ВПЛИВ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОНУ НА СИНТЕЗ І КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАТИНОВІСНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Ю. К. Пірський^{1*}, Ф. Д. Манілевич¹, Т. М. Панчишин¹, Я. В. Колосовський²,
О. Г. Алабута³

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

*e-mail: pirskey@ionc.kiev.ua

² Приватне акціонерне товариство «ЕЛМІЗ», вул. Бориспільська, 9, Київ, 02099, Україна

³ Національний технічний університет України «КПІ ім. І. Сікорського», просп. Перемоги, 37, корп. 4, ХТФ, Київ, 03056, Україна

Представлено результати робіт із синтезу високоефективних наноконпозиційних платиновмісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72 електровідновлення кисню поліол-методом для воднево-кисневих паливних елементів та розглянуто шляхи підвищення їхньої активності. Показано, що зниження температури від 160 до 75 °C і використання полівінілпіролідону (ПВП) та формальдегіду підвищують електрокаталітичні характеристики одержуваних матеріалів. Проведені фізико-хімічні дослідження показали, що використання під час синтезу каталізаторів ПВП у кількості 110–330 мг/100 мл етиленгліколю сприяє утворенню наночастинок платини розміром 1.7–5.7 нм із рівномірним розподілом їх по поверхні вуглецевого носія, що позитивно впливає на каталітичну активність одержуваних матеріалів. За допомогою плаваючого газодифузійного електрода та методу стаціонарних поляризаційних кривих досліджено кінетику електрохімічного відновлення кисню на синтезованих каталізаторах. Отримані кінетичні характеристики електровідновлення кисню на досліджених каталізаторах свідчать, що механізм цього процесу залежить як від густини струму, так і від методу синтезу каталізаторів.

Ключові слова: нанорозмірні платинові каталізатори, електровідновлення кисню, паливний елемент.

ВСТУП. Серед різних систем генерації електроенергії паливні елементи (ПЕ) є найбільш перспективними і екологічно безпечними. Вони можуть працювати з високою ефективністю за різних температур, утворюючи низьку або нульову кількість шкідливих відходів. Дослідження, проведені у світі впродовж останніх двадцяти ро-

ків, дозволили створити прототипи ПЕ із вражаючими характеристиками [1].

Основною проблемою, яка стримує широке використання паливних елементів, є сповільненість реакції відновлення кисню по відношенню до супутньої реакції окислення водню, що зумовлює високу перенапругу на катоді і, як наслідок, недостатню

продуктивність ПЕ. Для вирішення цієї проблеми необхідні нові ефективні каталізатори електровідновлення кисню, які будуть відповідати суворим вимогам підвищення продуктивності. Вони повинні бути дуже довговічними і придатними для виробництва у великих обсягах із високими виходами і винятковою якістю. Таким вимогам відповідають платинові електрокаталізатори, які на сьогодні мають кращі показники серед інших каталізаторів, що застосовуються в низькотемпературних ПЕ. Проведені дослідження показали, що характеристики платинових електрокаталізаторів залежать від методів та умов їхнього отримання [2–4]. Відомо, що активність каталізаторів може бути підвищена шляхом досягнення рівномірного розподілу нанорозмірних активних частинок Pt і високого завантаження їх на вуглецевий носій з розвиненою поверхнею [5–7].

На сьогодні розроблено різні методи отримання платинових каталізаторів, такі як відновлення платини боргідридом [8] і мікроемульсією [9], поліол-синтез [10–11], електрохімічний [12–13] і колоїдний [14–15] методи, фотовідновлення [16–17]. Однак більшість відомих методів не забезпечує отримання високодисперсних наночастинок Pt, щільно завантажених на поверхню носія [18]. Тому вдосконалення існуючих і розвиток нових методів отримання таких каталізаторів тривають.

Виконаний в роботі [19] синтез наночастинок платини на сажі з використанням полівінілпіролідону (ПВП) як компонента, який стабілізує частинки платини, показав, що таким чином можна отримувати однорідні за розміром нанорозмірні частинки Pt, аналогічні тим, які формуються

в колоїдних розчинах без присутності нанодисперсної сажі. Електрохімічні характеристики відновлення кисню на таких каталізаторах були набагато вищими за характеристики, досягнуті при застосуванні каталізаторів, синтезованих без додавання ПВП. Однак використання під час синтезу високих концентрацій ПВП може призвести до зниження активної поверхні каталізаторів, що пов'язано з блокуючим ефектом полімерів ПВП на активні центри каталізаторів. Стабілізатор ПВП після синтезу залишається на поверхні готового каталізатора і перешкоджає доступу окислювача до його активних місць. За масового співвідношення ПВП : Pt = 0.1 питома активна площа каталізатора є високою і залишається такою при завантаженні Pt > 35 мас. %.

Метою цієї роботи було визначення оптимального складу розчину і умов відновлення платини в присутності ПВП для приготування високоактивних платинових каталізаторів електровідновлення кисню, в яких носієм є нанодисперсна сажа Vulcan XC-72.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для приготування Pt-вмісного розчину та синтезу каталізаторів використовували гексахлорплатинову кислоту H_2PtCl_6 , сажу Vulcan XC-72, яку попередньо піддавали окисленню в розчині HNO_3 , 1 М-розчини NaOH або KOH та H_2SO_4 для створення необхідного рН середовища, етиленгліколь (ЕГ) у різному співвідношенні з деіонізованою водою та етиловий спирт. Як стабілізатори частинок платини було випробувано добавки ПВП і формальдегіду (CH_2O).

Було опрацьовано 6 методик приготування Pt/C каталізаторів, у результаті засто-

сування яких було одержано 6 груп каталізаторів (позначення і умови синтезу див. в табл. 1). Приготування каталізаторів А і В проводили наступним чином: до 3.6 мл розчину гексахлороплатинової кислоти, що містив 18.8 мг Pt/мл, додавали 100 мл етиленгліколю або його суміші з деіонізованою водою (3 : 1) і диспергували в ультразвуковій ванні упродовж 30 хв. Для синтезу каталізаторів С і D у реакційну суміш додавали 110 або 330 мг ПВП, а для синтезу каталізатора Е додатково використали 60 мл формальдегіду. При отриманні каталізатора F реакційна суміш містила формальдегід, однак не містила ПВП. Потім у всі розчини додавали 100 мг окисленої сажі Vulcan XC-72, перемішували магнітною мішалкою упродовж 10 хв, після чого диспергували в ультразвуковій ванні упродовж 1 год. Отрима-

ну дисперсію нейтралізували 1 М розчином NaOH і доводили її *pH* до 11 за безперервного перемішування. Отриману суміш нагрівали на водяній бані упродовж 3 год. зі зворотним холодильником за безперервного перемішування. При отриманні каталізатора F після охолодження суміші проводили промивку осаду водою і центрифугування, а при отриманні всіх інших каталізаторів доводили *pH* суміші до 2, додаючи 1 М розчин H_2SO_4 , і ретельно перемішували суміш. Потім додавали до сумішей етиловий спирт у розрахованих кількостях і давали їм відстоятися упродовж 1 год. Після цього відділяли осад від розчину на центрифугі і кілька разів ретельно промивали їх етиловим спиртом і деіонізованою водою. Надалі осад висувували, після чого розтирали в яшмовій ступці.

Таблиця 1.

Позначення отриманих електрокаталізаторів Pt(40 %)/XC-72 та умови їхнього синтезу

Каталізатор	ЕГ добавка, мл	Температура синтезу, °C	Використаний луг	Добавки
A	100 ЕГ	130	1 М NaOH	–
B	100 ЕГ	160	1 М NaOH	–
C	100 ЕГ + 30 H_2O	140	1 М NaOH	110 мг ПВП
D	100 ЕГ + 30 H_2O	140	1 М NaOH	330 мг ПВП
E	100 ЕГ	75	1 М КОН	330 мг ПВП + 60 мл CH_2O
F	100 ЕГ	75	1 М КОН	60 мл CH_2O

Рентгенофазовий аналіз катодних каталізаторів виконали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М. Вимірювання проводили у Cu K α - випромінюванні, за напруги 30 кВ і струму 20 мА при кроці сканування $\Delta 2\theta = 0.04$, $\tau = 3$ с. При зйомці використовували графітовий плоский монохроматор. Кутове положення дифракційних максимумів уточнено за допомогою

методу найменших квадратів за повнопрофільними експериментальними даними разом із лінією фону, при цьому профіль ліній апроксимували згортанням функцій Гаусса і Лоренца. Оброблення масиву експериментальних даних здійснювали за допомогою програми PROFILE FITTING V. 4.0. Якісний фазовий аналіз зразків проводили з використанням автоматизованої бази

даних ICDD PDF-2, а аналіз фазового складу – шляхом порівняння з даними електронної бази даних STOE WinXPOW.

Для вивчення морфології каталізаторів застосовували методи просвічуючої та скануючої електронних мікроскопій. ПЕМ-зображення досліджуваних зразків отримували на растровому електронному мікроскопі «Leo Supra 50 VP6» за прискорюючої напруги 5 кВ. СЕМ-зображення отримували за допомогою скануючого електронного мікроскопа «JSM-6700F» («JEOL», Японія). Зйомку проводили за прискорюючої напруги 15 кВ, струму зонду $0.75 \cdot 10^{-10}$ А і діаметра зонду 1 мкм.

Каталітичну активність одержаних наноккомпозитів у реакції катодного відновлення кисню досліджували шляхом отримання потенціостатичних поляризаційних кривих на поверхнево модифікованому плаваючому газодифузійному електроді [20] в 0.5 М розчині H_2SO_4 за температури 20 °С. Застосували електрохімічну комірку з розділеними катодним та анодним просторами і потенціостат «ПІ-50-1.1». Струм реєстрували за допомогою мультиметра «UNI-T UT-71». Електродом порівняння служив хлоридсрібний електрод.

Плаваючий газодифузійний електрод (ПГЕ) мав вигляд таблетки, виготовленої із сажі П-803, гідрофобізованої 30 % добавкою політетрафторетилену, шляхом пресування під тиском 2.45 МПа. ПГЕ мав масу 200 мг, діаметр 10 мм, товщину 2 мм та удавану щільність 0.95 г/см^3 . У таблетку було впресовано нікелевий струмовідвід. На поверхню електрода наносили моношар нанодисперсних досліджуваних каталізаторів кількістю не більше 1 мг/см^2 і напресовували під тиском 4.9 МПа. На електро-

провідній пористій підкладці каталізатор утримувався за рахунок сил адгезії. Моношарове покриття каталізатором поверхні ПГЕ забезпечувало рівнодоступність кисню до зовнішньої поверхні зерен каталізатора [21].

Рис. 1. Мікрофотографії платиновмісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72: а – СЕМ-зображення, б – ПЕМ-зображення.

Мікрофотографії синтезованих каталізаторів Pt(40 %)/XC-72, отримані за допомогою скануючого та просвічуючого електронних мікроскопів, представлено на рис. 1.

Видно, що отримані каталізатори нанодисперсні, розміри їхніх частинок не перевищують 100 нм. Згідно СЕМ-зображення, частинки Pt(40 %)/XC-72 доволі однорідні за розмірами, однак при зсіпанні до купи агрегуються. Упродовж приготування каталітичного чорнила агрегати під дією ультразвуку розділяються на частинки з розмірами від 20 до 50 нм. Із ПЕМ-зображення видно, що кластери платини розміром 2–5 нм знаходяться на поверхні агрегованих частинок сажі, які мають розмір до 50 нм.

За результатами рентгенофазового аналізу з використанням бази даних ICDD PDF-2 по набору 5 основних піків на дифрактограмі було визначено фази в синтезованих каталізаторах Pt(40 %)/XC-72.

Рис. 2. Дифрактограма нанокompatивів Pt(40 %)/XC-72.

Піки на дифрактограмі, наведеній на рис. 2, відповідають фазі металевої платини і мають розширення внизу, що свідчить про нанорозмірність платинових кластерів. За величиною цього розширення було

визначено розміри нанокластерів платини на вуглецевому носії Vulcan XC-72 вздовж кристалографічних напрямків $\langle 111; 200; 220; 311; 222 \rangle$. Розрахунок розміру кластерів виконали за рівнянням Шеррера:

$$d = K \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta, \quad (1)$$

де K – константа Шеррера, значення якої залежить від форми частинок і від індексів дифракцій (у цьому випадку $K = 0.97$); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання і у цьому випадку $\lambda = 0.154184$ нм; β – ширина рефлексу на половині висоти, рад; θ – кут дифракції (брегівський кут), рад. Отримані розміри нанокластерів платини на поверхні вуглецевого носія склали 5.5, 4.3, 3.7, 2.1 та 1.7 нм, тобто вони знаходилися в діапазоні 1.7–5.5 нм.

Для оцінки активності синтезованих каталізаторів в електровідновленні кисню на плаваючому газодифузійному електроді були зняті потенціостатичні катодні поляризаційні криві цього процесу в 0.5 М розчині H_2SO_4 . На рис. 3 отримані поляризаційні криві представлені в тафелевих координатах.

Порівняння кривих на рис. 3а та 3б свідчить, що поверхнева модифікація ПГЕ дослідженими композиційними нанокаталізаторами Pt(40 %)/XC-72 призвела до значного зміщення потенціалів електровідновлення кисню в сторону позитивних значень (приблизно на 0.5 В), при цьому струми електродного процесу зросли більш, ніж на порядок. Розраховані кінетичні параметри електровідновлення кисню в 0.5 М розчині H_2SO_4 на каталізаторах Pt(40 %)/XC-72, синтезованих із застосуванням різних методик, наведено в табл. 2.

Рис. 3. Потенціостатичні поляризаційні криві відновлення кисню в 0.5 М-розчині H_2SO_4 на немодифікованому ПГЕ (а) та на ПГЕ, поверхнево модифікованому каталізаторами Pt(40 %)/XC-72, (б): 1 – F; 2 – D; 3 – B; 4 – C; 5 – A; 6 – E.

Із порівняння кривих 5 і 3 на рис. 3б, які було отримано при електровідновленні кисню, відповідно на каталізаторах А і В, слідує, що каталізатор А є активнішим за каталізатор В, оскільки, наприклад, за потенціалу 0.71 В значення $\lg j$ на каталізаторі А на 0.34 більше, ніж на каталізаторі В. Потенціали електровідновлення кисню на каталізаторі А більше зміщені в сторо-

ну позитивних значень, ніж потенціали на каталізаторі В. З табл. 1 видно, що синтез каталізатора В проводили за температури, на 30 °С вищої, ніж синтез каталізатора А. Вочевидь, підвищення температури синтезу призвело до збільшення агломерування частинок каталізатора, внаслідок чого зменшилася площа їхньої активної поверхні. Витримка каталізатора В після нагрівання в кислому середовищі за $pH = 2$ упродовж 24 год. не підвищила його активність.

Таблиця 2.

Кінетичні параметри електровідновлення кисню в 0.5 М розчині H_2SO_4 на ПГЕ, поверхнево модифікованому каталізаторами Pt(40 %)/XC-72

Каталізатор	$E_{\text{ст}}, \text{В}$	$\partial E / \partial \lg j, \text{В}$		$j_0, \text{А/г}$
		b_1	b_2	
–	0.667	0.028	0.135	0.0153
А	0.725	0.032	0.110	0.0182
В	0.716	0.033	0.140	0.0164
С	0.700	0.045	0.121	0.0603
Д	0.703	0.030	0.130	0.0141
Е	0.725	0.028	0.120	0.0188
F	0.696	0.050	0.122	0.0216

Порівняння кривих 4 і 2 на рис. 3б, які було отримано при електровідновленні кисню на каталізаторах С і D, свідчить, що збільшення кількості ПВП у розчині при синтезі каталізаторів у 3 рази (див. табл. 1) призвело до зниження їхньої активності. Потенціали відновлення кисню на каталізаторі С більше зміщені в сторону позитивних значень, а струми електродного процесу за однакових потенціалів вищі, ніж на каталізаторі D. Струм обміну на каталіза-

торі С перевищує струм обміну на каталізаторі D більше, ніж у 4 рази (див. табл. 2). Вочевидь, поверхнево-активний ПВП не повністю відмивається від синтезованих каталізаторів і частково блокує їхні активні центри. Отже, слід уникати надмірної кількості ПВП, який, як показано в [19], стабілізує нанорозмірні частинки композиційних платинових каталізаторів під час їхнього синтезу.

Для підвищення активності каталізаторів, які синтезували в розчині, що окрім інших компонентів містив значну кількість ПВП (330 мг), випробували добавку формальдегіду (60 мл), а також знизили температуру синтезу до 75 °С. Отриманий каталізатор Е проявив найвищу активність серед інших досліджених каталізаторів електровідновлення кисню. Потенціали відновлення кисню на такому каталізаторі найбільше зміщені в сторону позитивних значень, а струми за фіксованих значень потенціалу мають найвищі значення (див. рис. 3б). Результати електронної мікроскопії показали, що кластери платини на поверхні каталізатора Е мали найменший розмір і були рівномірно розподілені по поверхні.

Введення добавки формальдегіду в розчин, який не містив ПВП, призвело до зниження активності отриманого каталізатора (F в табл. 1 і 2). Поляризаційна крива електровідновлення кисню на такому каталізаторі найменше зміщена в сторону позитивних потенціалів від кривої, знятої на немодифікованому ПГЕ (див. рис. 3).

Нахили перших прямолінійних ділянок b_1 кривих 2, 3, 5 і 6 на рис. 3б та кривої на рис. 3а близькі до 30 мВ, що свідчить про те, що лімітуюча стадія ймовірного механізму електродного процесу на відповідних

каталізаторах є чотирьохелектронною. Кутів тафелеві коефіцієнти b_1 кривих 1 і 4 на рис. 3б становлять відповідно 50 і 45 мВ, що свідчить про можливе протікання електровідновлення кисню на каталізаторах F і C за змішаним механізмом із двох- та чотирьохелектронними лімітуючими стадіями.

Різні механізми відновлення кисню на досліджених платиновмісних каталізаторах можуть бути зумовлені різним адсорбційним станом кисню на поверхні кластерів платини. Можливі варіанти хемосорбції кисню на поверхні електрода схематично представлено на рис. 4.

Рис. 4. Можливі моделі адсорбції кисню на поверхні каталізатора: а – модель Гріффітса, б – модель Паулінга, в – місткова модель [22].

При адсорбції обох атомів кисню, з яких складається його молекула, (модель Гріффітса і місткова модель рис. 4а і 4в) відбувається розтягування зв'язку O-O, в результаті чого полегшується розпад молекули O_2 і відбувається електровідновлення кисню за механізмом із лімітуючою чотирьохелектронною електрохімічною стадією [22, 23, 24]. Багато дослідників вважають, що на платиновому електроді мають місце саме містковий і «тріффітсовський» типи адсорбції [25].

Якщо поверхня електрода утворює зв'язок лише з одним атомом кисню (модель Паулінга рис. 4б), то зв'язок O-O майже не змінюється. При цьому відновлення кисню,

вочевидь, протікає через стадію утворення пероксиду водню і швидкість електродного процесу визначається швидкістю двоелектронної електрохімічної стадії.

На підставі розрахованих значень кутових тафелевих коефіцієнтів b_1 можна зробити висновок, що електровідновлення кисню на газодифузійному електроді, поверхнево модифікованому платиновими каталізаторами Pt(40 %)/XC-72, є багато-стадійним процесом, який включає стадії адсорбції – десорбції, а також електрохімічні стадії відновлення кисню. На каталізаторах А, В, D і Е в області невисоких густин струму, при яких виявлено перші прямолінійні ділянки на кривих $\lg j - E$, відновлення кисню, вочевидь, відбувається в результаті приєднання 4-х електронів до адсорбованих молекул кисню за реакцією:

На каталізаторах С і F реакція (2) напевно супроводжується реакцією:

і швидкості цих реакцій мають близькі значення.

Зміна нахилу поляризаційних кривих відновлення кисню на досліджених каталізаторах у тафелевих координатах при переході в область високих густин струму зумовлена, вочевидь, зміною механізму електродного процесу. Значення кутових тафелевих коефіцієнтів b_2 свідчать, що швидкість електродного процесу визначається одноелектронною електрохімічною стадією.

ВИСНОВКИ. Таким чином, на отримання високоактивних наноконпозиційних платиновісних каталізаторів Pt(40 %)/XC-72 електровідновлення кисню поліол-методом

позитивно впливають зниження температури синтезу від 160 °С до 75 °С і введення в реакційне середовище ПВП разом із формальдегідом. Розміри отриманих кластерів платини на поверхні наночастинок сажі XC-72 знаходяться в діапазоні 1.7–5.7 нм і за оптимальних умов синтезу вони рівномірно і щільно розподілені по поверхні вуглецевого носія, що сприяє високій каталітичній активності одержуваних матеріалів. Отримані кінетичні характеристики електровідновлення кисню на досліджених каталізаторах свідчать, що механізм цього процесу залежить як від густини струму, так і від методу синтезу каталізаторів.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИВИНИЛПИРОЛИДОНА НА СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

**Ю. К. Пирский^{1*}, Ф. Д. Манилевич¹,
Т. Н. Панчишин¹, Я. В. Колосовский²,
А. Г. Алабут³**

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

**e-mail: pirsky@ionc.kiev.ua*

² *Приватное акционерное общество «ЭЛМИЗ», ул. Бориспольская, 9, Киев, 02099, Украина*

³ *Национальный технический университет Украины «КПИ им. И. Сикорского» просп. Победы, 37, корп. 4, ХТФ, Киев, 03056, Украина*

Представлены результаты работ по синтезу высокоэффективных нанокomпозиционных платиносодержащих катализаторов Pt(40 %)/XC-72 электровосстановления кислорода полиол-методом для водородно-кислородных топливных элементов и рассмотрены пути повышения их активности. Показано, что снижение температуры от 160 до 75 °C и использование поливинилпирролидона (ПВП) и формальдегида повышают электрокаталитические характеристики получаемых материалов. Проведенные физико-химические исследования показали, что использование при синтезе катализаторов ПВП в количестве 110–330 мг/100 мл этиленгликоля способствует образованию наночастиц платины размером 1.7–5.7 нм с равномерным их распределением по поверхности углеродного носителя, что положительно влияет на каталитическую активность получаемых материалов. С помощью плавающего газодиффузионного электрода и метода стационарных поляризационных кривых исследована кинетика электрохимического восстановления кислорода на синтезированных катализаторах. Полученные кинетические характеристики электровосстановления кислорода на исследованных катализаторах свидетельствуют, что механизм этого процесса зависит как от плотности тока, так и от метода синтеза катализаторов.

Ключевые слова: наноразмерные платиновые катализаторы, электровосстановление кислорода, топливный элемент.

EFFECT OF POLYVINYLPYRROLIDONE ON THE SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF PLATINUM-CONTAINING OXYGEN ELECTROREDUCTION CATALYSTS

**Yu. K. Pirskeyy^{1*}, F. D. Manilevich¹,
T. M. Panchishin¹, Ya. V. Kolosovskiy²,
A. G. Alabut³**

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine

*e-mail: pirskeyy@ionc.kiev.ua

² «ELMIZ» Private Joint Stock Company, 9, Boryspilska str., Kyiv, 02099, Ukraine

³ National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”, 37, Prosp. Peremohy, Kyiv, 03056, Ukraine

Results of the work on the synthesis of highly effective nanocomposite platinum-containing oxygen reduction electrocatalysts for hydrogen-oxygen fuel cells are presented and ways of increasing their activity are considered.

Fuel cells (FCs) represent the most promising renewable and environmentally friendly energy sources that can operate at low temperatures with high efficiency and with low or zero levels of hazardous waste. The main problem of fuel cells is that the oxygen reduction reaction is slowed down in relation to the hydrogen oxidation reaction, which leads to an increase in the overvoltage at the cathode and, as a result, to a decrease in the productivity of FCs. To solve this problem, the new methods are being developed for the synthesis of highly efficient platinum electrocatalysts, which currently have the best performance, since platinum has

the highest specific catalytic activity among other materials used in low-temperature FCs.

The purpose of this work is to determine the optimal composition of reaction mixture and conditions for the preparation of a platinum based catalyst for oxygen electroreduction where Vulcan XC-72 nanodispersed carbon black is used as a carrier.

We have worked out 6 methods for preparing Pt(40 %)/XC-72 catalysts. To evaluate the activity of the prepared catalysts and to determine the kinetic parameters of the oxygen reduction on them, cathodic stationary polarization curves were recorded in a 0.5 M H₂SO₄ solution on a floating gas diffusion electrode superficially modified by the catalysts.

For preparation of all electrocatalysts we are used 3.6 ml of a hexachloroplatinic acid (H₂PtCl₆) solution, containing 18.8 mg Pt/ml, 100 ml of ethylene glycol or its mixture with deionized water (3 : 1) and 100 mg of Vulcan XC-72 carbon black, previously oxidized in HNO₃ solution. 1 M NaOH or KOH solutions were used to create the necessary medium (*pH* = 11). Some Pt(40 %)/XC-72 electrocatalysts were prepared when additions of polyvinylpyrrolidone (PVP) (100 mg or 300 mg) and/or 60 ml of formaldehyde were introduced into reaction mixture. Temperature during syntheses was in the range 75 - 160 °C.

It was shown that reducing the synthesis temperature from 160 to 75 °C and introduction of PVP together with formaldehyde into reaction mixture had a positive effect on the activity of obtained nanocomposite platinum-containing catalysts Pt(40 %)/XC-72 for oxygen electroreduction. The sizes of the obtained platinum clusters on the surface of carbon black nanoparticles were in the range of 1.7 - 5.7 nm, and under optimal synthesis conditions they were

evenly and densely distributed on the surface of the carbon carrier. The obtained kinetic characteristics of oxygen electroreduction on the studied catalysts indicate that the mechanism of this process depended on both the current density and the method of catalyst synthesis.

Key words: nanosized platinum electrocatalysts, oxygen electroreduction, fuel cell.

ЛІТЕРАТУРА

1. Debe M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells // *Nature*. – 2012. – **486**. – P. 43–51.
2. Wang P., Shao Q., X Huang X. Updating Pt-Based Electrocatalysts for Practical Fuel Cells // *Joule*. – 2018. – **2**. – P. 2511–2518.
3. Song Ch., Zhang J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers // London: Springer. – 2008. – P. 89–134.
4. Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111). In: Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects // *J. Phys. Chem. B*. – 2014. – **108**. – P. 4127–4133.
5. Wilson M. S., Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – **22**. – P. 1–7.
6. Liu Zh., Ming L., Liang G. et al. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*. – 2005. – **139**. – P. 73–78.7.
7. Qi J., Jiang L., Jing M. et al. Preparation of Pt/C via a polyol process – Investigation on carbon support adding sequence // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – **36**. – P. 10490–10501.
8. Matsumoto T., Komatsu T., Arai K., et al. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes // *Chem. Communications*. – 2004. – **7**. – P. 840–841.
9. Yeung C. M. Y., Yu K. M. K., Fu Q.J. et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-sup-

- port interaction in catalysis // J. American Chem. Society. – 2005. – **127**. – P. 18010–18011.
10. *Herricks T., Jingyi Chen A., Xia Y.* Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate // *Nano Lett.* – 2004. – **4**. – P. 2367–2371.
11. *Dong H., Chen Y.-C., Feldmann C.* Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chem.* – 2015. – **17**. – P. 4107–4132.
12. *Petrii O. A.* Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chem. Reviews.* – 2015. – **84**. – P. 159–193.
13. *Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y. et al.* New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for lowtemperature fuel cells // *Applied Catalysis A General.* – 2012. – **17**. – P. 120–125.
14. *Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y.* Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesized in solutions based on binary organic solvents // *Applied Catalysis A General.* – 2013. – **453**. – P. 113–120.
15. *Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A. et al.* Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // *Inorganic Materials.* – 2015. – **51**. – P. 1258–1263.
16. *Qu Y., Gao Y., Zhang S. et al.* Pt-rGO-TiO₂ nanocomposite by UV photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**. – P. 12310–12317.
17. *Masafumi Harada A., Einaga H.* Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions // *Langmuir.* – 2006. – **22**. – P. 2371–2377.
18. *Fang B., Chaudhari N. K., Kim M. S. et al.* Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. // *J. American Chem. Society.* – 2009. – **131**. – P. 15330–15338.
19. *Chen M., Xing Y.* Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black // *Langmuir.* – 2005. – **21**. – P. 9334–9338.
20. *Штейнберг Г. В., Кукушкина И. А., Багоцкий В. С., Тарасевич М. Р.* Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах. // *Электрохимия.* – 1979. – **15**. – С. 527–532.
21. *Чизмаджев Ю. А., Маркин В. С., Тарасевич М. Р. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах (Топливные элементы). – М.: Наука, 1971.
22. *Tarasevich M. R., Sadkowski A., Yeager E.* Oxygen electrochemistry. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* / Eds: P. Horsman, B. E. Conway, E. Yeager. – New York: Plenum Press. – 1983. – **7**. – P. 301–398.
23. *Багоцкий В. С.* Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988.
24. *Yeager E.* Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure // *J. Mol. Catal.* – 1986. – **38**. – P. 5–25.
25. *Xu Y., Mavrikakis M.* Adsorption and dissociation of O₂ on gold surfaces: effect of steps and strain // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**. – P. 9298–9307.
26. *Yeager E.* Electrocatalysts for O₂ reduction // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**. – P. 1527–1537.

REFERENCES

1. Debe M. K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells // *Nature.* – 2012. – **486**: 43.
2. Wang P., Shao Q., X Huang X. Updating Pt-Based Electrocatalysts for Practical Fuel Cells // *Journal Joule.* – 2018. – **2**: 2511.
3. Song Ch., Zhang J. Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. In: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers.* – London: Springer, 2008.
4. Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111). In *Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters*

- and Anion Adsorption Effects // *J. Pphys. Chem. B.* – 2014. – **108**: 4127.
5. Wilson M. S., Gottesfeld S. Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. // *J. Appl. Electrochem.* – 1992. – **22**: 1.
 6. Liu Zh., Ming L., Liang G. at all. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. // *J. Power Sources.* – 2005. – **139**: 73.
 7. Qi J., Jiang L., Jing M. et al. Preparation of Pt/C via a polyol process - Investigation on carbon support adding sequence. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – **36**: 10490.
 8. Matsumoto T., Komatsu T., Arai K., et al. Education of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes // *Chem. Commun.* – 2004. – **7**: 840.
 9. Yeung C. M. Y., Yu K. M. K., Fu Q. J. et al. Engineering Pt in ceria for a maximum metal-support interaction in catalysis // *J. American Chem. Society.* – 2005. – **127**: 18010.
 10. Herricks T., Jingyi Chen A., Xia Y. Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate // *Nano Lett.* – 2004. – **4**: 2367.
 11. Dong H., Chen Y.-C., Feldmann C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements // *Green Chem.* – 2015. – **17**: 4107.
 12. Petrii O. A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials // *Russian Chem. Reviews.* – 2015. – **84**: 159.
 13. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y. et al. New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for lowtemperature fuel cells // *Applied Catalysis A General.* – 2012. – **17**: 120.
 14. Guterman V. E., Pakharev A.Y., Tabachkova N. Y. Microstructure and size effects in Pt/C and Pt₃Ni/C electrocatalysts synthesized in solutions based on binary organic solvents // *Applied Catalysis A General.* – 2013. – **453**: 113.
 15. Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A., et al. Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts // *Inorganic Materials.* – 2015. – **51**: 1258.
 16. Qu Y., Gao Y., Zhang S. at all. Pt-rGO-TiO₂ nanocomposite by UV photoreduction method as promising electrocatalyst for methanol oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2013. – **38**: 12310.
 17. Masafumi Harada A., Einaga H. Formation Mechanism of Pt Particles by Photoreduction of Pt Ions in Polymer Solutions // *Langmuir.* – 2006. – **22**: 2371.
 18. Fang B., Chaudhari N. K., Kim M. S. at all. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. *J. // American Chem. Society.* – 2009. – **131**: 15330.
 19. Chen M., Xing Y. Polymer-Mediated Synthesis of Highly Dispersed Pt Nanoparticles on Carbon Black // *Langmuir.* – 2005. – **21**: 9334.
 20. Shteinberg G. V., Kukushkina I. A., Bagotskii V. S., Tarasevich M. R. Kinetics of oxygen reduction at disperse carbon materials // *Soviet Electrochem.* – 1979. – **15**: 527 [in Russian].
 21. Chizmadzhev Y. A., Markin V. S., Tarasevich M. R., Chirkov Yu. G. Macrokinetics processes in porous media (Fuel cells). – M.: Nauka, 1971 [in Russian].
 22. Tarasevich M. R. Sadkowski A., Yeager E. Oxygen electrochemistry. In: Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Eds: P. Horsman, B.E. Conway, E. Yeager. – NewYork: Plenum Press, 1983. – **7**: 301.
 23. Bagotskii V. S. Fundamentals of Electrochemistry. – M.: Chimiya, 1988 [in Russian].
 24. Yeager E. Dioxygen Electrocatalysis: Mechanisms in Relation to Catalyst Structure // *J. Mol. Catal.* – 1986. – **38**: 5.
 25. Xu Y. Mavrikakis M. Adsorption and dissociation of O₂ on gold surfaces: effect of steps and strain // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – **107**: 9298.
 26. Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction // *Electrochim. Acta.* – 1984. – **29**: 1527.

Надійшла 24.06.2020