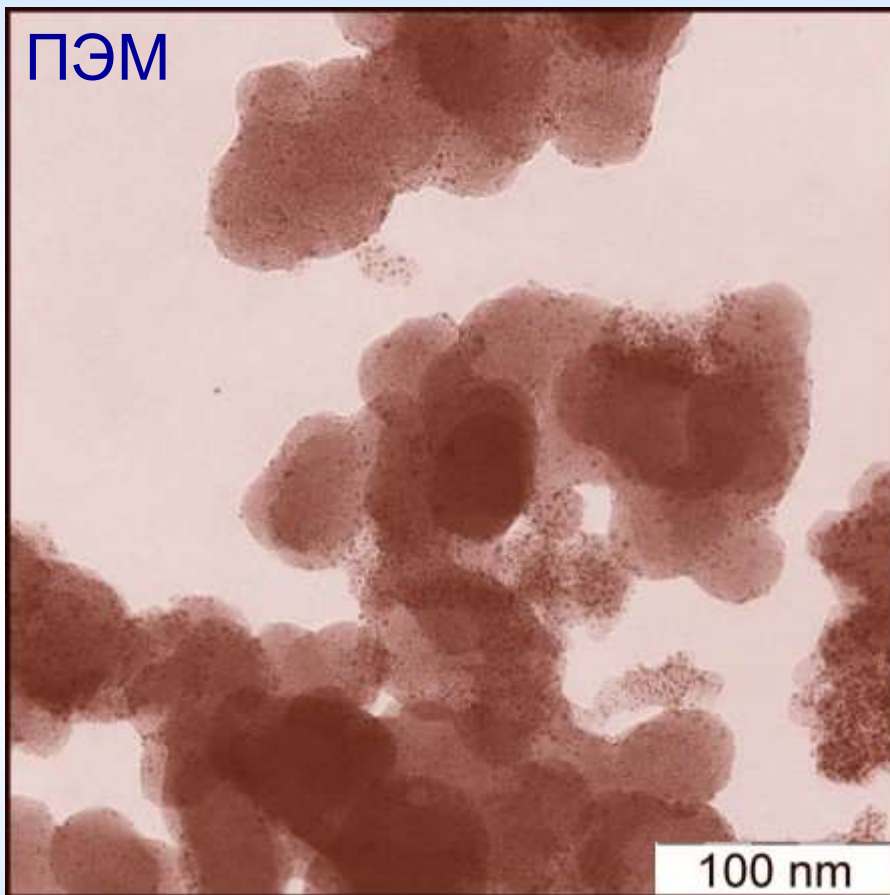


Поляризационные характеристики (слева) и спектры тафелевского импеданса (справа) ТЭ на основе коммерческих электродов Pemeas и ТЭ на основе катализатора, синтезированного в сверхкритическом диоксиде углерода (на катоде)

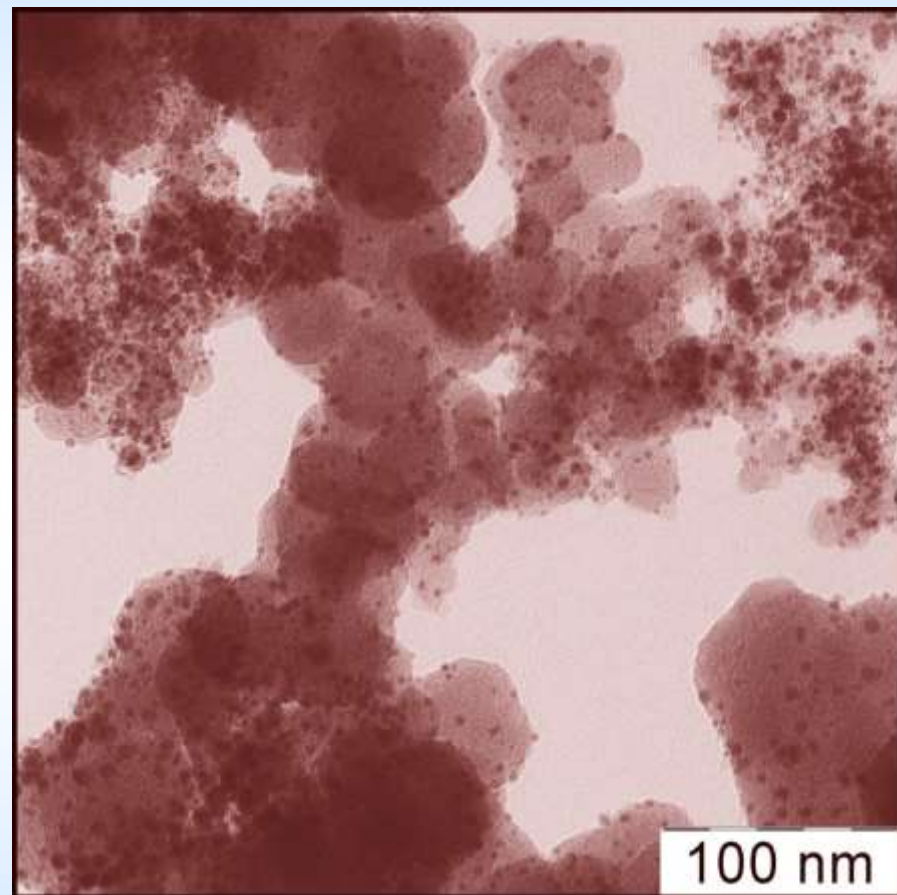
Сплавные электрокатализаторы



Синтез сплавных катализаторов в СК CO₂



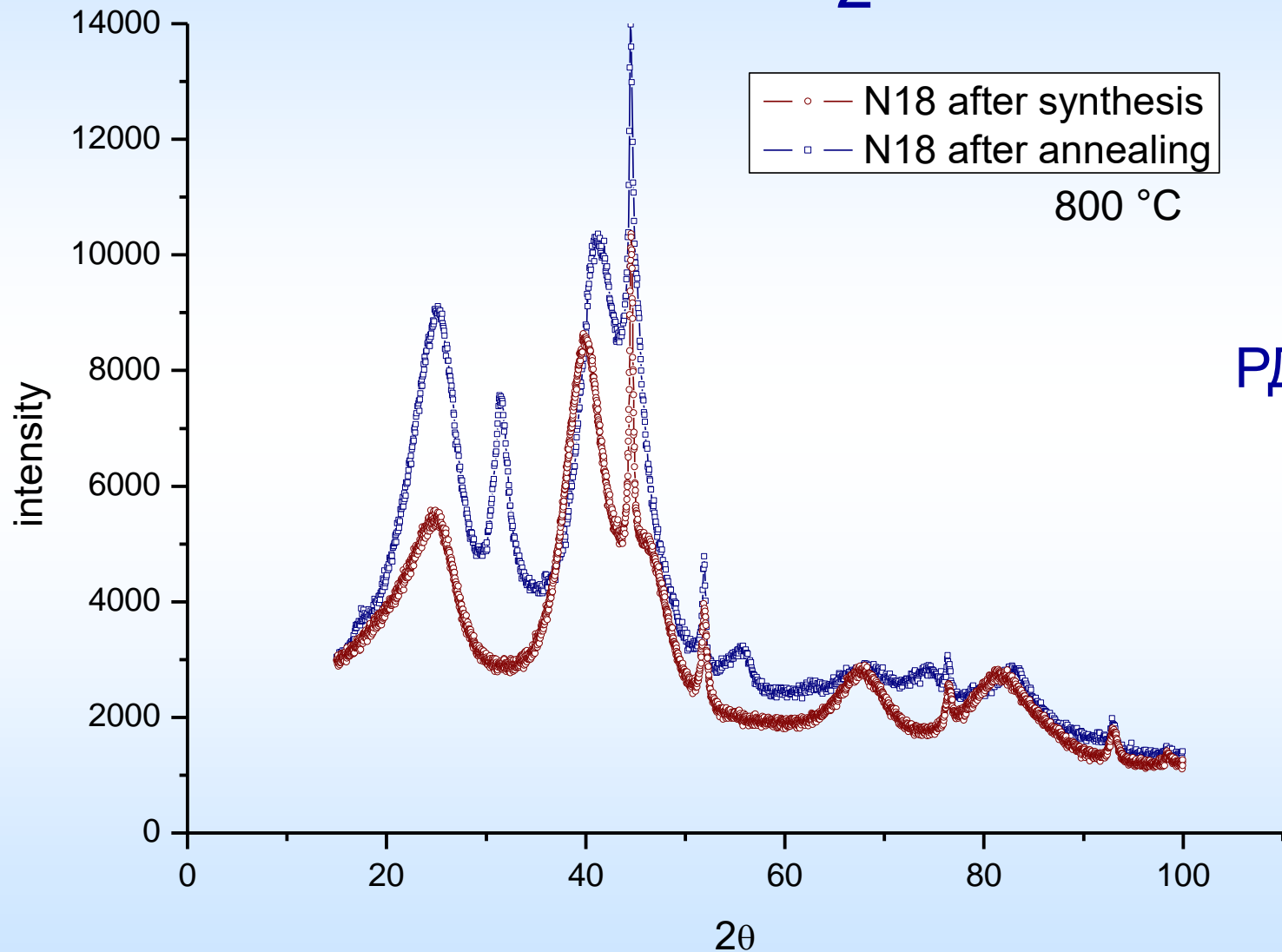
до отжига (800 °C)



после отжига (800 °C)

Смешанные прекурсоры -- Pt : Ni (1 : 1) сплавной катализатор

Синтез сплавных катализаторов в СК CO₂

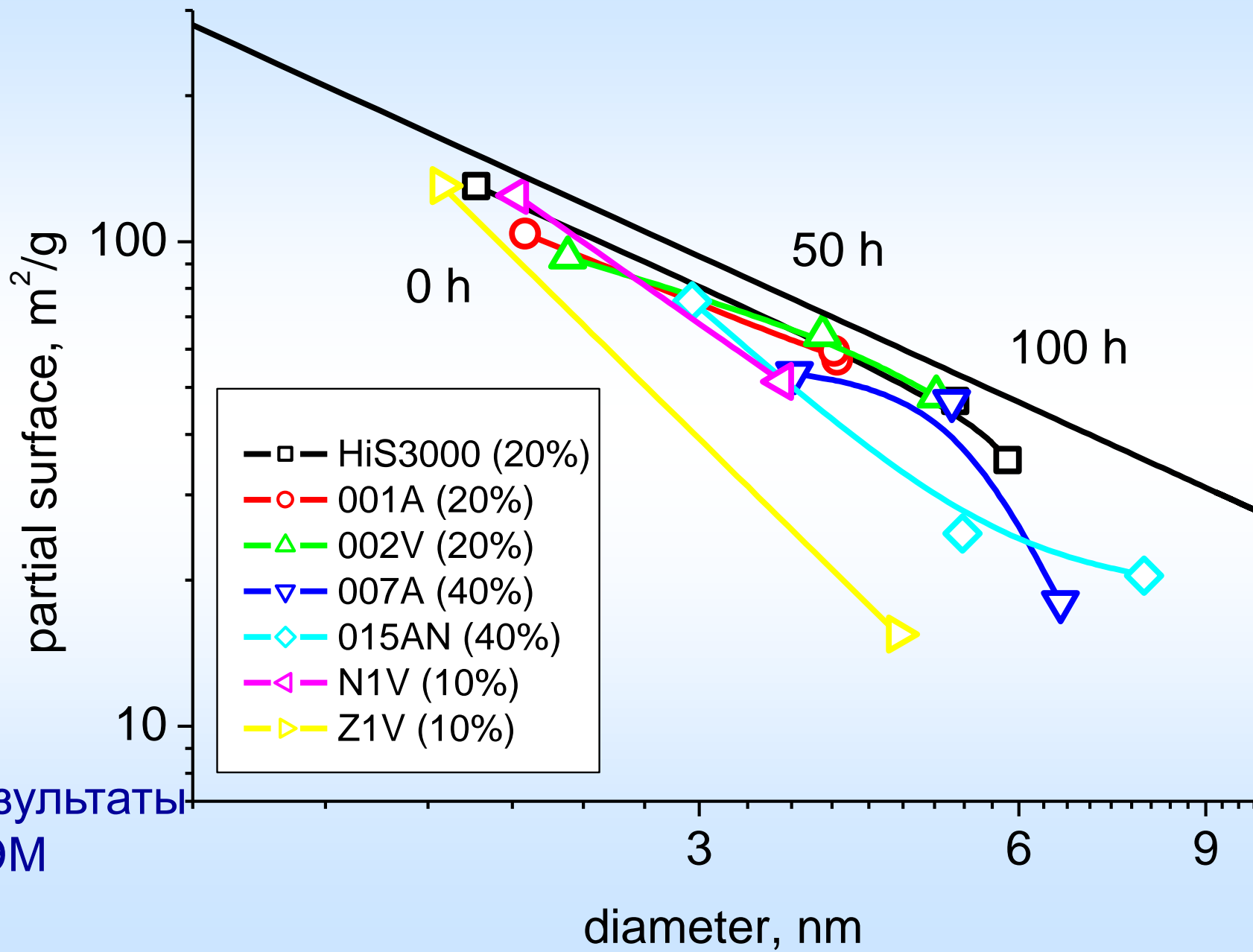


РДА

детектирование биметаллических частиц сплава Pt/Ni(1:1), 2-5нм

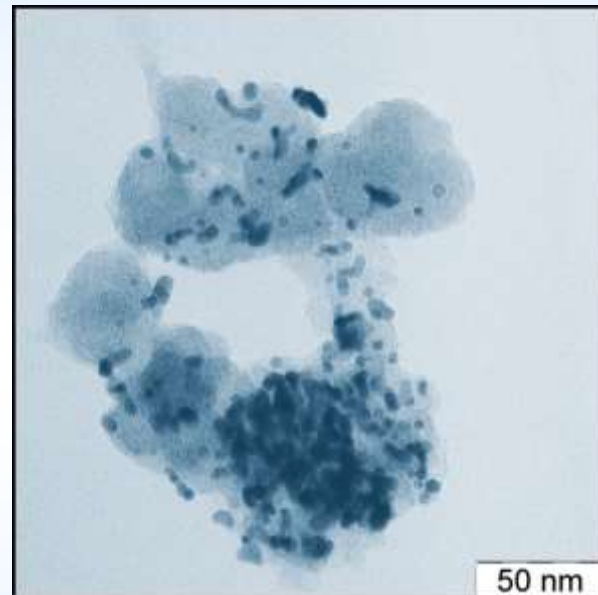
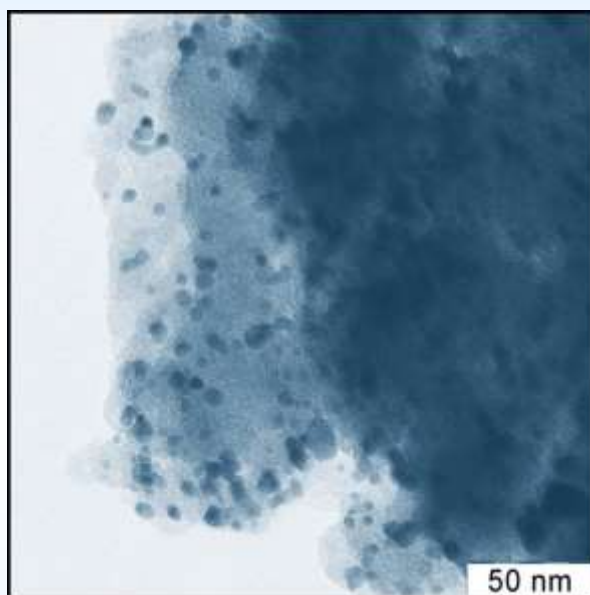
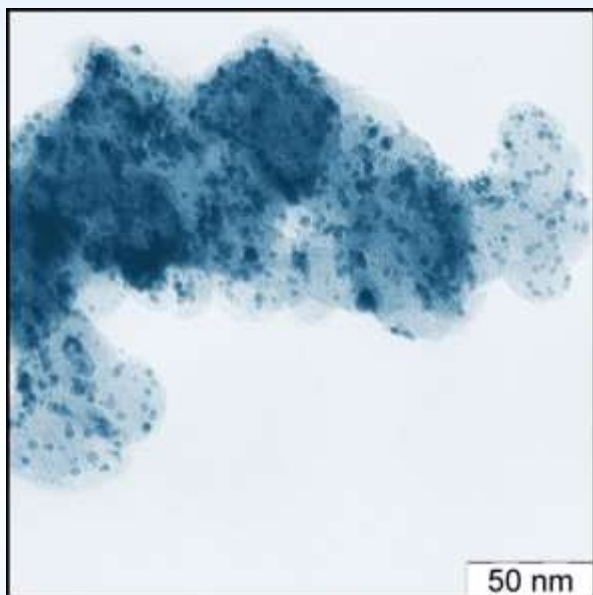
Проблема деградации электрокатализаторов в ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Деградационные испытания, ФК, 150 °С



результаты
ПЭМ

Морфология частиц Pt в электродах PEMEAS до и после старения в ФК (12 ч, 160 °С)



Исходно:

$$\langle d \rangle = 3.4 \pm 0.9 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$$

Старение при 0.9 В:

$$\langle d \rangle = 5.7 \pm 1.9 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$$

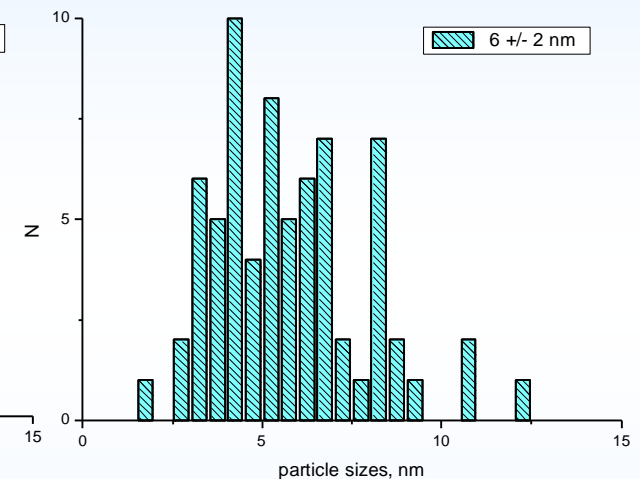
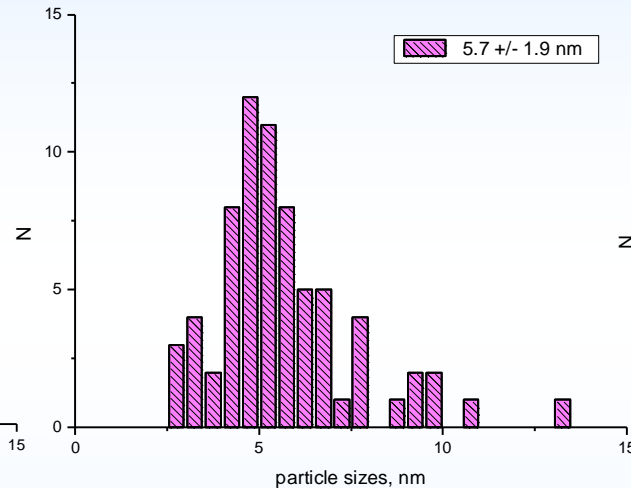
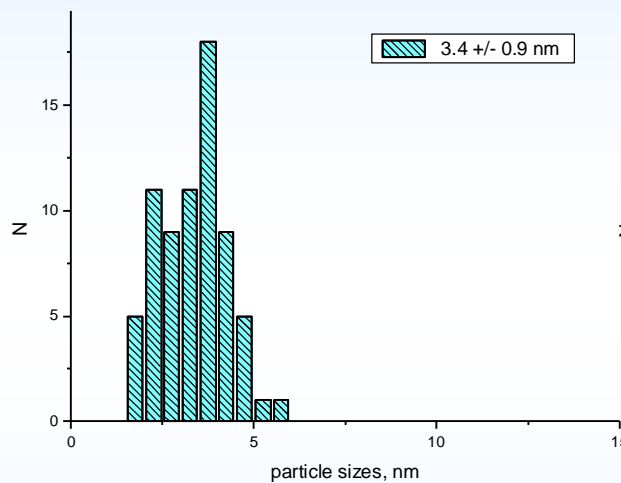
Старение при 0.9 В,

в ФК добавлен ПБИ:

$$\langle d \rangle = 6 \pm 2 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$$

Размеры частиц Pt в электродах PEMEAS до и после старения в ФК (12 ч, 160 °С)



Исходно:

$$\langle d \rangle = 3.4 \pm 0.9 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$$

Старение при 0.9 В: Старение при 0.9 В

$$\langle d \rangle = 5.7 \pm 1.9 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$$

в ФК добавлен ПБИ:

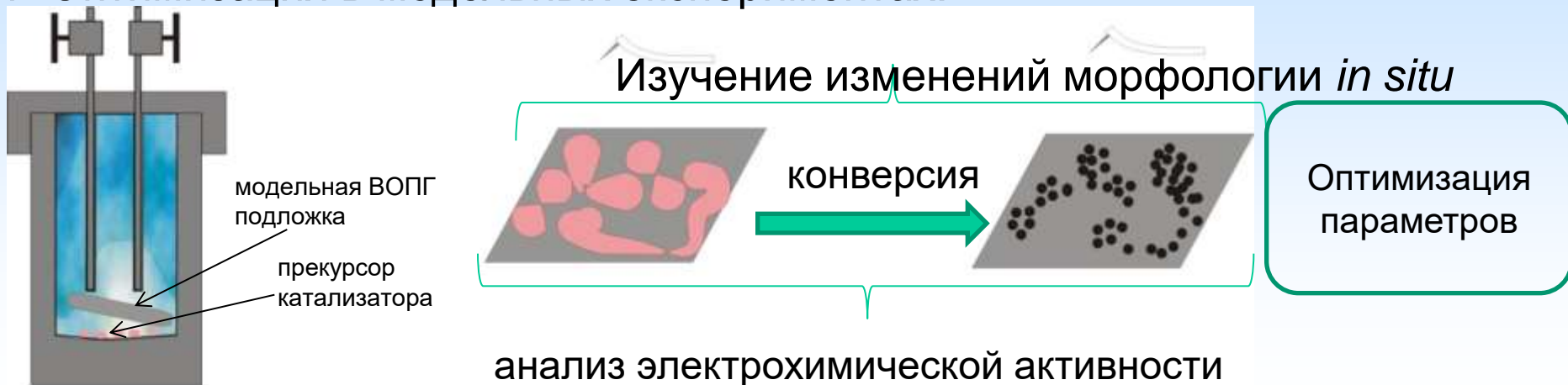
$$\langle d \rangle = 6 \pm 2 \text{ нм}$$

$$S_{\text{уд}} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$$

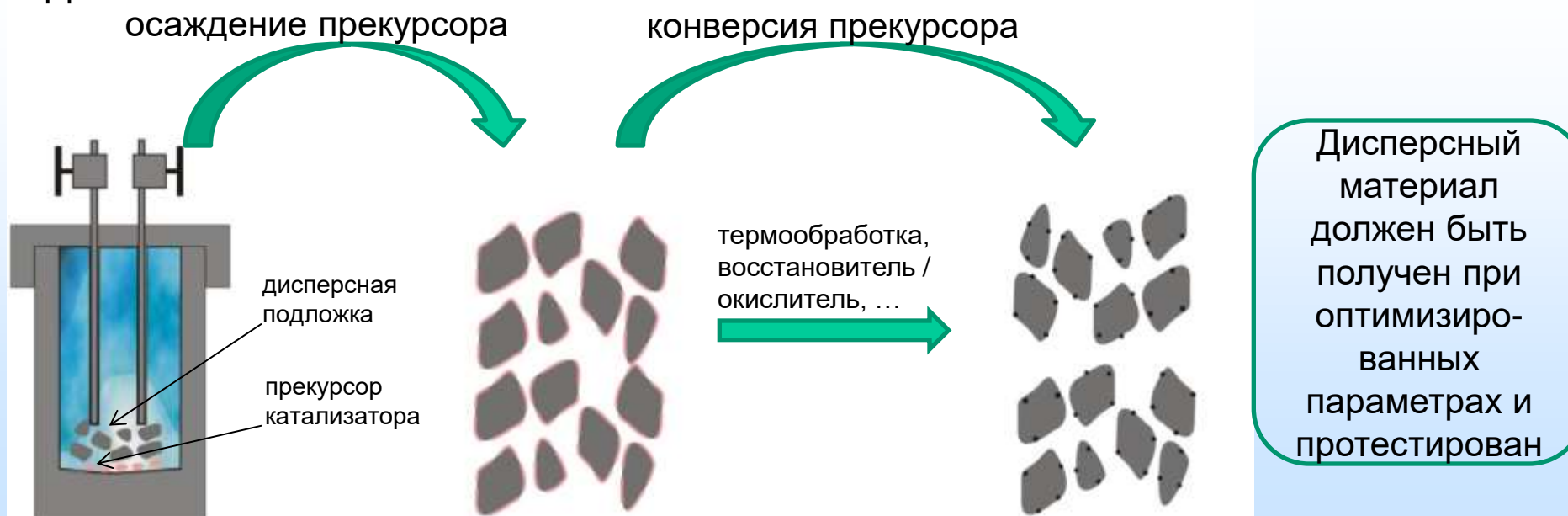
Поиск стабильных
носителей для
электрокатализаторов

Модельные эксперименты по осаждению Pt частиц на гладкие и дисперсные подложки с повышенной стабильностью

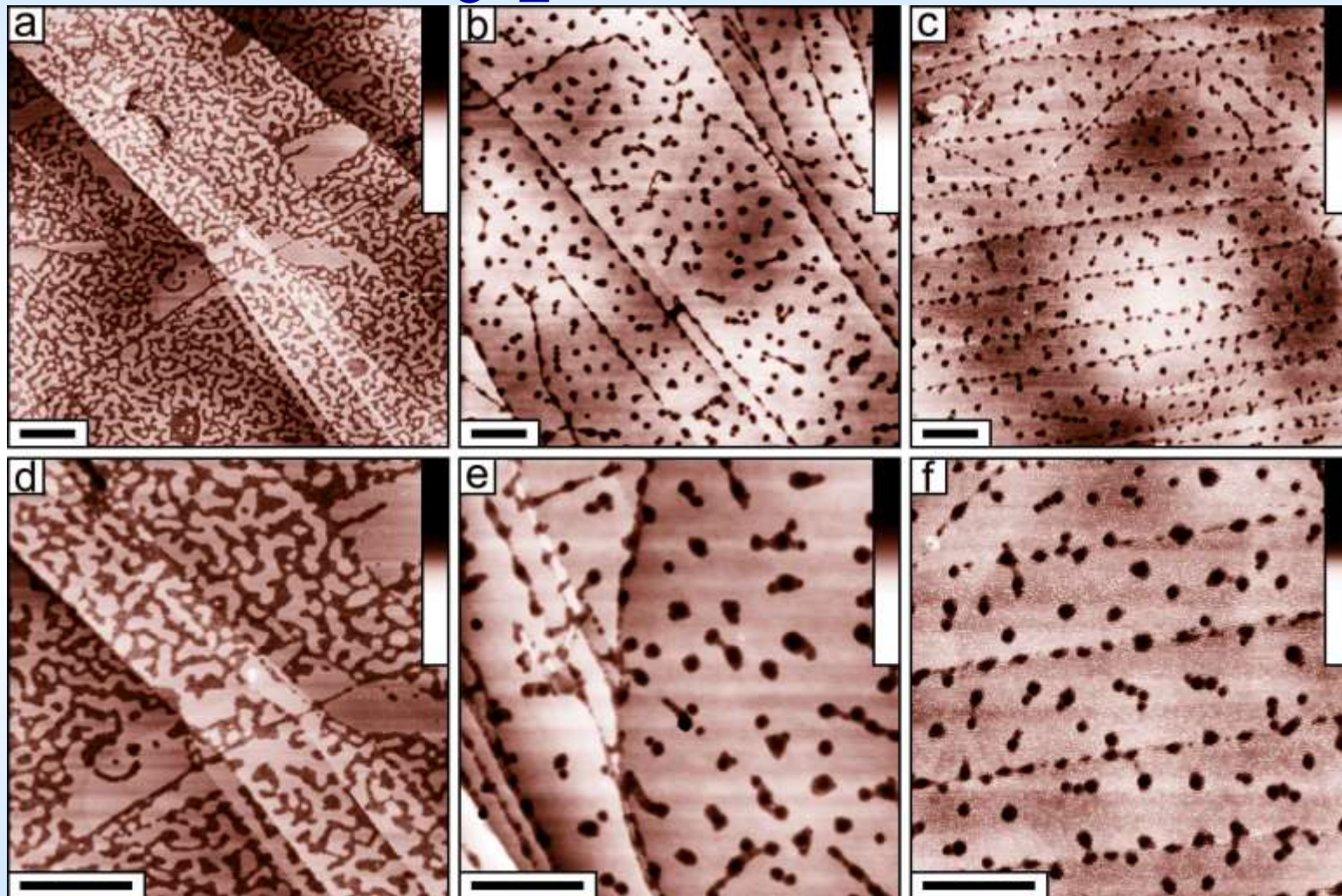
1. Оптимизация в модельных экспериментах:



2. Получение каталитических материалов на дисперсных подложках:

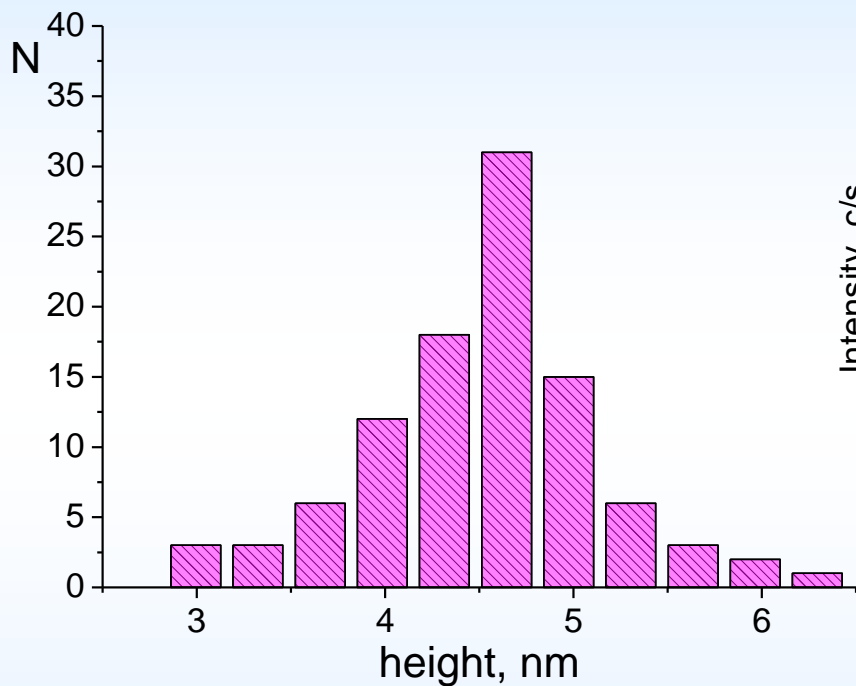


Осаждение и конверсия (Pt(CH₃)₂COD) на ВОПГ

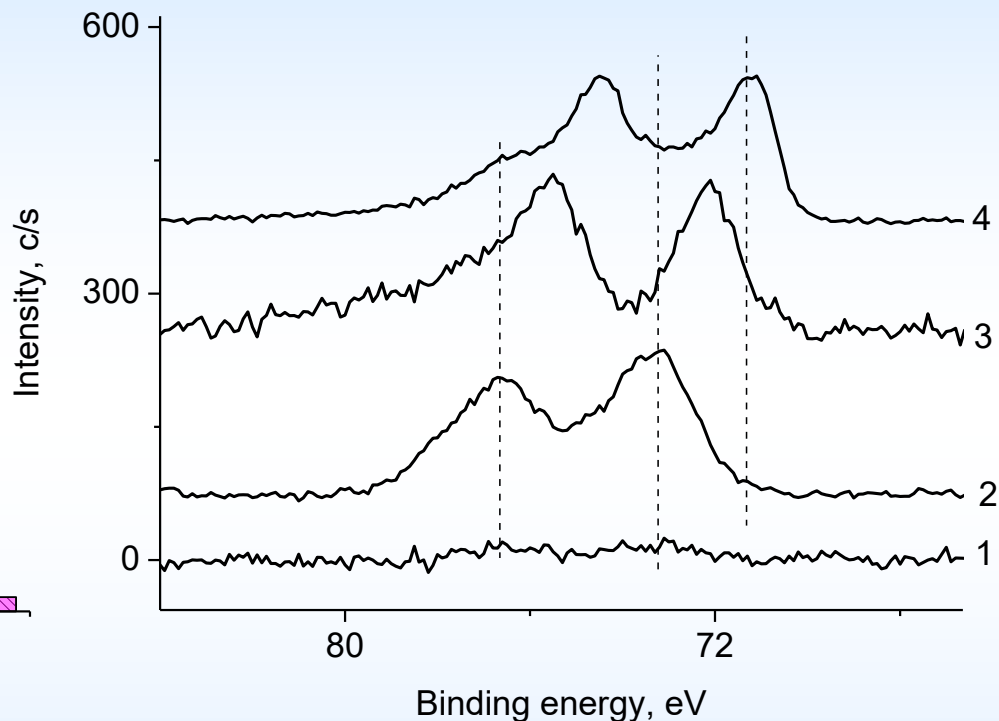


Осаждение PtMe₂COD из СК CO₂ на ВОПГ, **восстан. T и H₂**, кадр: 4 × 4 мкм² (a–c), 2 × 2 мкм² (d–f), черта: 500 нм, выс.: 30 нм

Осаждение и конверсия (Pt(CH₃)₂COD) на ВОПГ

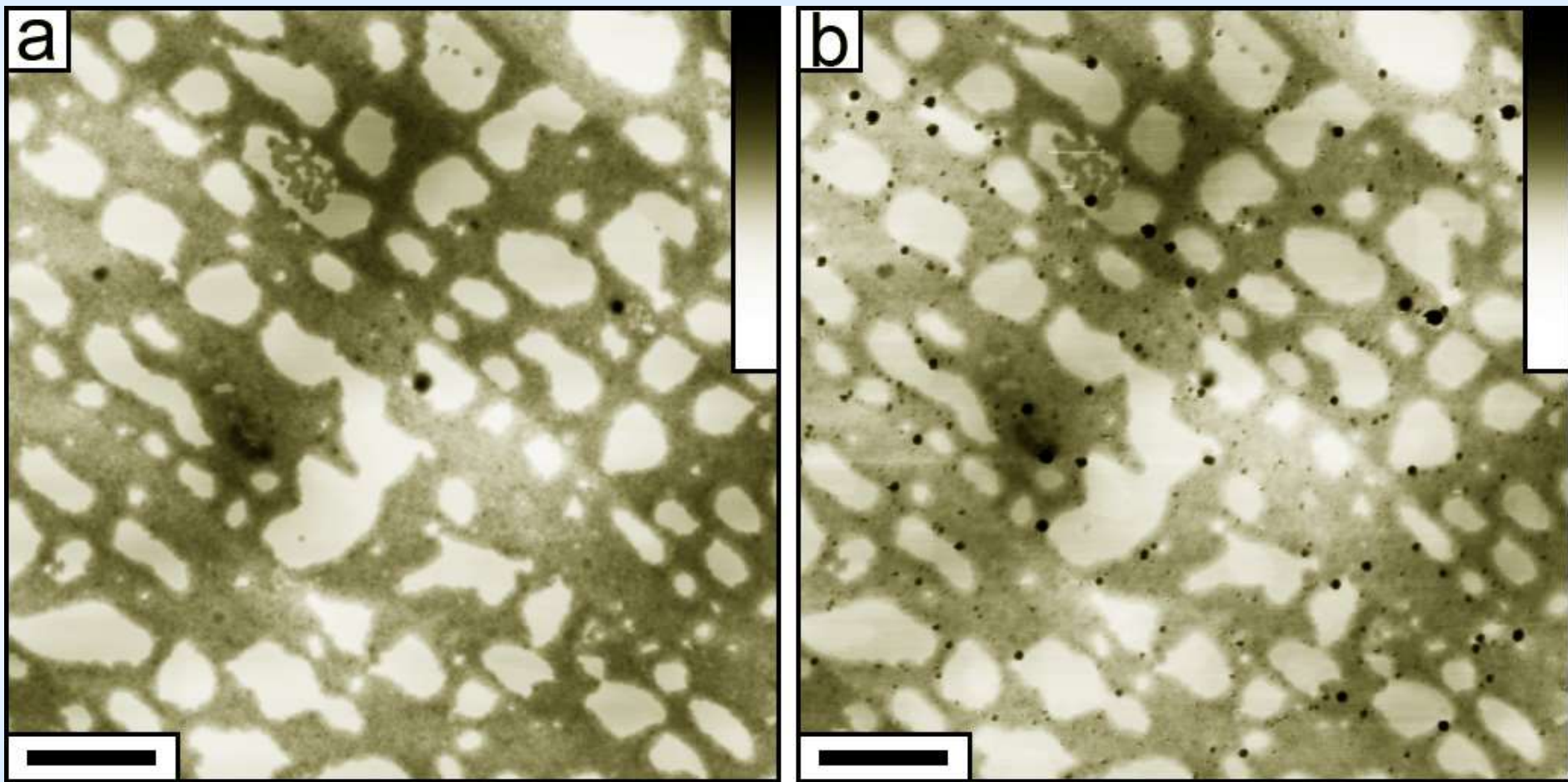


Распределение по размерам частиц Pt на ВОПГ, полученных разложением прекурсора PtMe₂COD, осажденного из раствора в СК CO₂



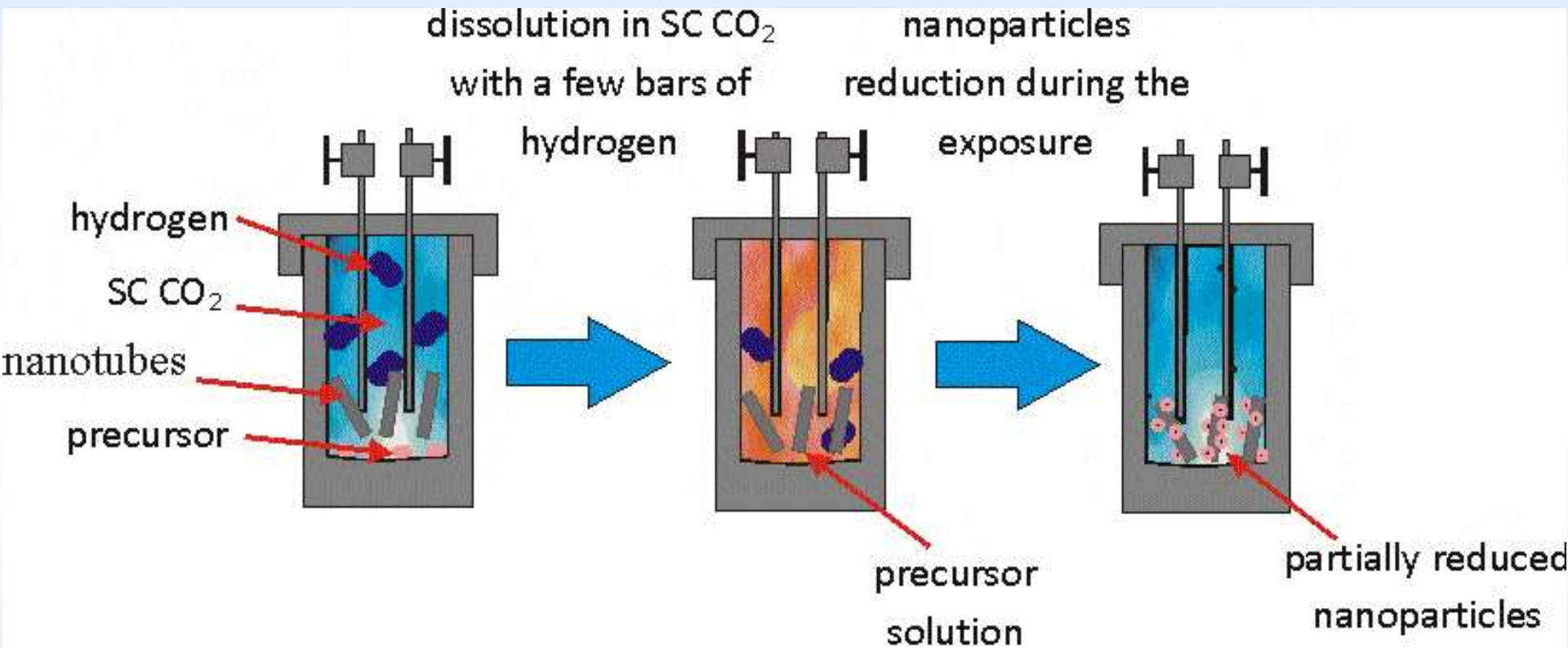
Спектры РФЭС Pt 4f_{7/2-5/2}: исходный ВОПГ (1, нет пиков) и ВОПГ с прекурсором PtMe₂(COD) после осаждения из раствора в СК CO₂ (2), после термического разложения (3), и после восстановления водородом (4).

Наблюдение конверсии $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{COD}$ в реальном времени



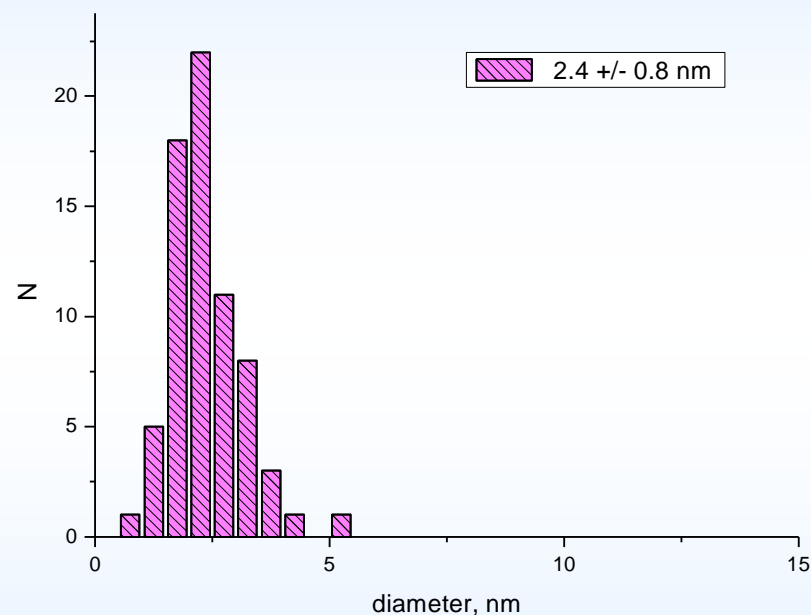
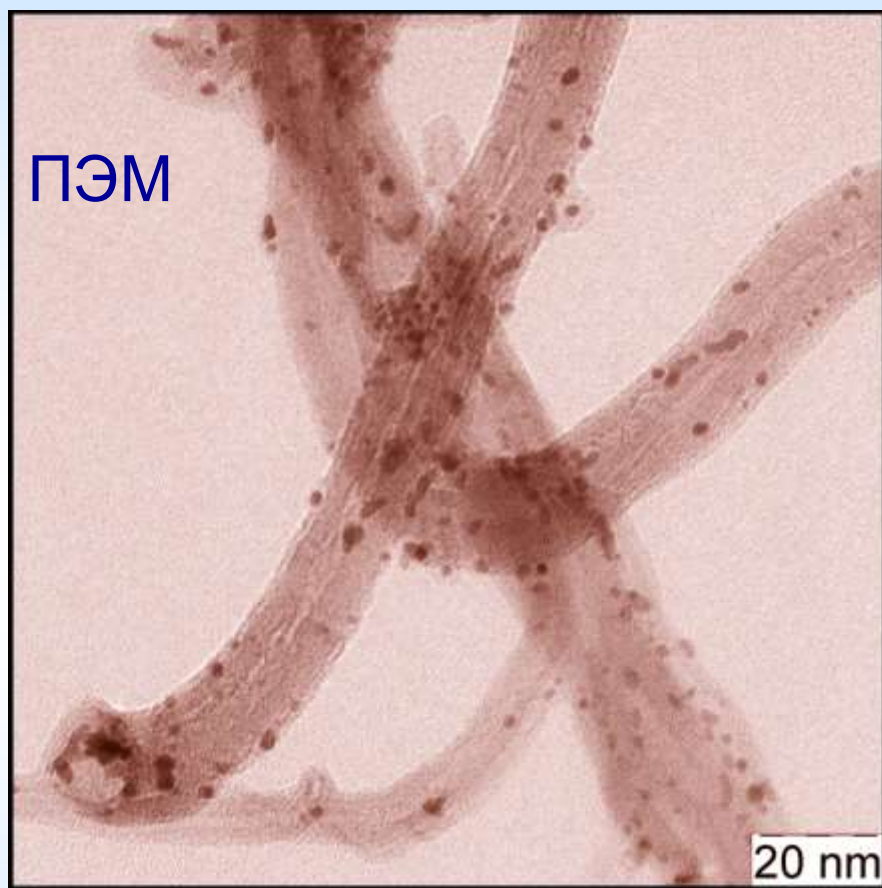
Восстановление осажденных из СК CO_2 островков $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{COD}$ на ВОПГ в режиме реального времени, контроль методом ССМ, восстановление потоком H_2 , 5 часов. Кадр 3×3 мкм², линия 500 нм, шкала 30 нм Elmanovich *et al.* // *J. Nanopart. Res.* **2012**, 14, 733

Углеродные нанотрубки как дисперсная подложка



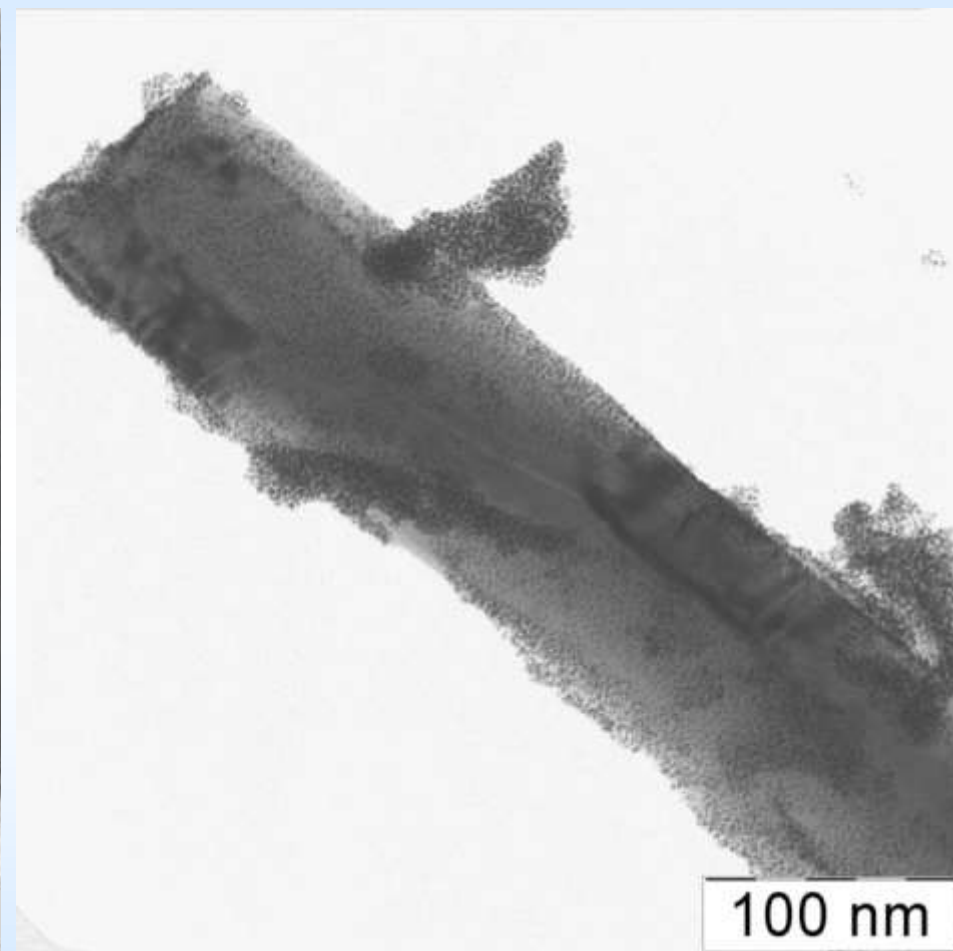
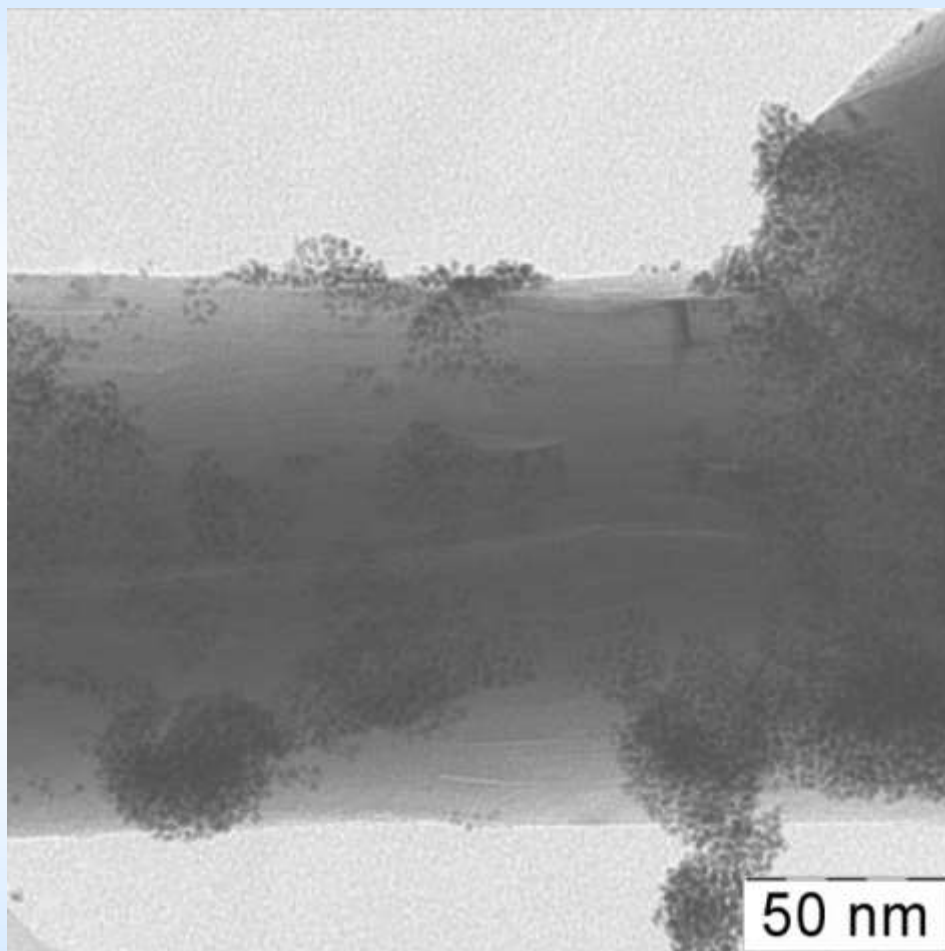
Углеродные нанотрубки без какой-либо предобработки как стабильная дисперсная подложка: неполярный СК CO₂ хорошо пригоден для смачивания поверхности и однородной диспергации исходно гидрофобных нанотрубок без какой-либо активации их поверхности (обработка кислотами согласно стандартным протоколам, и т.п.)

Синтез катализаторов в СК CO₂



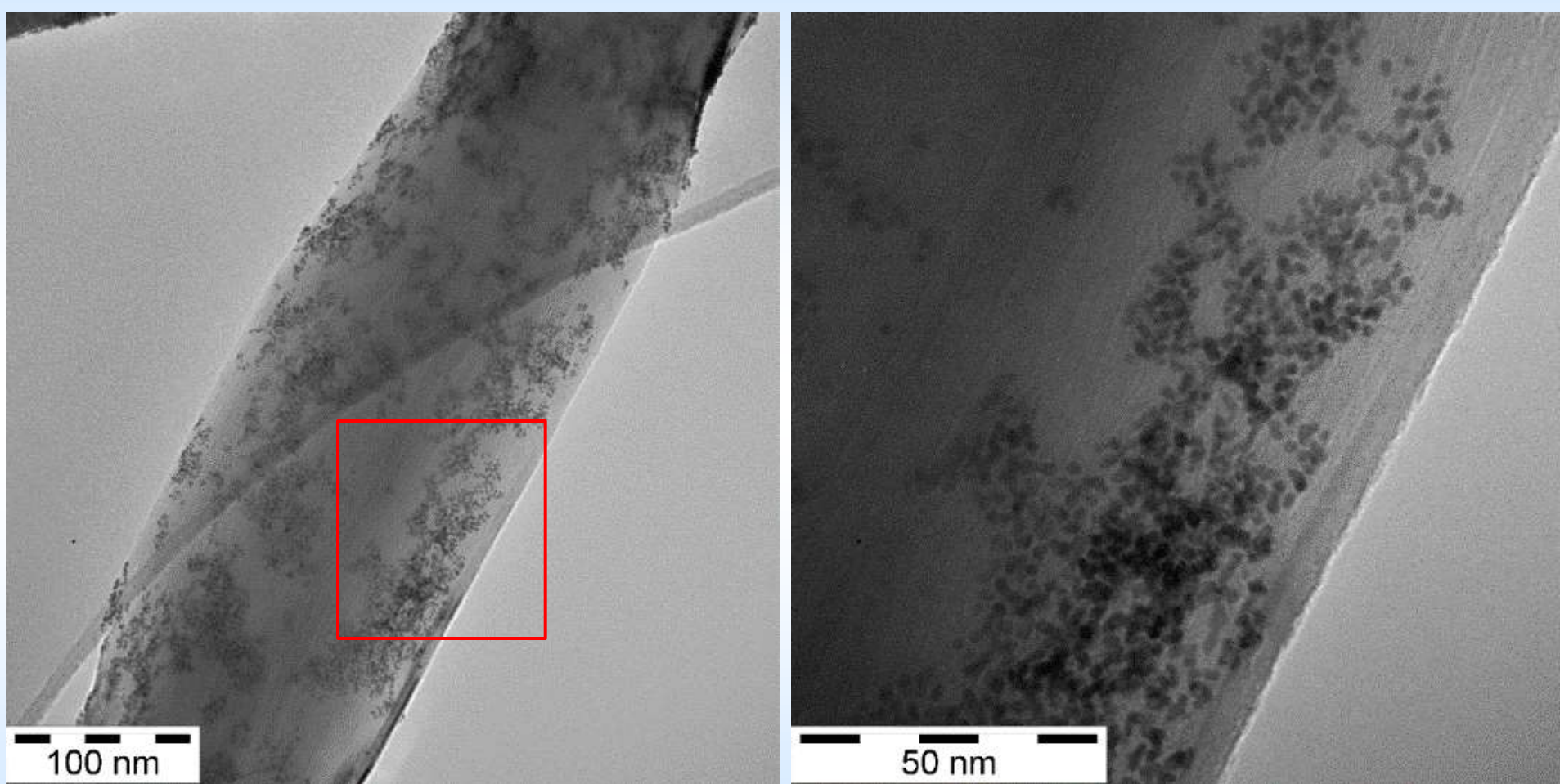
Углеродные нанотрубки в качестве подложки: **неполярный** флюид -- СК CO₂ -- способен эффективно служить в качестве дисперсионной среды для сравнительно **гидрофобных** нанотрубок, так же как и для иных **гидрофобных** частиц углеродных носителей (графитизованная сажа, СИБУНИТы, и т.д.)

Данные ПЭМ: Pt@nanotubes



Углеродные нанотрубки как подложка, осаждение Pt из СК CO₂

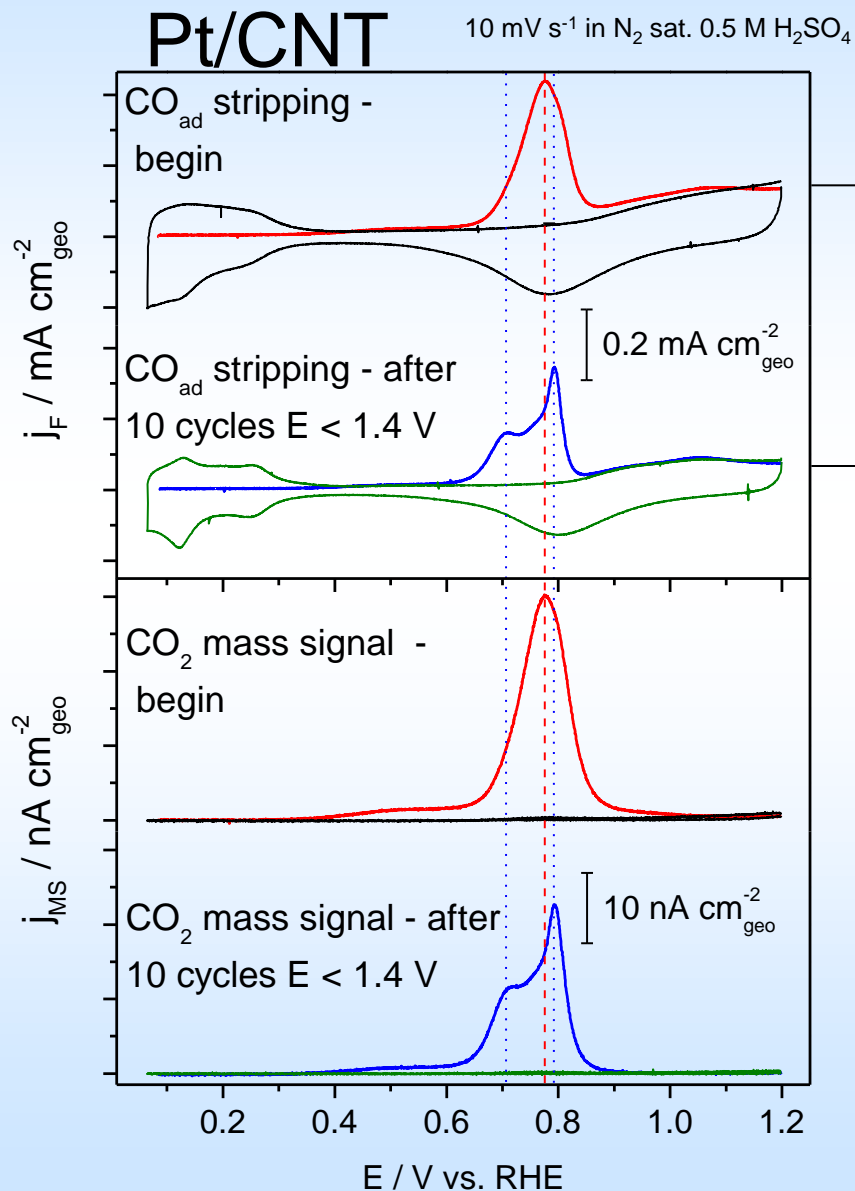
Данные ПЭМ: Pt@nanotubes



Углеродные нанотрубки, Pt из СК CO₂, Pt частицы ~ 1.9 ± 0.4 нм

TEM data: Uni Ulm, IOK, Prof. Dr. Behm's group

Эффективность электрокатализа



Электроокисление пре-адсорбированного CO_{ad} – дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия:

→ начало сигнала окисления CO при 0.78 V указывает на достаточно мелкие частицы

→ электрохимическая очистка циклированием потенциала до $< 1.4 \text{ V}$ (10 циклов)

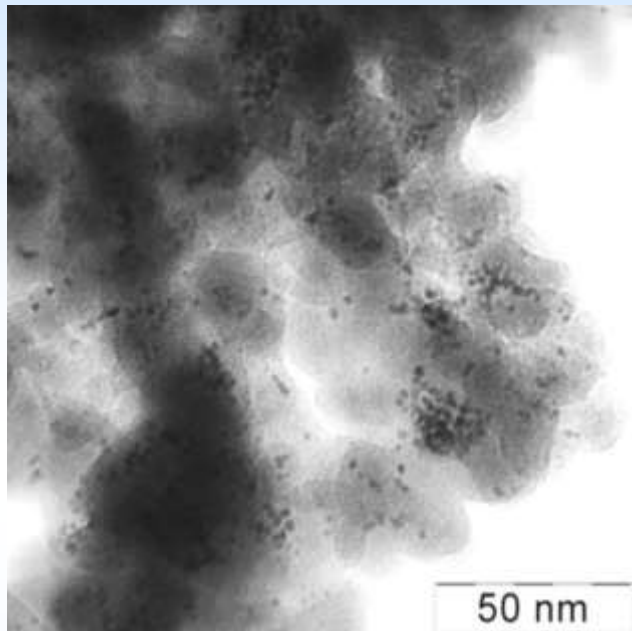
→ потеря площади электрохимически активной поверхности до 34%!

два сигнала окисления при 0.79 и 0.71 V указывают на два различных размера частиц

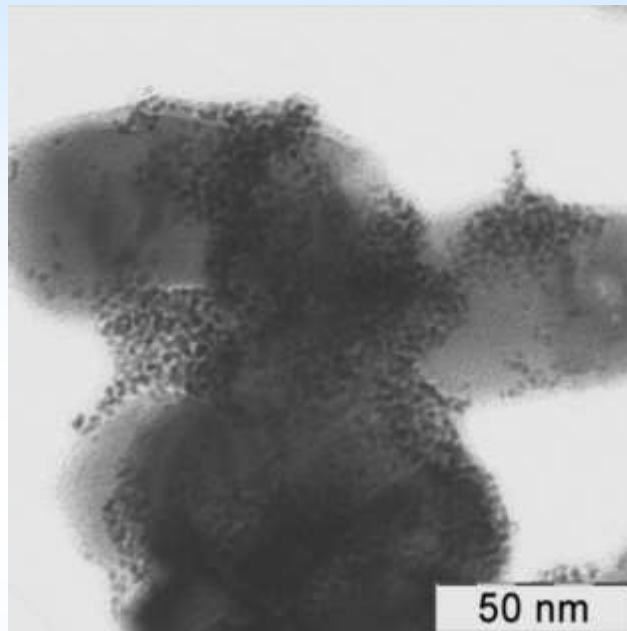
→ высокий потенциал соответствует мелким, низкий потенциал – крупным (объемоподобным) частицам /агломератам
→ 45 % мелких частиц, 55 % крупных частиц

data: Uni Ulm, IOK, Prof. Dr. Behm's group

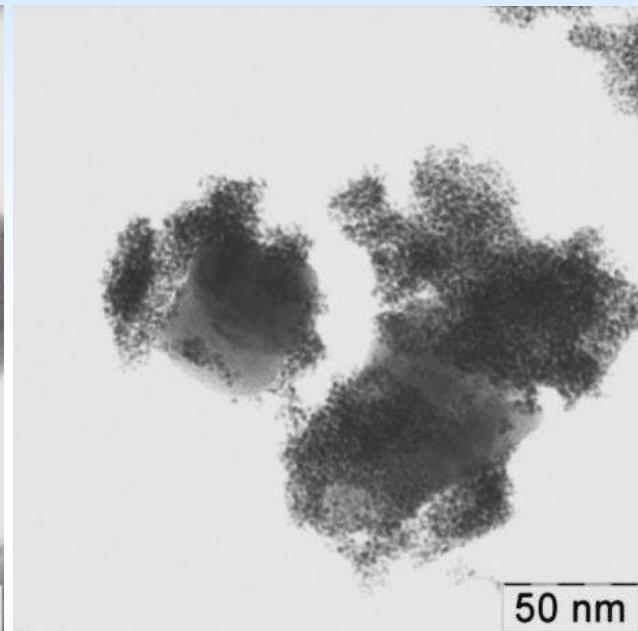
Различные неорганические подложки



Pt@SiC



Pt@TiN



Pt@SnO₂

При нанесении прекурсоров из СК CO₂ мелкие (~3 нм) монодисперсные наночастицы Pt могут быть однородно сформированы на различных дисперсных подложках, независимо от химической природы их поверхности