

Фундаментальные исследования и разработка ключевых материалов в новых высокоэффективных щелочных мембранных топливных элементах

А.В. Буланова, Р.В. Шафигулин, В.А. Богдановская, К.Ю. Виноградов,
В.Н. Андреев, Е.О. Токранова, О.В. Корчагин, С.В. Востриков

Исследования в рамках международного сотрудничества стран БРИКС проводились учеными Самарского национального исследовательского университета им. С.П. Королева, Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (Россия), Пекинского университета химической технологии Китая, Международного Современного Исследовательский центра по порошковой металлургии и новым материалам Индии.

В статье приведены основные результаты исследований российского коллектива по разработке катализаторов с минимальным содержанием платины, а также неплатиновых катализаторов для щелочных топливных элементов (ТЭ) в реакции восстановления кислорода (РВК) и окисления водорода (РОВ). В качестве носителей использовали углеродные материалы, изучали влияние природы углеродных носителей, допантов и модификаторов (платина, молибден, серебро, палладий, железо, никель, кобальт и др.) на каталитические характеристики полученных материалов в РВК и РОВ.

Испытания синтезированных катализаторов в электрохимической ячейке показали, что катализатор на основе мезопористого углерода, модифицированного 7% палладия (СМК-3_Pd) сопоставим по эффективности с коммерческим платиновым катализатором, содержащим 40% Pt и обладает высокой коррозионной устойчивостью.

Ключевые слова: щелочные топливные элементы, катализатор электрохимического восстановления кислорода, катализатор электрохимического окисления водорода, углеродные нанотрубки, мезопористый углерод.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 19-53-80033 БРИКС_m).

Введение

В настоящее время наблюдается интенсивный поиск экологически чи-

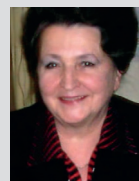
стых, экономически эффективных и стабильных систем преобразования и хранения энергии, что обусловлено необходимостью снижения зависимости от ископаемых видов топлива и минимизации негативного воздействия на окружающую среду.



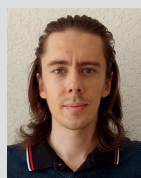
БУЛАНОВА
Анджела Владимировна
профессор, д.х.н.,
Самарский национальный
исследовательский
университет имени
академика С.П. Королёва



ШАФИГУЛИН
Роман Владимирович
доцент, к.х.н.,
Самарский национальный
исследовательский
университет имени
академика С.П. Королёва



БОГДАНОВСКАЯ
Вера Александровна
д.х.н.,
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ВИНОГРАДОВ
Кирилл Юрьевич
Самарский национальный
исследовательский
университет имени
академика С.П. Королёва



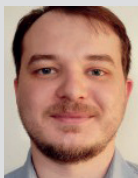
АНДРЕЕВ
Владимир Николаевич
д.х.н.,
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ТОКРАНОВА
Елена Олеговна
к.х.н.,
Самарский национальный
исследовательский
университет имени
академика С.П. Королёва



КОРЧАГИН
Олег Вячеславович
к.х.н.,
Институт физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН



ВОСТРИКОВ
Сергей Владимирович
доцент, к.х.н.,
Самарский государственный
технический университет

В этом контексте мембранные топливные элементы привлекают значительное внимание как перспективные источники энергии [1, 2]. Одним из основных препятствий для их широкого внедрения в промышленность и в повседневную жизнь является высокая стоимость платиновых катализаторов реакций POV и PBK [3–6]; поэтому разработка высокоэффективных электрокаталитических систем, сопоставимых или превосходящих по активности платиновые, а также обладающих улучшенными характеристиками стабильности и долговечности, являются актуальными. В рамках этого направления исследуются различные подходы, включая синтез бинарных катализаторов Pt-Me (где Me – другой металл) [7, 8], замену платины другими металлами [9–14], их сплавами [16–18]. Несмотря на достигнутые успехи, разработанные катализаторы зачастую демонстрируют меньшую активность по сравнению с платиновыми аналогами, а также подвержены коррозии и окислению в условиях эксплуатации электрохимических устройств.

Перспективным направлением является использование углеродных материалов в качестве носителей катализаторов, благодаря их высокой электропроводности, большой площади поверхности, химической и термической стабильности. Разнообразие углеродных материалов, включая технический углерод [19, 20], углеродные нанотрубки [21, 22], оксид графена (допированный азотом [23] или восстановленный [24]), ультрадисперсные алмазы [25] и упорядоченные мезопористые углеродные материалы (УМУМ) [26, 27], позволяет подобрать оптимальный носитель, обеспечивающий высокую дисперсность активных центров катализатора. УМУМ, в частности, представляют интерес благодаря своей высокой удельной площади поверхности, большому объему пор, высокой электропроводности, химической стабильности и относительно низкой стоимости. Упорядоченные структуры, такие как CMK-1 (кубическая) и CMK-3 (гексагональная), обеспечивают взаимосвязанные каналы, способствующие диффузии кислорода и переносу реагентов к активным участкам катализатора [28, 29]. Модификация углеродных носителей путем допирования гетероатомами (азотом, серой) изменяет их электронные и физико-химические свойства, повышая электронную плотность, что способствует адсорбции кислорода и ослаблению связи O-O [30–32]. Кроме того, перспективным подходом является использование ионных жидкостей в качестве прекурсоров, что позволяет влиять на структуру активных центров и текстурные характеристики катализаторов [33, 34].

Синтез катализаторов и методы их исследования

Синтез катализаторов на основе мезопористых углеродов CMK-1 и CMK-3

Синтез мезопористых углеродных материалов осуществлялся методом шаблонов. Мезопористые силикаты, синтезированные представленными методами: MCM-48 [7] и SBA-15 [6], соответственно, использовались в качестве шаблонов для получения CMK-1 и CMK-3 . Для получения

мезопористых углей синтезированные образцы силикатных материалов дважды пропитывались водным раствором сахарозы, содержащим серную кислоту, аналогично процедуре, описанной в [3]. Карбонизация была завершена пиролизом при нагревании до 600°C в атмосфере азота. Полученный углеродно-силикатный композит был обработан раствором HF при температуре 50°C в течение 3 часов для удаления силикатного шаблона. Затем материал отфильтровали, промыли этанолом и высушили при 120°C . Полученные углеродные материалы были обозначены с использованием международной номенклатуры на основе MCM-48 – CMK-1 , SBA-15 – CMK-3 .

При подготовке образцов, легированных азотом, 30 мг углерода диспергировали в 10 мл деионизированной воды с помощью ультразвука в течение 10 минут. Затем 300 мкл анилина и 1500 мкл водного раствора HCl (2 М) смешивали при комнатной температуре, полученную смесь добавляли в диспергированный раствор с углеродом и перемешивали с помощью ультразвука в течение 5 минут. К вышеуказанной смеси добавили 1350 мг $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение анилина к FeCl_3 составляло 2:3), что запустило окислительную полимеризацию на месте. Смесь выдерживали на ледяной бане в течение 24 часов при перемешивании. Полученный композит представлял собой темно-зелёный осадок, который отделили центрифугированием и трижды промыли деионизированной водой и этанолом. Затем образцы сушили в вакууме при 60°C и нагревали в атмосфере N_2 при 900°C со скоростью нагрева 5°C в минуту в течение 2 часов. Полученные композиты получили обозначения CMK-1_N и CMK-3_N соответственно.

Для приготовления палладийсодержащих катализаторов активный компонент (~ 5 масс. %) наносили на углеродные носители, легированные и нелегированные азотом, методом однократной пропитки. В

качестве прекурсора использовали хлорид палладия PdCl_2 (99.995%, CAS 7647-10-1, Merck). Пропитанные образцы выдерживали в течение суток при комнатной температуре, затем сушили при 60°C в течение 6 часов и прокаливали при 200°C на воздухе в течение 1 часа. Восстановление катализаторов проводили в потоке водорода при 350°C в течение 2 часов. Полученные композиты обозначили как CMK-1_N_Pd, CMK-3_N_Pd, CMK-1_Pd и CMK-3_Pd.

Палладий, содержащий катализатор был модифицирован ионной жидкостью методом однократной пропитки. В качестве ионной жидкости использовалась имидазольная ионная жидкость [BMIM] [Br]. Образец палладийсодержащего катализатора, пропитанный ионной жидкостью, подвергался ультразвуковой обработке в течение 5 часов, а затем высушивался при 100°C на воздухе. Полученный композит получил обозначение CMK-3_Pd_IL (5 масс.% Pd, 23 масс.% IL).

Синтез катализаторов на основе MWCNT, GO и UDD

Точные навески углеродных носителей (MWCNT, GO и UDD), фталоцианинов металлов и хлорида палладия растворяли в 50 мл этилового спирта и подвергали ультразвуковой обработке в течение 4 ч. Реакционную смесь высушивали в муфельной печи при 90°C и подвергали пиролизу в атмосфере азота при 1000°C с градиентом нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. Время пиролиза составляло 1 ч. Были получены следующие катализаторы: MWCNT_CoPc_Pd, MWCNT_CuPc_Pd, GO_CoPc_Pd, GO_CuPc_Pd, UDD_CoPc_Pd. Содержание кобальта и меди составляло 10 масс.%, палладия – 10 масс.%. Синтез катализаторов MWCNT_CoPc и MWCNT_CuPc проводился в аналогичных условиях без использования источника палладия на начальном этапе синтеза.

Синтез катализаторов на основе функционализированных УНТ

Обработка УНТ щелочью. Аликвоту исходного УНТ (400 мг) поме-

стили в колбу с обратным холодильником и добавили 200 мл 1 М NaOH. Затем суспензию УНТ выдерживали при температуре 100°C в течение 1 ч при непрерывном перемешивании (магнитной мешалкой). Далее осадок промыли деионизированной водой до нейтрального pH. Осадок высушили в вакуумной сушильной камере при 90°C до полного удаления влаги.

Допирование азотом. Функционализированные УНТ смешивали с меланином ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$) в качестве прекурсора азота в соотношении 1 : 0.7 и измельчали в шаровой мельнице в течение 1 часа при 800 об/мин. Полученную порошкообразную смесь помещали в кварцевую трубку и обжигали в атмосфере аргона при 600°C в течение 1 часа.

Полиольный метод синтеза Pt-катализатора. Аликвоту УНТ после описанной выше обработки поместили в этиленгликоль (сверхчистый, ЗАО «ЭКОС-1», Россия) и подвергли ультразвуковой дисперсии в течение 1 ч. Затем суспензию углеродного материала в этиленгликоле поместили в трехгорлую круглодонную колбу, оснащенную капельной воронкой, обратным холодильником и капилляром для подачи аргона. Колбу поместили в лабораторную баню, наполненную глицерином. Этиленгликоль добавляли через воронку с раствором $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (компания Aurat). Баню нагревали до $110\text{--}130^\circ\text{C}$. Нагревание продолжалось в течение 1,5 ч при барботировании аргона. Полученную смесь выдерживали, промывали водой, отделяли твердый осадок центрифугированием и помещали в сушильный шкаф. Мы синтезировали катализаторы с содержанием Pt 10, 20, 40 и 60 масс. % на двух типах синтезированных УНТ: УНТ_{NaOH} и УНТ_{NaOH + N}. Отклонение содержания Pt в образцах не превышает 2 масс. %.

Методы исследования катализаторов

Текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов изучали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 (Quantachrome instruments). Удельную площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Качественный анализ проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на приборе BRA-18. Термогравиметрический анализ осуществляли на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) в интервале температур от 35 до 800°C при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в воздушном потоке при расходе 200 мл/мин. КР-анализ проводили в геометрии обратного рассеяния на микрорамановском спектрометре Renishaw In Via, оснащенном детектором с зарядовой связью (CCD), Ar-ионным лазером ($\lambda = 532$ нм) и решеткой 1800 линий/мм со спектральным разрешением 1. Источник возбуждения фокусировался на пятно размером 2 мкм при мощности лазера от 1 до 5 мВт. Морфологию синтезированных образцов исследовали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе CarlZeiss Supra 25. Термопрограммируемое восстановление (ТПВ) катализаторов проводили на приборе TPDRO 1100 с использованием детектора по теп-

лопроводности. Процесс восстановления проводили в смеси 5% объема водорода в азоте при следующих параметрах: объемная скорость потока 50 мл/мин, температурный диапазон от комнатной до 1100°C, скорость нагрева 10°C мин⁻¹. Непосредственно перед анализом образцы высушивали в атмосфере аргона. РФЭС-спектры снимали с помощью Оже-спектрометра (Vacuum Generators, Великобритания) с приставкой CLAM2 для измерения РФЭС-спектров. Вакуум в камере анализатора достигал 10⁻⁸ Торр. Источником монохроматического излучения служила рентгеновская трубка с алюминиевым анодом при мощности излучения 200 Вт. Положение пика стандартизовали относительно положения s-пика 285.0 эВ-C1. Для количественных выражений использовали коэффициенты чувствительности, приведенные в программе обработки спектров VG1000. Состав поверхностного слоя определяли до глубины 10 нм.

Процесс электрохимического восстановления кислорода из щелочного электролита (0,1 N раствор КОН) изучали потенциометрическим методом на приборе CorrTest в режимах линейной и циклической вольтамперометрии (ЛВА и ЦВА). Использовали трехэлектродную ячейку с вращающимся дисковым электродом. В качестве рабочего электрода использовали дисковый стеклоуглеродный электрод с рабочей поверхностью 0.071 см².

Электроды для испытаний в мембранно-электродном блоке (МЭБ) формировали путем распыления на газодиффузионный слой (ГДС) Sigracet 39 BV суспензии иономера (раствор иономера FAA (в форме Br) в N- метилпирролидоне (FuMA-Tech Inc., 10 масс.%) и катализаторов с добавлением водного раствора изопропанола. Массовое соотношение иономера и углеродного носителя составляло 1/1. В составе катода сравнивали катализатор 10% Pd/C и коммерческий катализатор 60% Pt/C (HiSPEC 9100), а на аноде использовали катализаторы 10% PtM (M = Ni, Mo)/CNT. Перед испытаниями мембрану (Fumasep FAS-50) и электроды выдерживали в 1 M растворе КОН в течение 3–4 ч. После этого мембрану зажимали между электродами в испытательной ячейке ТЭ с площадью активной поверхности 5 см². Сформированный МЭБ герметизировался с помощью тефлоновых прокладок, обеспечивающих степень сжатия

15–20%. При испытаниях в катодное пространство ячейки подавался кислород, а в анодное – водород (химически чистые газы). Относительная влажность газов составляла ~100%, температура ячейки соответствовала максимально допустимой рабочей температуре электролитов ФАА (40°C). При испытаниях МЭБ снимались квазистационарные вольтамперные характеристики (скорость развертки напряжения 5–10 мВ/с) от напряжения холостого хода до 0.1 В. На основании полученных вольтамперных характеристик рассчитывалась удельная мощность ТЭ (P) по уравнению:

$$P=Ui,$$

где U и i – текущие значения напряжения и плотности тока соответственно.

Результаты и обсуждение

Катализаторы РВК на основе мезопористых углеродов

Физико-химические характеристики синтезированных образцов, полученные из изотерм адсорбции-десорбции азота, представлены в таблице 1. Полученные мезопористые угли характеризуются очень высокими значениями удельной поверхности. Это связано с большим количеством микропор, образующихся в процессе карбонизации поверхности. Кроме того, СМК-3 имеет больший общий объем пор по сравнению с СМК-1. В случае образца СМК-1 микропоры составляют почти половину всего объема пор.

Таблица 1. Текстульные характеристики синтезированных углеродных материалов и катализаторов

Образец	Удельная площадь поверхности S_{BET} , м ² /г	Объем пор, V_p , см ³ /г		Диаметр пор D_p , нм
		общий	микропор	
СМК-1	1245	0.78	0.40	3.4
СМК-3	1333	1.04	0.04	3.8
СМК-1_N	375	0.21	0.17	3.4
СМК-3_N	398	0.22	0.19	3.4
СМК-1_Pd	848	0.63	0.23	3.4
СМК-3_Pd	839	0.77	0.05	3.8
СМК-1_N_Pd	277	0.19	0.12	3.4
СМК-3_N_Pd	332	0.21	0.15	3.4
СМК-3_Pd_IL	575	0.53	0	4.1

Наличие палладия в синтезированных катализаторах подтверждено рентгенофлуоресцентным анализом (РФА), спектр РФА для всех образцов палладийсодержащих катализаторов содержит только характерные для палладия сигналы электронных переходов.

Спектры КР, представленные на рис. 1, дают дополнительную информацию о поверхности синтезированных углеродных материалов. Как показано, полоса D около 1300 см^{-1} и полоса G при 1590 см^{-1} характеризуют неупорядоченный углеродный пик и пик углерода графита соответственно. Для нелегированных CMK-1 и CMK-3 характерны примерно одинаковые отношения I_D/I_G (соответственно 0.68 и 0.70). Внедрение атомов азота в решетку углерода обычно сопровождается созданием дефектов. Поэтому для легированных образцов CMK-1_N и CMK-3_N наблюдается более вы-

сокое отношение I_D/I_G , что свидетельствует о менее упорядоченной структуре.

Анализ данных ТПВ для Pd-катализаторов показал, что катализаторы полностью восстанавливаются при 350°C . Поэтому эту температуру использовали для активации (восстановления) образцов перед испытанием каталитической активности. На профилях ТПВ для палладиевых катализаторов, нанесенных на CMK-3 и CMK-3_N, следует отметить наличие небольшого отрицательного пика около 80°C . Аналогичное выделение H_2 в интервале температур $50\text{--}100^\circ\text{C}$ связано с разложением образовавшегося гидрида β -палладия. Поглощение водорода происходит при температуре 150°C , что свидетельствует о том, что частицы PdO на этих катализаторах легко восстанавливаются при относительно низких температурах. Термическое разложение синтезированных Pd-содержащих катализаторов исследовали с помощью комбинированного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. На кривых (рис. 2) можно выделить две хорошо различимые области потери массы материалов: в интервале температур $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и $400\text{--}600^\circ\text{C}$. Незначительная потеря массы наблюдается в интервале $100\text{--}120^\circ\text{C}$ и в основном связана с десорбцией воды с поверхности и пор носителя. Основная потеря массы наблюдалась в интервале температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$ за счет окисления углеродного носителя (рис. 2). При температурах выше 600°C даль-

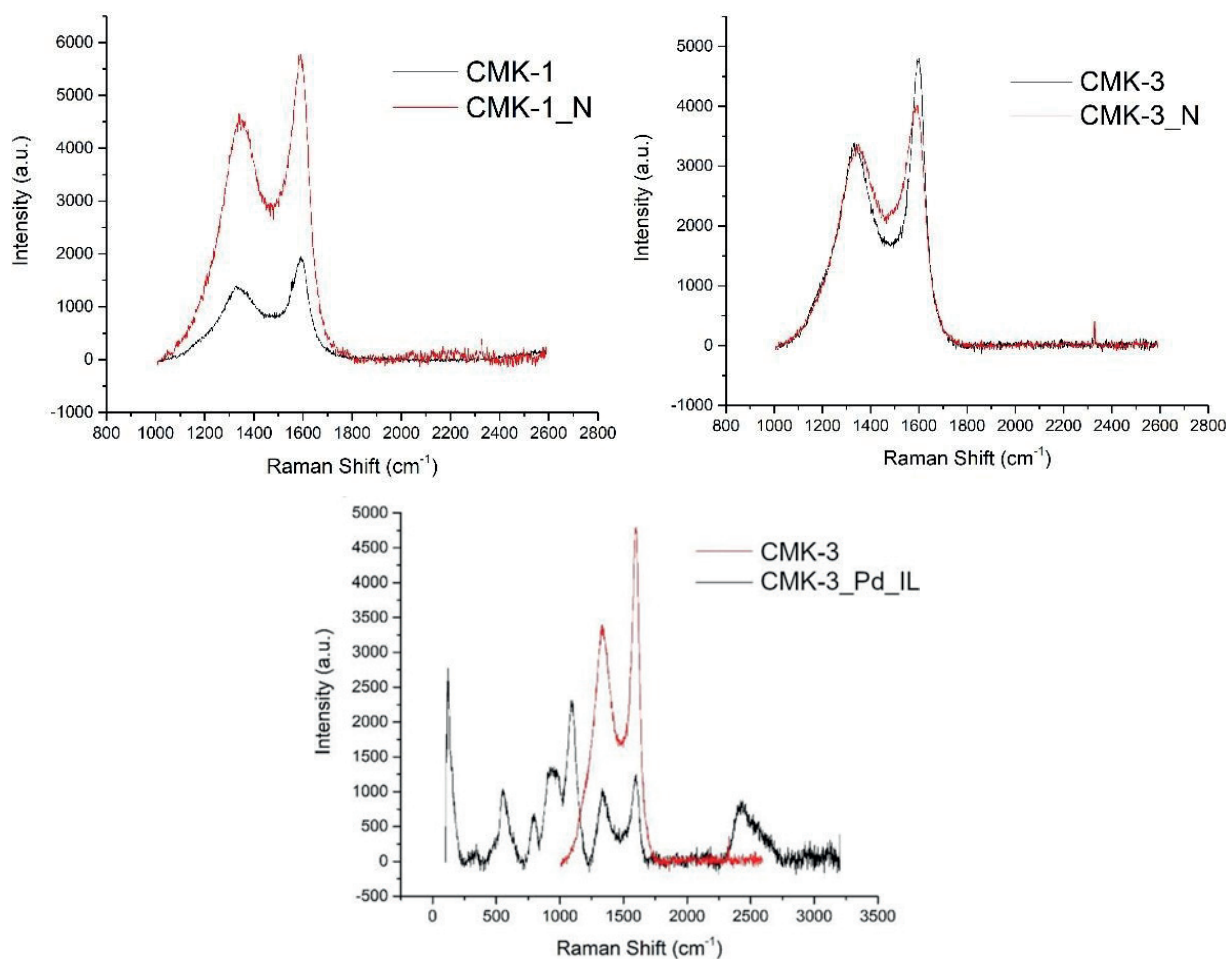


Рис. 1. Спектры КР синтезированных углеродных материалов.

нейшая потеря массы образцов не наблюдалась. Остаточная масса после анализа составила 5%.

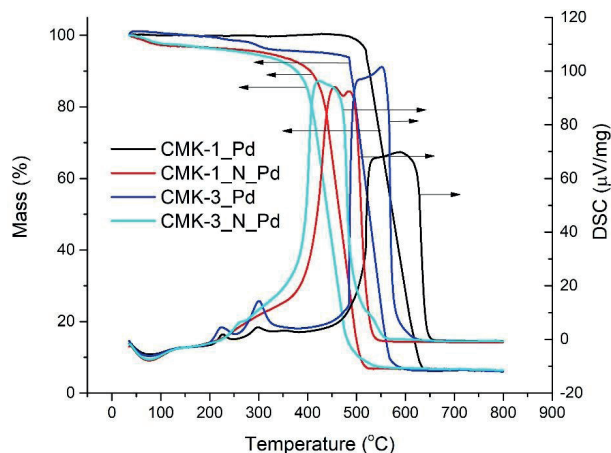


Рис. 2. Кривые комбинированного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа Pd-содержащих катализаторов.

Электрохимический эксперимент проводили в режимах линейной и циклической вольтамперометрии.

В таблице 2 приведены некоторые характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита, рассчитанные на основе поляризационных кривых.

Таблица 2. Кинетические параметры РВК на катализаторе в растворе KOH (O_2 -насыщенный, 1000 об/мин)

Катализатор	$j_{diff} (-0.8 \text{ В}), \text{ мА/см}^2$	$E'_{1/2}, \text{ В}$	$E_{onset}, \text{ В}$
CMK-3_Pd	2.70	-0.20	-0.07
CMK-3_Pd_IL	2.96	-0.23	-0.08
CMK-1_Pd	1.86	-0.25	-0.12
CMK-1_N_Pd	2.12	-0.27	-0.11
CMK-3_N_Pd	2.28	-0.29	-0.11
CMK-3	1.20	-0.38	-0.23

Установлено, что текстура CMK и способ их модификации сильно влияют на скорость процесса электровосстановления кислорода. Катализатор CMK-3_Pd, характеризующийся длинными каналами сообщающихся пор (2D-гексагональная мезоструктура с морфологией взаимосвязанных стержней), обладает наибольшей активностью в исследуемом процессе по сравнению с другими синтезированными катализаторами, в частности, с катализатором CMK-1_Pd. Это может быть связано преимущественно с хорошо упорядоченной мезопористой структурой, обеспечивающей быструю диффузию кислорода из раствора в объем каталитического слоя и ускорение процесса электрохимического восстановления кислорода. Для катализатора CMK-1_Pd, характеризующегося трехмерной структурой пор (трехмерная кубическая мезоструктура), диффузия кислорода, вероятно, будет затруднена из-за низкой связанности пор. Это может быть связано с тем, что объем мезопор в CMK-3_Pd больше, чем в CMK-1_Pd, для которого также характерно

наличие микропор. По-видимому, транспорт кислорода через более крупные мезопоры катализатора CMK-3_Pd более интенсивен, что приводит к повышенной активности этого катализатора в реакции электровосстановления кислорода. Вероятно, участие микропор в транспорте кислорода в объем катализаторов типа CMK будет менее выражено. Легирование азотом не привело к существенному увеличению активности в исследуемой реакции на исследованных мезопористых углеродных катализаторах. При этом активность катализаторов CMK-1_Pd и CMK-1_N_Pd сопоставима – разница между начальными потенциалами и потенциалами полуволны составляет около 0,02 В. Диффузионный ток при потенциалах ниже -0.6 В выше для азот- катализатор CMK-1_N_Pd легированный; при потенциале -0.8 В разница значений диффузионного тока для CMK-1_Pd и CMK-1_N_Pd составляет 0.26 мА/см². Активность CMK-3_Pd значительно выше, чем у CMK-3_N_Pd – разница между начальным потенциалом и потенциалом полуволны составляет около 0.04 и 0.09В соответственно. При потенциале -0.8 В разница значений диффузионного тока для CMK-3_Pd и CMK-3_N_Pd составляет 0.42 мА/см². Таким образом, легирование этих материалов азотом при пиролизе полианилина приводит к блокированию пор и нарушению транспорта адсорбированного кислорода в объем катализаторов. Это приводит к снижению активности катализаторов, легированных азотом, в РВК из щелочного электролита. Это более характерно для катализатора типа CMK-3. На рис. 3 представлена зависимость числа (n) переданных в реакции электронов от величины потенциала с использованием синтезированных катализаторов.

Показано, что на катализаторах CMK-3_Pd и CMK-3_Pd_IL (с ионной жидкостью) электровосстановление кислорода при потенциале -0.8В характеризуется числом перенесенных

электронов около 3.5. Это указывает на низкий выход побочного продукта в виде иона HO_2^- и преимущественное образование воды в процессе реакции электровосстановления кислорода. При смещении потенциала в более положительную область число электронов, участвующих в реакции, уменьшается до 3, а вероятность образования HO возрастает. Для других исследованных катализаторов, в частности допированных азотом, механизм близок к 2-электронному процессу при всех исследованных потенциалах, поэтому процесс восстановления кислорода на них будет осуществляться через промежуточное образование пероксида водорода. Показано, что на катализаторах CMK-3-Pd и CMK-3-Pd-IL предельный ток при -0.8 В и 3000 об/мин достигает 4.4 и 4.7 mA/cm^2 соответственно. Вид цикловольтамперограмм свидетельствует о существенном влиянии текстуры и способа модификации CMK на значения удельной электрохимически активной поверхности.

Установлено, что легирование CMK-1-Pd азотом приводит к увеличению активной электрохимической поверхности. Для CMK-3-Pd , наоборот, наблюдается уменьшение размера активной поверхности при легировании азотом. Модифицированная ионной жидкостью электрохимическая поверхность также несколько уменьшается. Можно предположить, что активность материалов на основе CMK в реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита будет зависеть не только от количества активных центров на поверхности, но и от текстурных характеристик материалов. На *рис. 5* представлены вольтамперограммы для наиболее эффективных катализаторов в данном исследовании и промышленного платинового катализатора с массовым содержанием платины 20%.

Массовая активность катализаторов CMK-3-Pd и CMK-3-Pd-IL в диффузионной области при потен-

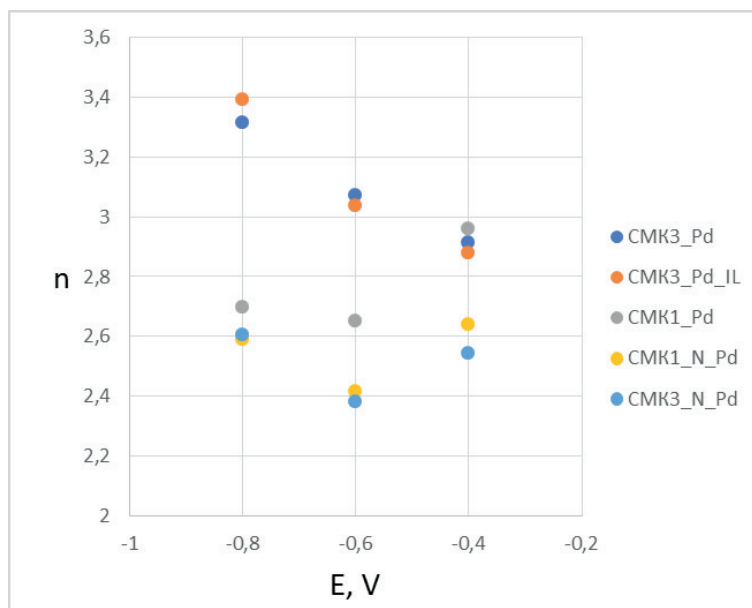


Рис. 3. Расчетное число электронов, переданных в реакции, от величины потенциала.

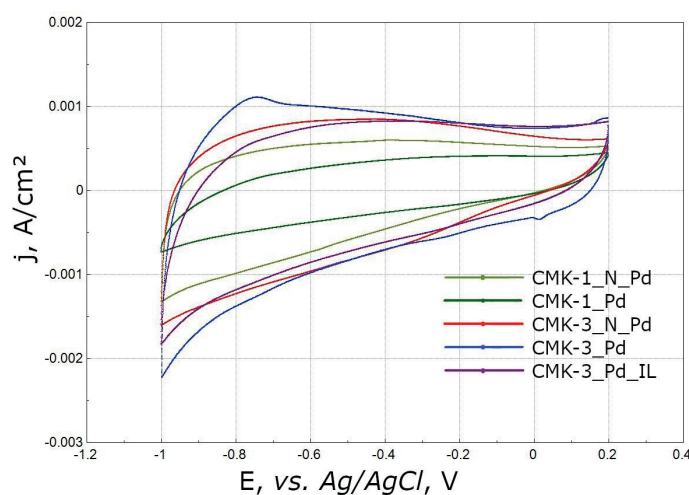


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) на электроде с различными катализаторами в деаэрированном 0.1 М растворе KOH: скорость развертки потенциала $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

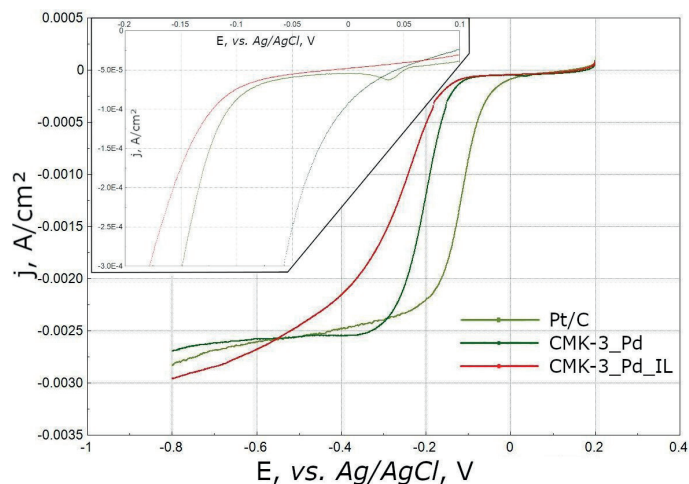


Рис. 5. Вольтамперограммы наиболее активных катализаторов на основе CMK и промышленного платинового катализатора: скорость развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, скорость вращения электрода 1000 об/мин, загрузка катализатора $80 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$.

циале (-0.8 В) значительно выше, чем у коммерческих Pt/C. В кинетической области при потенциале (-0.05 В) массовая активность выше у платинового катализатора, но значения сопоставимы. Вероятно, это связано с высокой дисперсностью палладия на мезопористой матрице СМК-3 и СМК-3, модифицированных ионной жидкостью. Удельная активность в кинетической области платинового катализатора существенно выше по сравнению с синтезированными палладиевыми катализаторами на основе СМК, что связано с

высоким содержанием платины (20 масс.%) в Pt/C катализаторе. В диффузионной области эти величины сравнимы. Таким образом, синтезированные катализаторы на основе СМК-3 могут быть в дальнейшем испытаны в качестве катодного электрода в щелочных топливных элементах. Для повышения активности

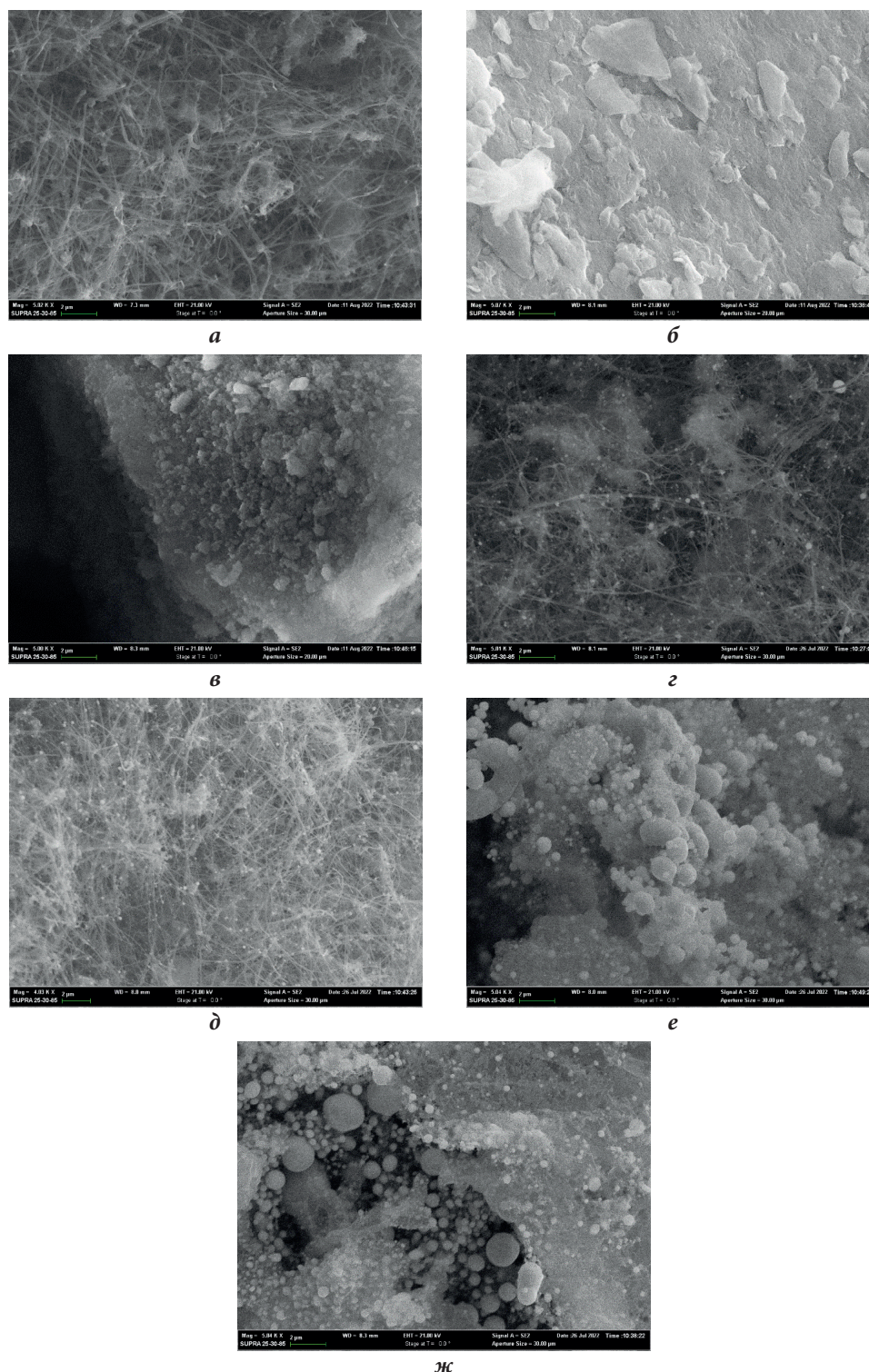


Рис. 6. СЭМ-фотографии: а – MWCNT (увеличение 5000 раз); б – GO; в – UDD; г – MWCNT_CoPd_Pd (увеличение 5000 раз); д – MWCNT_CoPd_Pd (увеличение 4000 раз); е – UDD_CoPd_Pd (увеличение 5000 раз); ж – GO_CoPd_Pd (увеличение 5000 раз).

потребуется большая загрузка палладия, а также некоторая модификация поверхности СМК-3, в частности, функционализация ионными жидкостями. Electrochemistry [35]. катализаторы РВК на многослойных углеродных нанотрубках (MWCNT), оксиде графена (GO), ультрадисперсных алмазах (UDD) Исследованы в качестве носителей катализаторов РВК другие углеродные материалы: многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), оксид графена (GO), ультрадисперсные алмазы (UDD). На их основе получены биметаллические катализаторы, при функционализации фталоцианинами металлов (меди и кобальта) и модифицированные небольшим количеством палладия. Морфологию образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Фотографии синтезированных образцов представлены на рис. 6.

MWCNT имеют структуру переплетающихся нанотрубок, на которых локализованы частицы металла. Видно, что металлические частицы имеют сферическую структуру и равномерно распределены в объеме нанотрубок; средний размер большинства частиц не превышает 100–150 нм. Катализаторы на основе UDD и GO имеют аморфную структуру в виде конгломератов неправильной формы. Металлы на UDD и GO об-

разуют достаточно крупные частицы и неравномерно распределяются по поверхности носителя. Для качественной идентификации и количественного определения металлов использовали соответственно рентгенофлуоресцентный анализ и термогравиметрический анализ. Спектры рентгенофлуоресценции содержат только сигналы, характерные для металлов меди, кобальта и палладия во всех исследованных образцах. Термогравиметрический анализ показывает общее содержание металлов в катализаторах около 20%. Это согласуется с расчетными количествами в процессе синтеза этих катализаторов. Для остальных катализаторов содержание подтверждено гравиметрическим методом после сжигания в кислороде. Электрохимический эксперимент проводили в режимах линейной и циклической вольтамперометрии. Установлено, что неметаллические модифицированные углеродные материалы в целом характеризуются низкой эффективностью в реакции электровосстановления кислорода. Оксид графена является наименее активной углеродной матрицей. Углеродные нанотрубки и ультрадисперсные алмазы характеризуются двумя ярко выраженными волнами процесса электровосстановления кислорода. Кроме того, медные катализаторы на всех используемых подложках также характеризуются двумя ярко выраженными волнами на поляризационных кривых и значительно уступают по эффективности кобальтсодержащим катализаторам. Две волны на поляризационной кривой могут быть связаны со ступенчатым механизмом электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Первая стадия характеризуется двухэлектронным процессом образования ионов HO_2 с последующим образованием воды. Монометаллические и биметаллические кобальтовые катализаторы на основе MWCNT характеризуются ярко выраженным одним плато на поляризационной кривой и четырехэлектронным механизмом электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Кроме того, на основе поляризационных кривых (табл. 3) рассчитаны некоторые термодинамические

Таблица 3. Кинетические и термодинамические параметры РВК на исследуемых катализаторах в растворе KOH (O_2 -насыщенный, 1500 об/мин)

Катализатор	$j_{\text{dif}} (-0.75 \text{ В}), \text{ мА/см}^2$	$E_{1/2}, \text{ В}$	$E_{\text{onset}}, \text{ В}$	$j_{\text{кин}} (-0.05 \text{ В}), \text{ мА/см}^2$
Pt/C	3.41	-0.128	-0.053	0.2160
GO_CuPc_Pd	1.84	-0.321	-0.163	0.0168
GO_CoPc_Pd	2.64	-0.229	-0.116	0.0245
MWCNT_CoPc_Pd	3.33	-0.190	-0.109	0.0302
MWCNT_CuPc_Pd	2.20	-0.261	-0.139	0.0235
UDD_CoPc_Pd	3.04	-0.204	-0.127	0.0265
GO	_*	_*	_*	_*
MWCNT	1.52	-0.361	-0.247	0.0133
MWCNT_CuPc	2.76	-0.343	-0.165	0.0267
MWCNT_CoPc	3.45	-0.215	-0.116	0.0278
UDD	1.33	-0.370	-0.227	0.0049

* Данные не приведены в связи с низкой активностью катализатора и низкой строгостью параметров.

и кинетические характеристики реакции электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

Анализируя табл. 3, можно сделать предположение, что легирование углеродных материалов фталоцианинами металлов и палладием значительно увеличивает плотность тока как в диффузионной, так и в кинетической областях.

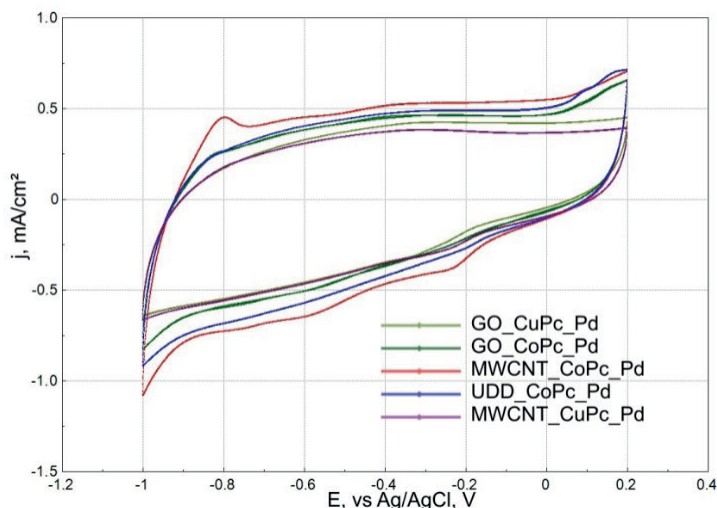
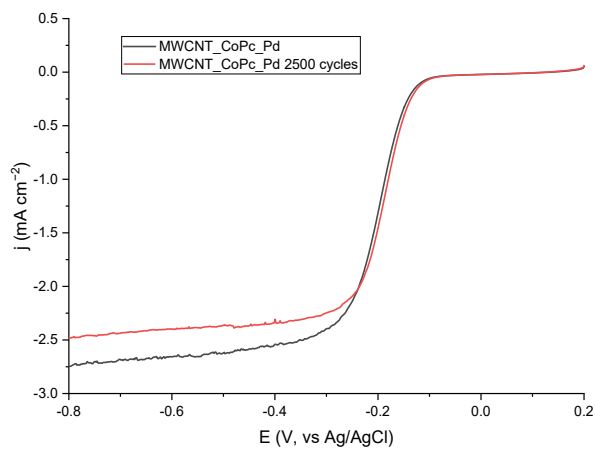
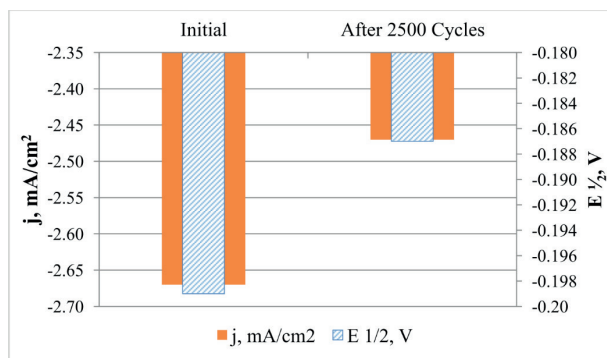


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) на электроде с различными катализаторами в деаэрированном 0.1 М растворе KOH: скорость развертки потенциала 50 мВ·с⁻¹.



а



б

Рис. 8. Испытание на коррозионную стойкость катализатора MWCNT_CoPc_Pd: а — ЛВА до и после 2500 циклов; б — сравнительная диаграмма плотности диффузионного тока (-0.80 В) до и после 2500 циклов.

Характеристики $E_{1/2}$ и E_{onset} также значительно сдвинуты в более положительную область. Монометаллический катализатор MWCNT_CoPc характеризуется сравнимыми плотностями тока с биметаллическим катализатором MWCNT_CoPc_Pd, но имеет более отрицательные характеристики $E_{1/2}$ и E_{onset} ; разница между этими значениями на этих катализаторах составляет 0.025 и 0.007 В соответственно. Медьсодержащий катализатор MWCNT_CuPc характеризуется гораздо более низкими плотностями тока по сравнению с кобальтсодержащим катализатором MWCNT_CoPc; разница плотностей тока j_{dif} для этих катализаторов составляет 0.69 мА/см². Значения $E_{1/2}$ и E_{onset} для MWCNT_CuPc гораздо более отрицательны, чем для MWCNT_CoPc. Дополнительная модификация медьсодержащего катализатора палладием приводит к смещению значений $E_{1/2}$ и E_{onset} в более положительную область и к повышению эффективности процесса электровосстановления кислорода. На рис. 7 представлены циклические вольтамперограммы в атмосфере азота для синтезированных биметаллических катализаторов на различных углеродных подложках.

Некоторые циклические вольтамперограммы характеризуются двумя пиками в области катода около -0.230 В и -0.600 мВ. Пик с потенциалом -0.230 мВ, вероятно, характеризует процесс восстановления PdO и характеризует доступность палладия в процессе электровосстановления кислорода из щелочного электролита. Наиболее активный катализатор MWCNT_CoPc_Pd характеризуется ярко выраженным пиком при -0.230 В. Наименее эффективные катализаторы GO_CuPc_Pd и UDD_CoPc_Pd такого пика практически не имеют. По-видимому, доступность палладия и его фазовый состав зависят от природы металла в структуре фталоцианина и углеродного материала. На кобальтовых катализаторах с MWCNT и GO наблюдается сигнал при потенциале

-0.6 В. Этот сигнал не отслеживается на UDD. Идентифицировать этот сигнал на данном этапе затруднительно и требует дальнейших исследований. Наиболее активный катализатор MWCNT_CoPd_Pd был испытан на коррозионную стойкость при циклировании (2500 циклов в атмосфере кислорода). После циклирования снимали линейную вольтамперограмму и рассчитывали диффузионный ток при потенциале -0.80 В (рис. 8).

После 2500 циклов работы катализатора в атмосфере кислорода плотность тока в диффузионной области для катализатора MWCNT_CoPd_Pd снижается на 7%, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости материала в исследуемом процессе. Также было обнаружено, что начальный потенциал и потенциал полуволны увеличены. Незначительное увеличение потенциала полуволны (~0.01 В) может быть связано с эффектом самоактивации катализатора, связанного с вымыванием одного из компонентов катализатора, что приводит к появлению на поверхности другого компонента. Также может образовываться кобальт-палладиевый интермедиат такого фазового состава, позволяющий ускорить реакцию электровосстановления кислорода из щелочного электролита.

Результаты исследований опубликованы в журнале Catalysts [36].

Испытания синтезированных катализаторов, показавших лучшие каталитические свойства в РВК в электрохимической ячейке

Испытания катализатора СМК-3_Pd, содержащем 7% Pd в электрохимической ячейке и CoPdPd/УНТ (10% Co и 10%Pd) в 0.1М КОН. Сравнение каталитических свойств этих катализаторов в РВК с платиновым коммерческим катализатором.

На рис. 9 приведены поляризационные кривые для катализаторов РВК: коммерческого платинового, содержащего 40% Pt, платинового, нанесенного на УНТ в количестве 10% (10Pt/УНТ), и СМК-3_Pd.

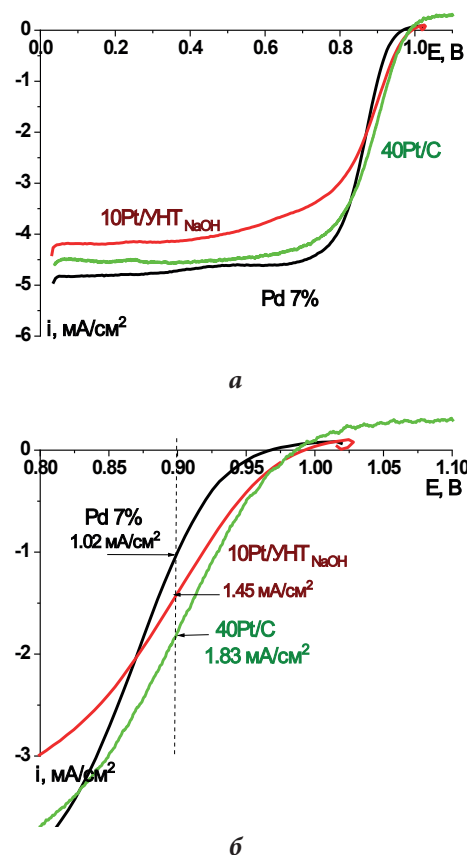


Рис. 9. Сравнение поляризационных кривых в РВК на платиновом коммерческом катализаторе, содержащем 40% Pt и синтезированных нашими катализаторами 10Pt/УНТ и СМК-3_Pd; (а) в широкой области потенциалов и (б) в кинетической области.

Из рис. 9(а) нетрудно видеть, что катализатор СМК-3_Pd сопоставим по каталитическим свойствам с коммерческим катализатором, содержащим 40% Pt, в кинетической области немного уступает ему.

Для определения коррозионной устойчивости катализатора СМК-3_Pd в РВК снимали циклические вольтамперограммы (ЦВА). Измерения проводили в атмосфере аргона (Ar), 50 мВ/с, 150 мкг/см², 0.1М КОН.

Как видно, обе кривые совпадают до и после измерений поляризационных кривых, что свидетельствует об отсутствии деградации катализатора в этих условиях.

Проведены испытания катализатора СМК-3_Pd в составе катода топливного щелочного элемента (ЩТЭ). Наиболее высокие результаты были получены при степени сжатия катода <10% и содержании катализатора 0.07 мгPd/см². Величина максимальной плотности мощности составила 67 мВт/см² (рис.11).

Испытания катализатора (СМК-3_Pd), модифицированного 7% Pd, в электрохимической ячейке показали, что он по эффективности в РВК сопоставим с коммерческим платиновым катализатором, содержащим 40% Pt, и обладает высокой коррозионной устойчивостью.

Исследование катализаторов РВК с минимальным содержанием платины

Платина на углеродных носителях является наиболее эффективным и распространенным катализатором анод-

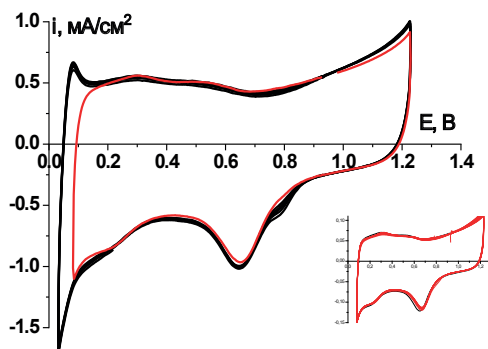


Рис. 10. ЦВА, полученные до и после измерений поляризационных кривых в РВК на катализаторе CMK-3_Pd.

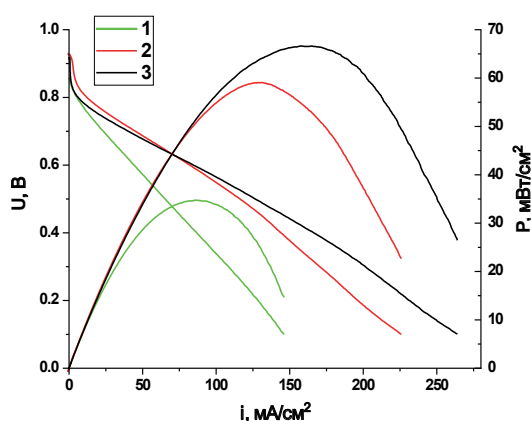


Рис. 11. Вольтамперные кривые и зависимость плотности мощности от плотности тока для МЭБ ШТЭ с катодами на основе катализатора 7% Pd/CMK-3: 1 – 0.4 мг_{Pd}/см² (степень сжатия катода 20%); 2 – 0.4 мг_{Pd}/см² (степень сжатия катода <10%); 3 – 0.07 мг_{Pd}/см² (степень сжатия катода <10%). В качестве анодного катализатора во всех случаях использовался PtMo/УНТ (0.4 мг_{Pt}/см²). 40°C, RH=100%, ГДС 39 ВВ, I/C=1/1.

ного и катодного процессов в водородно-воздушных ТЭ в широком диапазоне рН. Однако высокая стоимость и низкая стабильность моноплатиновых систем в условиях работы ТЭ стимулируют проведение многочисленных исследований, направленных на снижение содержания платины и уменьшение деградации металла и носителя, при сохранении эффективности в течение длительного времени эксплуатации. Предложено несколько механизмов деградации катализаторов Pt/C. Во-первых, это разрушение углеродного носителя, которое непосредственно инициирует осыпание наночастиц Pt. Во-вторых, это растворение мелких частиц Pt при высоких потенциалах электрода. В-третьих, это рост частиц Pt вследствие агломерации и созревания по Оствальду. Данный механизм снижения электрохимически активной поверхности включает повторное осаждение частиц Pt на более крупные частицы и агломерацию наночастиц Pt посредством миграции на поверхности углеродного носителя.

Разработка материала носителя является одной из первоочередных задач, стоящих на пути коммерциализации ТЭ, так как они в значительной степени влияют на стоимость и ресурс работы катализатора, а значит, и всей системы в целом. К материалам, носителям предъявляются жесткие тре-

бования, такие как: наличие мезопористой структуры, которая обеспечивает транспорт реагентов, стабильность в щелочных и кислых средах в условиях работы ТЭ, электронная проводимость, прочная связь между наночастицами металла и материалом носителя, которая повышает стабильность катализатора. Тип носителя и состав его поверхности влияют на такие параметры катализатора, как дисперсность металлических наночастиц и снижение степени их агрегации. Исследования носителей, в основном, сосредоточены на углеродных материалах, благодаря ряду химических, механических и структурных свойств, которые делают их перспективными носителями по сравнению с неуглеродными материалами. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес для использования в электрокатализе, так как они отвечают основным предъявляемым требованиям. Кроме того, существует возможность целенаправленно изменять их электронную структуру посредством модификации поверхности различными гетероатомами. Так, при допировании азотом, значительная разница в электроотрицательности между N (3.0) и C (2.55) вызывает смещение электронной плотности от атомов C к соседним атомам N, а наличие неподеленной пары электронов на атоме N способствует повышению электронодонорной способности УНТ. Такое изменение электронной плотности на атомах C, соседних с N, обеспечивает хемосорбцию O₂ в ориентации, благоприятной для ослабления (разрыва) связи O–O.

Исследовано влияние массового содержания платины в каталитической системе и предварительной обработки носителя, обеспечивающей закрепление на поверхности наночастиц металла, на реакцию восстановления кислорода. Масса катализатора в количестве 100 мкг/см², которую наносили на поверхность дискового электрода из каталитических «чернил», для всех исследованных катализаторов была постоянной, а массовое

содержание платины на электроде зависело от исследуемого катализатора, т.е. массового содержания платины в исследуемой системе (массовое содержание платины составляло от 10 до 60% Pt). Электрохимические характеристики дисперсных катализаторов исследованы в модельных условиях. Для оценки влияния состава поверхности носителя на свойства платиновых катализаторов в качестве носителей выбраны два типа УНТ – функционализированные в щелочи и функционализированные с последующим допированием азотом. Функционализация раствором NaOH приводит к мягкому окислению поверхности, в результате чего образуется один тип кислородсодержащих групп – гидроксильные (табл. 4). В результате последующего допирования азотом на поверхности УНТ наблюдаются пиридиновые и пиррольные формы азота (табл. 4).

Таблица 4. Состав поверхности и пористая структура носителей и катализаторов с содержанием 20 масс. % Pt

Материал	Элемент/ ат. %	$V_{\text{пор}}^{\text{г}}$ см ³ /г	$D_{\text{пор}}^{\text{нм}}$
УНТ _{NaOH}	O/2.18	1.21	21.5
УНТ _{NaOH+N}	O/10.08 N/1.15	0.86	14.25
20 Pt/УНТ _{NaOH}	O/2.8 Pt ⁰ /1.21 PtO / 0.78 PtO ₂ / 0.18	1.18	21.3
20 Pt/УНТ _{NaOH+N}	O/2.97 N/1.58 Pt ⁰ / 1.6 Pt(OH) ₂ / 0.74 PtO / 0.33 PtO ₂ / 0.24	0.73	14.3

Согласно данным РФЭС (рис. 12 в, г, д; табл. 3), при использовании в качестве носителя УНТ_{NaOH+N} при одинаковом массовом содержании платины на поверхности катализатора наблюдается больше платины, которая в основном находится в металлическом состоянии – Pt⁰ (71.3 эВ).

Полиольный метод синтеза является одним из наиболее распространенных и простых методов, используемых для синтеза электрокатализатора на основе Pt. Данный метод

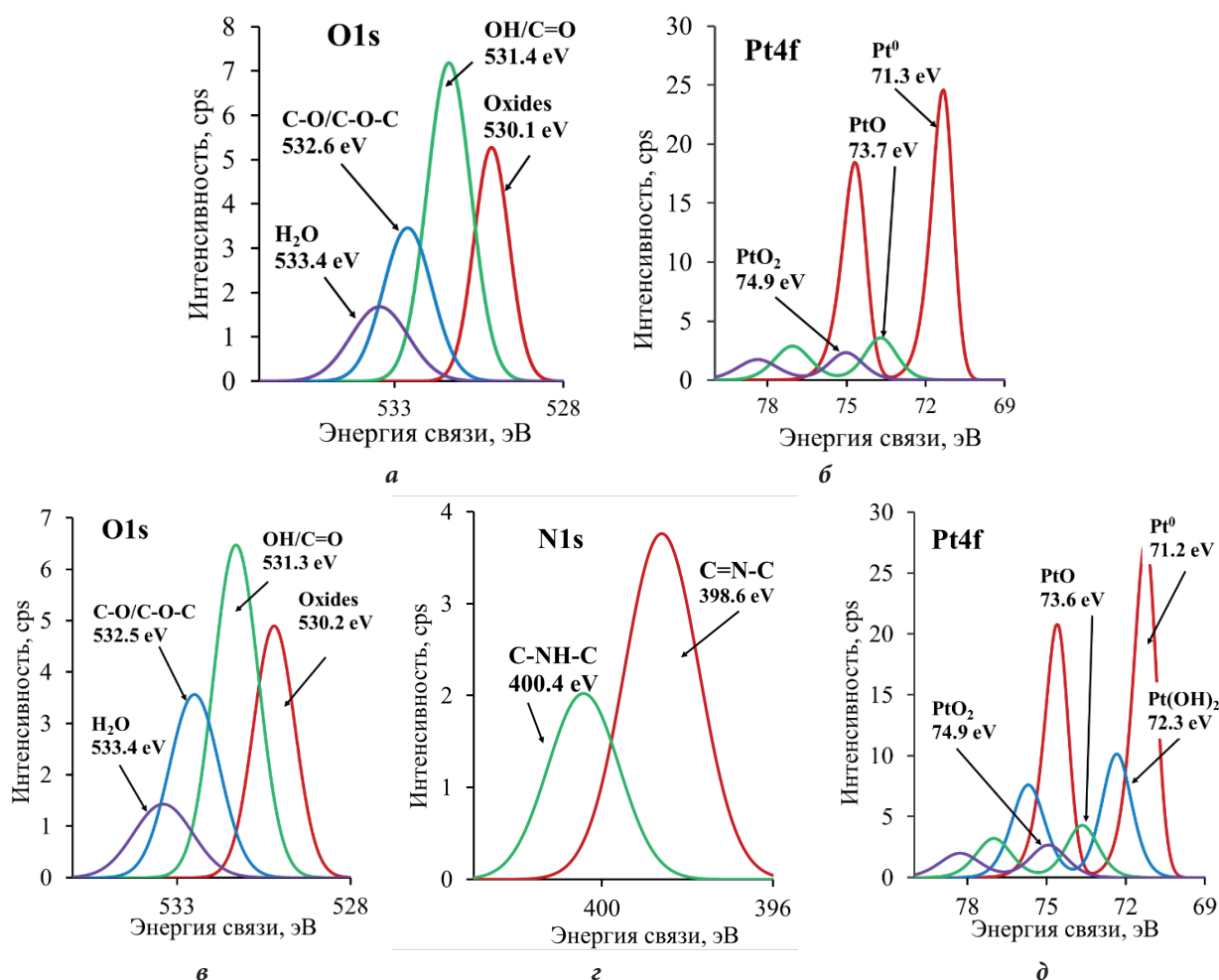


Рис. 12. РФЭС спектры O1s (а) и Pt4f (б) на Pt/УНТ_{NaOH} и O1s (в), N1s (д) и Pt4f (г) на 20Pt/УНТ_{NaOH+N}

позволяет сохранить мезопористую структуру носителей (объем ($V_{\text{пор}}$) и диаметр ($D_{\text{пор}}$) пор (табл. 3)), которая обеспечивает высокую удельную площадь поверхности и эффективную диффузию реагентов к каталитическим центрам. На исследуемых УНТ увеличение тока окисления пероксида водорода происходит пропорционально току восстановления кислорода, т.е. наблюдаемый процесс протекает с образованием HO_2 по двухэлектронному пути. На УНТ_{NaOH+N} наблюдается² смещение потенциала полуволны ($E_{1/2}$) в положительную сторону на 0.17 В по сравнению с УНТ_{NaOH}. При этом число электронов, участвующих в реакции, составляет 3.2, а процент образовавшейся перекиси снижается в 2 раза (табл. 5). Таким образом, на УНТ_{NaOH+N} увеличивается вклад четырехэлектронного процесса восстановления кислорода.

Исследование стабильности УНТ, подвергнутых обработке в NaOH и допированию азотом (табл. 4), показало, что снижение $S_{\text{ЭАП}}$ после 1000 циклов не превышает 3%.

Использование допированных УНТ позволяет синтезировать катализаторы с различным массовым содержанием Pt. Это связано с тем, что допирование азотом приводит к образованию большого числа активных центров, по которым происходит формирование частиц Pt. Таким образом, при одинаковом массовом содержании Pt большое число активных центров на поверхности УНТ_{NaOH+N} позволяет синтезировать большее число частиц Pt с меньшими размерами, это приводит к росту поверхности Pt (табл. 5).

При содержании 60 масс. % удельная поверхность Pt снижается за счет укрупнения частиц Pt. Т.е. зарождение новых частиц не происходит, так как недостаточно активных центров,

Таблица 5. Характеристики поверхности ($S_{\text{уд}}$, м²/г, измеренная по октану/воде), заряд поверхности (в виде $1/2Q$, Кл/г, определенный по ЦВА) и электрохимические параметры носителей

Материал	$S_{\text{уд}}$, м ² /г октан/вода	$1/2Q$, Кл/г исходная	$E_{1/2}$, В	n	% HO_2^-	$1/2Q$, Кл/г после 1000 циклов
УНТ _{NaOH}	333.5/49.2	21.5	0.64	1.7	81.2	20.8
УНТ _{NaOH+N}	268.8/154.2	60	0.81	3.2	42	58.1

Таблица 6. Величина поверхности Pt/УНТ катализаторов до и после коррозионного тестирования

Катализатор	масс. % Pt	S_{Pt} на электроде, см ²	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$S_{\text{уд}}$, м ² /г после 500 циклов	$S_{\text{уд}}$, м ² /г после 1000 циклов
Pt/УНТ _{NaOH}	10	1.0	52.2	31.8	19.3
	20	2.3	58.7	36.4	22
	40	4.6	57.3	58.0	25.7
	60	5.4	45	32.1	23.4
Pt/УНТ _{NaOH+N}	10	1.6	80	52.8	34.4
	20	3.3	81.9	51.6	36.8
	40	6.3	78.6	57.8	41.6
	60	7.0	58.5	40.2	33.9

а осаждение платины происходит на имеющихся частицах.

Поверхность Pt возрастает с увеличением массового содержания Pt. Если предположить, что величина поверхности одного типа носителя постоянна для ряда катализаторов, то при увеличении масс. % Pt отношение поверхности носителя к поверхности Pt на электроде падает, то есть уменьшается доля поверхности, свободной от платины.

Важнейшей характеристикой электрокатализаторов является их стабильность. В табл. 6 представлены данные относительного снижения S_{Pt} в процессе циклирования для Pt/УНТ_{NaOH} и Pt/УНТ_{NaOH+N} с различным массовым содержанием Pt. По полученным результатам можно сделать вывод, что на стабильность оказывают влияние несколько факторов: во-первых, это поверхность носителя, азот в составе поверхности увеличивает прочность связи металла с носителем за счет изменения электронной структуры УНТ. Таким образом, катализаторы на допированных УНТ проявляют более высокую стабильность по сравнению с катализаторами на УНТ_{NaOH}. Во-вторых, размер частиц платины. Видно, что при большем содержании платины, где частички крупнее, деградация ее поверхности происходит медленнее.

Согласно полученным данным (табл. 6), наибольшая скорость деградации платины наблюдается в течение первых 500 циклов, когда происходит растворение и переосаждение мелких наночастиц Pt. Другими словами, прежде всего растворяются мелкие частицы Pt, которые могут осаждаться на более крупных за счет разницы в поверхностной свободной энергии. Более крупные частицы менее подвержены деградации, в результате чего снижение поверхности Pt замедляется.

Для дальнейших исследований влияния массы платины на электрокаталитические характеристики была выбрана система на допированных УНТ. Для катализаторов с со-

держанием 10, 20, 40 и 60 масс. % Pt, синтезированных на УНТ_{NaOH+N}, были записаны поляризационные кривые при различных скоростях вращения электрода. Основные различия для исследуемых катализаторов состоят в величине токов окисления пероксида водорода на кольцевом электроде. В ряду увеличения масс. % Pt величина токов на кольцевом электроде снижается, как и выход пероксида водорода. Видно, что с увеличением поляризации снижается число электронов, участвующих в реакции, и возрастает выход пероксида водорода. Это указывает на то, что при потенциалах ниже 0.7В суммарный ток восстановления кислорода включает ток 2х-электронного восстановления O₂ на поверхности носителя, свободной от платины. При этом отношение констант k_1/k_2 (восстановление непосредственно до воды (4 электрона)/ через промежуточное образование пероксида водорода (2 электрона)) с увеличением поляризации снижается, а с увеличением содержания платины увеличивается.

Таким образом, по совокупности результатов настоящего исследования катализаторы с 60 и 40 масс.% Pt/УНТ_{NaOH+N} являются наиболее перспективными для щелочных топливных элементов. Однако, с целью уменьшения стоимости катодных электрокатализаторов, дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку методов модификации углеродных материалов, в том числе, увеличение степени допирования азотом УНТ, что позволит значительно увеличить долю прямой реакции электровосстановления кислорода до воды.

Результаты исследований опубликованы в Russian Journal of Electrochemistry [37].

Электрокатализаторы, эффективные в реакции окисления водорода

В отличие от реакции восстановления кислорода, созданию неплатиновых каталитических систем для реакции окисления водорода по-

священо ограниченное количество работ. При этом даже на платиновых катализаторах при переходе от кислотных к щелочным электролитам скорость окисления водорода (РОВ) снижается. Среди неплатиновых катализаторов относительно высокие характеристики в РОВ получены главным образом на других металлах платиновой группы (Pd, Rh, Ir), хотя все они, как правило, уступают по активности Pt. Поскольку использование этих металлов практически не дает преимущества в стоимости катализатора по сравнению с платиной, перспективным направлением развития электрокатализа РОВ представляется поиск подходов к снижению содержания платины в составе анодного активного слоя. В случае водородно-воздушных ТЭ с протонпроводящими электролитами типа Nafion содержание платины в составе АС анода может быть снижено вплоть до ~ 0.01 мг/см² при сохранении высоких вольтамперных характеристик. С точки зрения развития исследований в области неплатиновых катализаторов для РОВ можно отметить работу, в которой была показана высокая активность катализатора Ni_{5.2}WCu_{2.2} в щелочной среде, хотя и без проверки его характеристик в составе МЭБ. В литературе известны синтезированные анодные катализаторы на основе палладия, модифицированного соединениями никеля и церия. Роль модифицирующих компонентов, по мнению авторов, заключается в формировании участков для накопления кислородсодержащих адсорбатов (ОН_{адс}), участвующих в окислении частиц Н_{адс}, образующихся в процессе диссоциативной хемосорбции водорода на палладии. Благодаря этому повышается эффективность использования Pd.

В настоящей работе исследован биметаллический катализатор PtMo/УНТ_{NaOH}, включая его испытания в модельных условиях и в составе МЭБ щелочного водородно-кислородного ТЭ. Для катализаторов РВК проведены исследования по определению влияния метода обработки УНТ на их активность и стабильность. При испытаниях анодных катализаторов было рассмотрено влияние массового содержания платины в катализаторе на характеристики в модельных условиях и в составе МЭБ ТЭ.

В щелочном электролите окисление водорода наиболее эффективно протекает на платиносодержащих катализаторах. При этом активно продолжается поиск катализаторов окисления водорода, не содержащих платину. Как следует из рис. 13, активность каталитических систем RuV и RuNi значительно уступает платиносодержащим, а при потенциалах положительнее 0.2 В наблюдается снижение токов окисления водорода, что, вероятно, связано с окислением поверхности Ru и подавлением адсорбции водорода на ней.

Среди Pt-содержащих катализаторов PtMo/УНТ_{NaOH} с содержанием Pt 12 масс. % демонстрирует более высокую активность, чем 40% Pt/УНТ_{NaOH}. Кроме того, для катализатора с равным мольным соотношением металлов наблюдается практически полное покрытие углеродной подложки (рис. 14), и частицы углеродного носителя характеризуются меньшими размерами. В дальнейших исследованиях использовали катализатор PtMo/УНТ при соотношении металлов, равном 1:1.

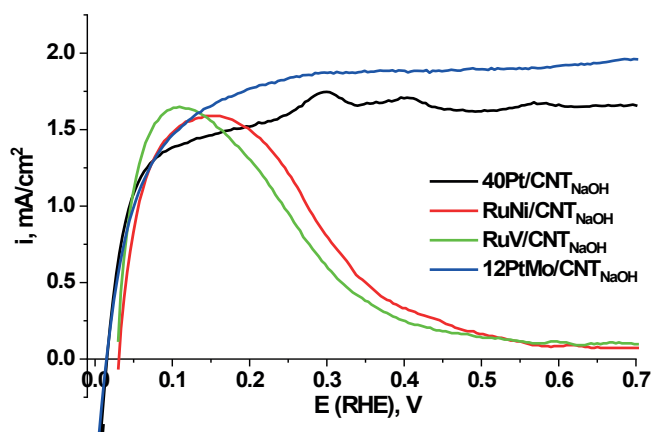


Рис. 13. Поляризационные кривые окисления водорода в 0.1M KOH. 0.005 В/с; 1500 об/мин; $m_{кат.} = 0.15 \text{ мг/см}^2$.

На рис. 15 приведены поляризационные кривые окисления водорода, из которых видно, что катализатор с содержанием Pt 12 масс.% характеризуется наибольшей активностью. Зависимость величины предельного тока от скорости вращения электрода является прямолинейной, это свидетельствует о том, что наблюдаемый ток является диффузионным. Ускоренное коррозионное тестирование показало, что катализатор 12PtMo/УНТ_{NaOH} проявляет лучшую стабильность в условиях

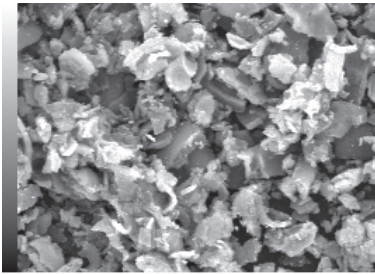
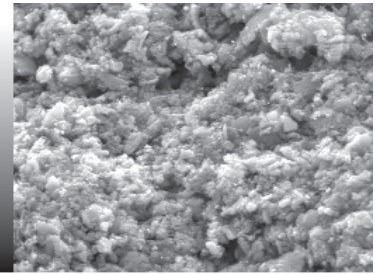
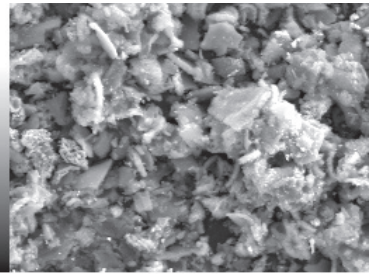
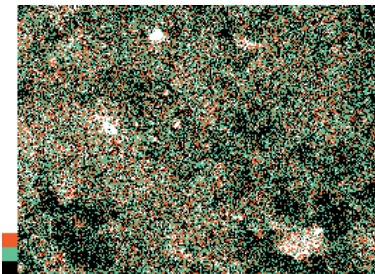
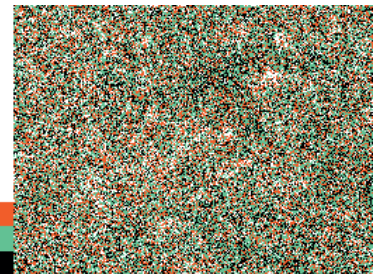
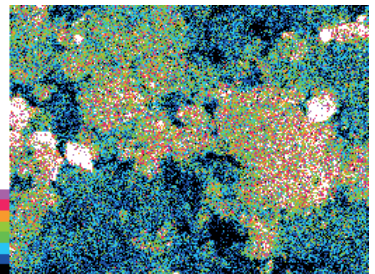
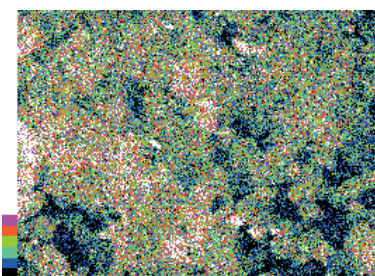
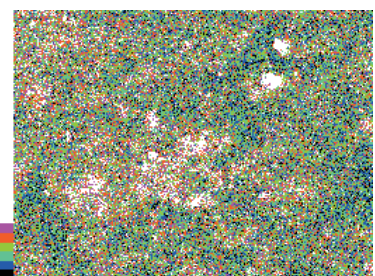
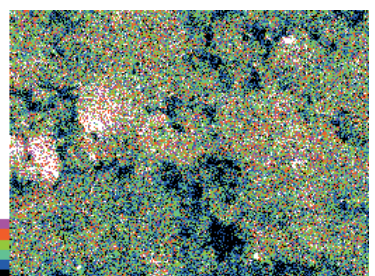
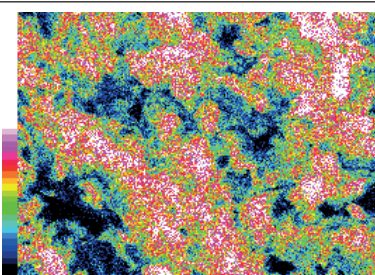
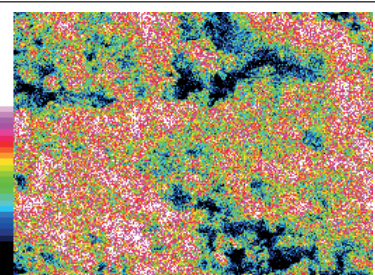
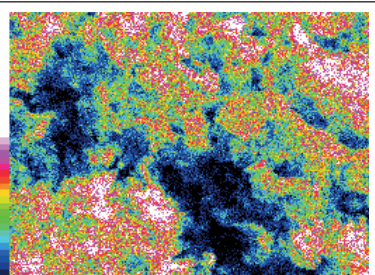
Кат-р	PtMo/УНТNaOH 1:0.5 в молях	PtMo/УНТNaOH 1:1 в молях	PtMo/УНТNaOH 1:2 в молях
EDX			
Mo			
Pt			
C			

Рис. 14. СЭМ изображение и элементный состав синтезированных катализаторов.

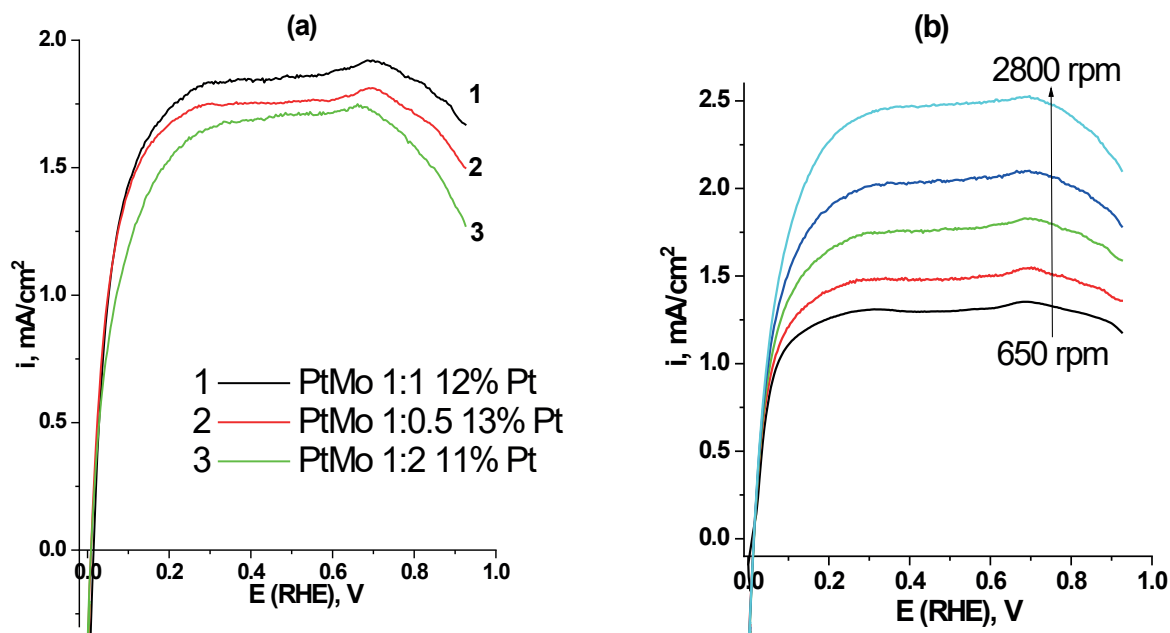


Рис. 15. а) Поляризационные кривые окисления водорода на катализаторах PtMo/УНТ_{NaOH} с различным соотношением металлов в 0.1М КОН. 0.005 В/с; 1500 об/мин; $m_{кат.} = 0.15$ мг/см². б) Поляризационные кривые окисления водорода на катализаторе PtMo/УНТ_{NaOH} с содержанием платины 12%, при различных скоростях вращения электрода в 0.1М КОН. 0.005 В/с; $m_{кат.} = 0.15$ мг/см².

измерения, чем катализатор 20Pt/УНТ_{NaOH}, не содержащий Мо, а относительное снижение ЭАП платины для данных катализаторов составляет 60% и 37%, соответственно.

Полученные данные позволяют рекомендовать использовать в щелочном топливном элементе разработанный катализатор PtMo/УНТ с содержанием платины 10–12 масс.% в качестве активного слоя анода для окисления водорода.

Заключение

Исследования на электрохимической ячейке катализатора реакции восстановления кислорода на основе мезопористого углерода СМК-3, модифицированного 7% палладия, показали его высокую эффективность, сопоставимую с эффективностью платинового катализатора с содержанием Pt, равным 40%. Катализатор PtMo/УНТ с содержанием платины 10–12 масс.% в качестве активного слоя анода для окисления водорода обладает высокой эффективностью. Катализаторы СМК-3_Pd и PtMo/УНТ могут быть рекомендованы для использования в щелочных топливных элементах.

Литература

1. W.R.W. Daud, R.E. Rosli, E.H. Majlan, S.A.A. Hamid, R. Mohamed, T. Husaini *Renew. Energy*, 2017, **113**, 620–638. DOI: 10.1016/j.renene.2017.06.027.
2. Y. Wang, D.F.R. Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher *Mater. today*, 2020, **32**, 178–203. DOI: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
3. W.J. Zeng, L. Tong, J. Liu, H.W. Liang *J. Electroanal. Chem.*, 2022, **922**, 116728. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116728.
4. W.S. Jung, T. Kim, B.N. Popov *J. Electrochem. Soc.*, 2022, **169**(7), 074501. DOI: 10.1149/1945-7111/ac7827.
5. P. Chandran, A. Ghosh, S. Ramaprabhu *Sci. Rep.*, 2018, **8**(1), 3591. DOI: 10.1038/s41598-018-22001-9.
6. M.R. Tarasevich, E.S. Davydova *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, 193–219. DOI: 10.1134/S1023193516030113.
7. W. Wang, Z. Wang, J. Wang, C.J. Zhong, C.J. Liu *Adv. Sci.*, 2017, **4**(4), 1600486. DOI: 10.1002/advs.201600486.
8. T. Maiyalagan, T.O. Alaje, K. Scott *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**(3), 2630–2638. DOI: 10.1021/jp210266n.
9. C. Ruiz-García, F. Heras, L. Calvo, N. Alonso-Morales, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**(11), 4355–4363. DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06084.
10. X. Tan, J. Zhang, X. Wu, Y. Wang, M. Li, Z. Shi *RSC Adv.*, 2018, **8**(59), 33688–33694. DOI: 10.1039/C8RA07248E.
11. H. Zhu, S. Zhang, Y.X. Huang, L. Wu, S. Sun *Nano let.*, 2013, **13**(6), 2947–2951. DOI: 10.1021/nl401325u.
12. C. Guo, Y. Li, Z. Li, Y. Liu, Y. Si, Z. Luo *Nanoscale Res. Lett.*, 2020, **15**, 1–14. DOI: 10.1186/s11671-020-3254-x.
13. Y.N. Zaitseva, S.A. Novikova, V.A. Parfenov, A.S. Vyatkin, I.I. Ryzhkov *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2019, **12**(3), 395–404. DOI: 10.17516/1998-2836-0136.
14. V. Vij, S. Sultan, A.M. Harzandi, A. Meena, J.N. Tiwari, W.G. Lee, T. Yoon, K.S. Kim *ACS Catal.*, 2017, **7**(10), 7196–7225. DOI: 10.1021/acscatal.7b01800.
15. Y. Zhao, Y. Chu, X. Ju, J. Zhao, L. Kong, Y. Zhang *Catalysts*, 2018, **8**(2), 53. DOI: 10.3390/catal8020053.
16. R.B. Patil, A. Mantri, S.D. House, J.C. Yang, J.R. McKone *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, **2**(4), 2524–2533. DOI: 10.1021/acsaem.8b02087.
17. A. Laszczyńska, W. Tylus, I. Szczygieł *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, **46**(44), 22813–22831.

- DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.103.
18. J. Sun, S. Li, Q. Zhang, J. Guan
Sustain. Energy Fuels, 2020, 4(9), 4531–4537.
DOI: 10.1039/D0SE00694G.
 19. T. Lopes, A. Kucernak, D. Malko, E.A. Ticianelli
ChemElectroChem, 2016, 3(10), 1580–1590.
DOI: 10.1002/celec.201600354.
 20. V.M. Truong, M.K. Yang, H. Yang
Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol., 2019, 6(4), 711–721.
DOI: 10.1007/s40684-019-00123-3.
 21. B. Ruiz-Camacho, A. Medina-Ramírez, R. Fuentes-Ramírez, R. Navarro, C.M. Gómez, A. Pérez-Larios
Int. J. Hydrog. Energy, 2022, 47(70), 30147–30159.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.190.
 22. Y. Liu, B. Zhao, Y. Zhang, H. Zhang, K. Zhan, J. Yang, J. Li
RSC Adv., 2016, 6(39), 32676–32684. DOI: 10.1039/C6RA00752J.
 23. G. Wu, Y. Nie, D. Zhang, C. Zhang, J. Guo, D. Zhang, G. Qi, W. Jiao, Z. Yuan
J. Chin. Chem. Soc., 2020, 67(7), 1189–1194.
DOI: 10.1002/jccs.201900429.
 24. R. Ning, J. Tian, A.M. Asiri, A.H. Qusti, A.O. Al-Youbi, X. Sun
Langmuir, 2013, 29(43), 13146–13151. DOI: 10.1021/la4031014.
 25. T. Van Hung, R. Karunakaran, T.T. Tung, N.N. Dang, S.X. Nguyen, D. Losic
J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, 54(8), 085303.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc6d6.
 26. A. Eftekhari, Z. Fan
Mater. Chem. Front., 2017, 1(6), 1001–1027.
DOI: 10.1039/C6QM00298F.
 27. W. Xu, Z. Wu, S. Tao
J. Mater. Chem. A, 2016, 4(42), 16272–16287.
DOI: 10.1039/C6TA05304A.
 28. B. Hasse, J. Gläsel, A.M. Kern, D.Y. Murzin, B.J.M. Etzold
Catal. Today, 2015, 249, 30–37.
DOI: 10.1016/j.cattod.2014.10.049.
 29. Y. Wang, Y. Liu, X.Z. Li, F. Zeng, H. Liu
Sep. Purif. Technol., 2013, 106, 32–37.
DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.013.
 30. Z. Zhao, M. Li, L. Zhang, L. Dai, Z. Xia
Adv. Mater., 2015, 27(43), 6834–6840.
DOI: 10.1002/adma.201503211.
 31. Y. Kado, Y. Soneda, H. Hatori, M. Kodama
J. Solid State Electrochem., 2019, 23, 1061–1081.
DOI: 10.1007/s10008-019-04211-x.
 32. D. Wu, Z. Lou, Y. Wang, T. Xu, Z. Shi, J. Xu, Y. Tian, X. Li
Nanotechnology, 2017, 28(43), 435503.
DOI: 10.1088/1361-6528/aa89b5.
 33. S. Song, T. Qin, Q. Li, Y. Wang, Y. Tang, L. Zhang, X. Liu
Inorg. Chem., 2021, 60(10), 7498–7509.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00824.
 34. B. Han, S. Yu, Z. Wang, H. Zhu
Int. J. Hydrogen Energy, 2020, 45(54), 29645–29654.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.123.
 35. E.A. Martynenko, S.V. Vostrikov, R.V. Shafigulin, K.Y. Vinogradov, E.O. Tokranova, A.V. Bulanova, H. Zhu
J. Appl. Electrochem., 2023 53(4), 645–659.
DOI: 10.1007/s10800-022-01808-5.
 36. A.V. Bulanova, R.V. Shafigulin, K.Y. Vinogradov, E.O. Tokranova, E.A. Martynenko, S.V. Vostrikov, V.V. Podlipnov
Catalysts, 2022, 12(9), 1013. DOI: 10.3390/catal12091013.
 37. I.E. Vernigor, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, V.N. Andreev
Russ. J. Electrochem., 2023, 59(1), 12–23.
DOI: 10.1134/S1023193523010111.

Fundamental Research and Development of Key Materials in New High-Performance Alkaline Membrane Fuel Cells

Andzhela V. Bulanova

Professor, Samara National Research University
34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia
shafiro@mail.ru

Roman V. Shafigulin

Samara National Research University
34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia
shafiro@mail.ru

Vera A. Bogdanovskaya

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31 (4), Leninsky Prospekt, Moscow, 119071, Russia

Kirill Yu. Vinogradov

Samara National Research University
34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia
winyur@yandex.ru

Vladimir N. Andreev

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31 (4), Leninsky Prospekt, Moscow, 119071, Russia
6337624@mail.ru

Elena O. Tokranova

Samara National Research University
34, Moskovskoye shosse, Samara, 443086, Russia
fileona@mail.ru

Oleg V. Korchagin

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS
31 (4), Leninsky Prospekt, Moscow, 119071, Russia
oleg-kor83@mail.ru

Sergey V. Vostrikov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russia
vosser@mail.ru

Abstract

The research, part of an international collaboration between BRICS countries, was conducted by scientists from S.P. Korolev Samara National Research University, the A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (Russia), Beijing University of Chemical Technology, China, and the International Advanced Research Center for Powder Metallurgy and New Materials (India).

This article presents the key results of the Russian team's research on the development of catalysts with minimal platinum content, as well as non-platinum catalysts for alkaline fuel cells (AFCs) operating in the oxygen reduction reaction (ORR) and hydrogen oxidation reaction (HOR). Carbon materials were used as supports, and the

influence of the nature of the carbon supports, dopants, and modifiers (platinum, molybdenum, silver, palladium, iron, nickel, cobalt, etc.) on the catalytic performance of the resulting materials in ORR and HOR was studied.

Testing the synthesized catalysts in an electrochemical cell showed that the catalyst based on mesoporous carbon modified with 7% palladium (SMK-3_Pd) is comparable in performance to a commercial platinum catalyst containing 40% Pt and exhibits high corrosion resistance.

Keywords: alkaline fuel cells, oxygen reduction catalyst, hydrogen oxidation catalyst, carbon nanotubes, mesoporous carbon.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project 19–53–80033 BRICS_t).

Images and tables

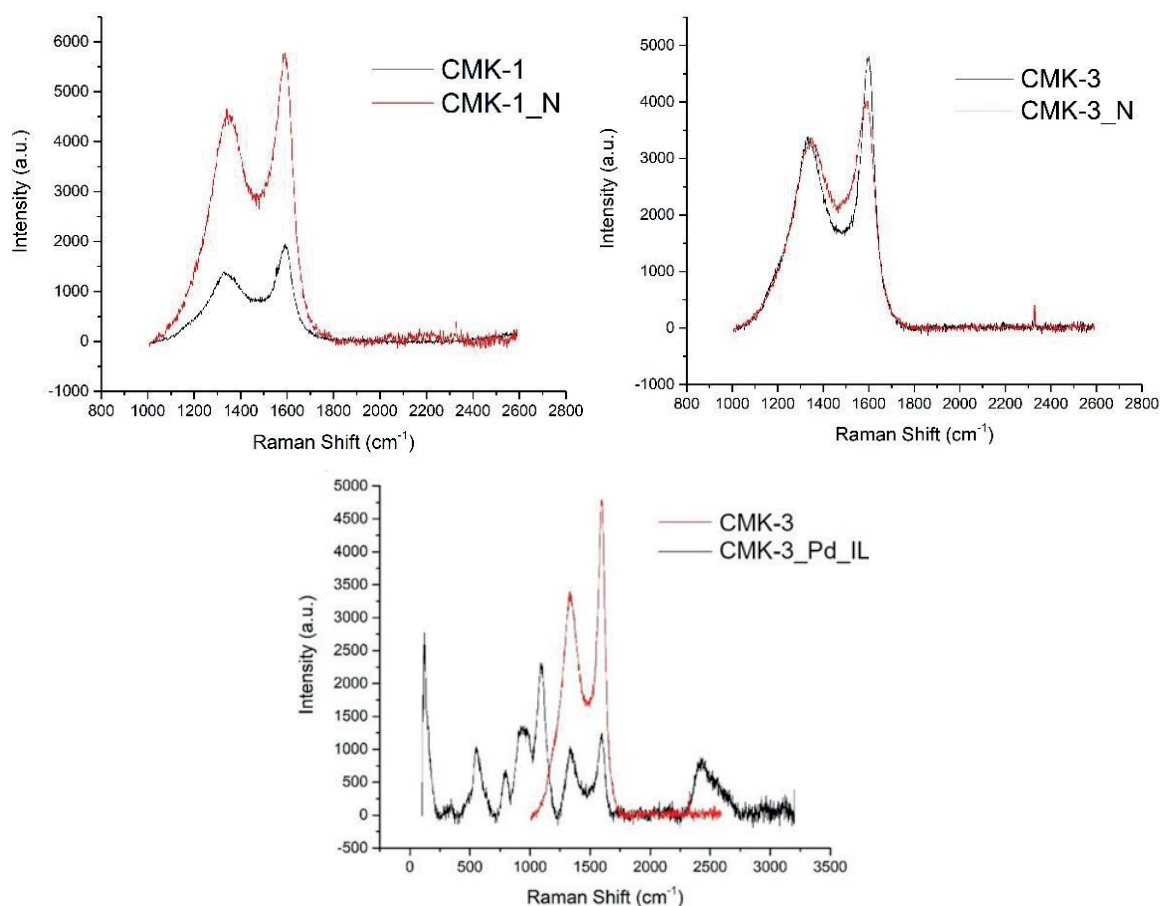


Fig. 1. Raman spectra of synthesized carbon materials.

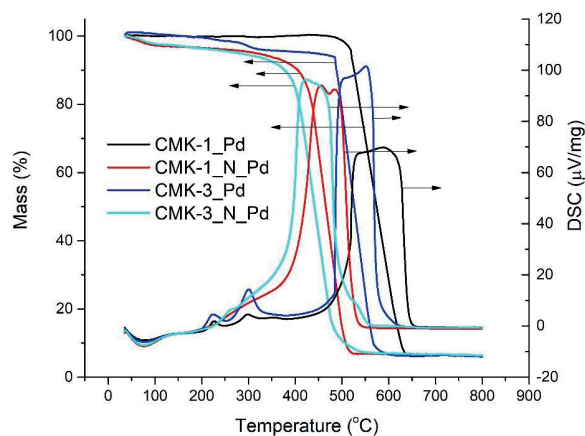


Fig. 2. Combined differential thermal analysis and thermogravimetric analysis curves of Pd-containing catalysts.

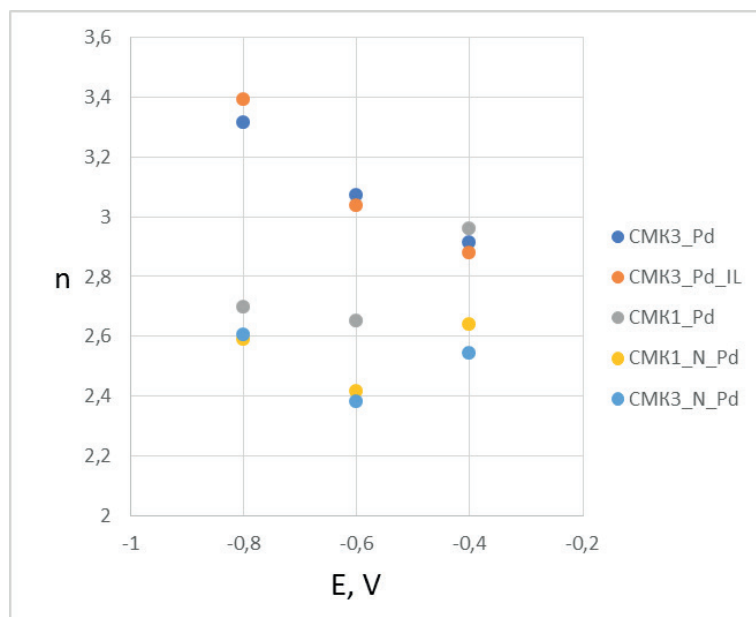


Fig. 3. Calculated number of electrons transferred in the reaction versus potential.

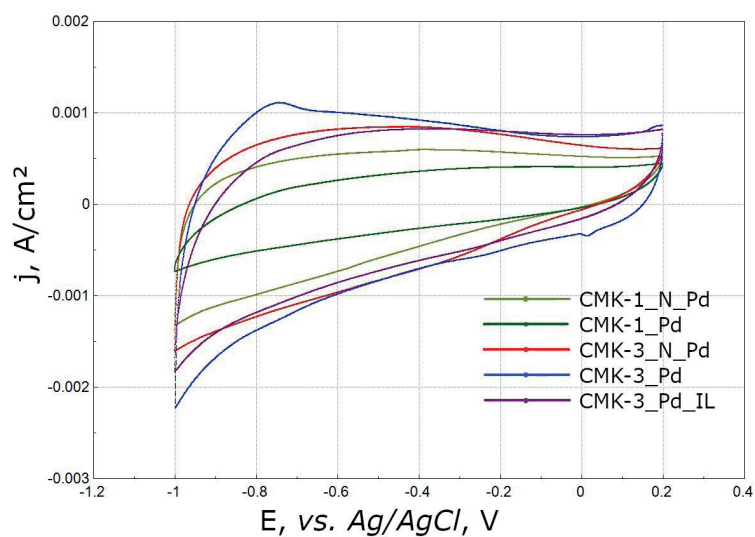


Fig. 4. Cyclic voltammogram (CV) on an electrode with various catalysts in a deaerated 0.1 M KOH solution: potential scan rate of 50 mV*s⁻¹.

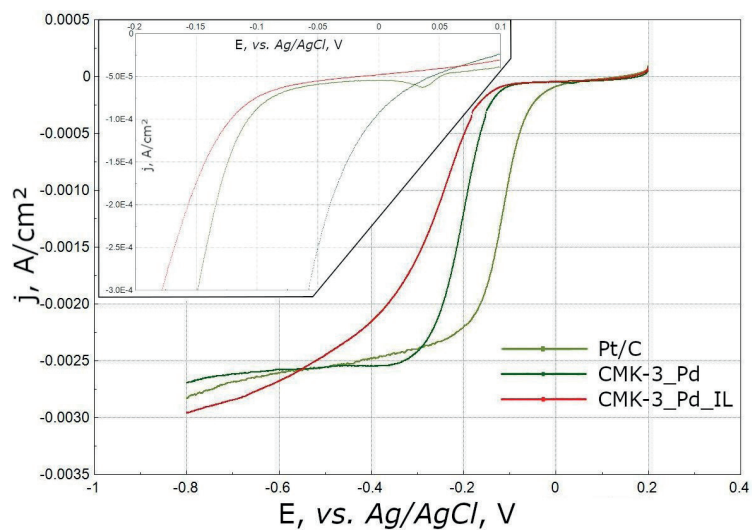


Fig. 5. Voltammograms of the most active catalysts based on CMK and a commercial platinum catalyst: potential scan rate of 5 mV s⁻¹, electrode rotation speed of 1000 rpm, catalyst loading of 80 µg*cm⁻².

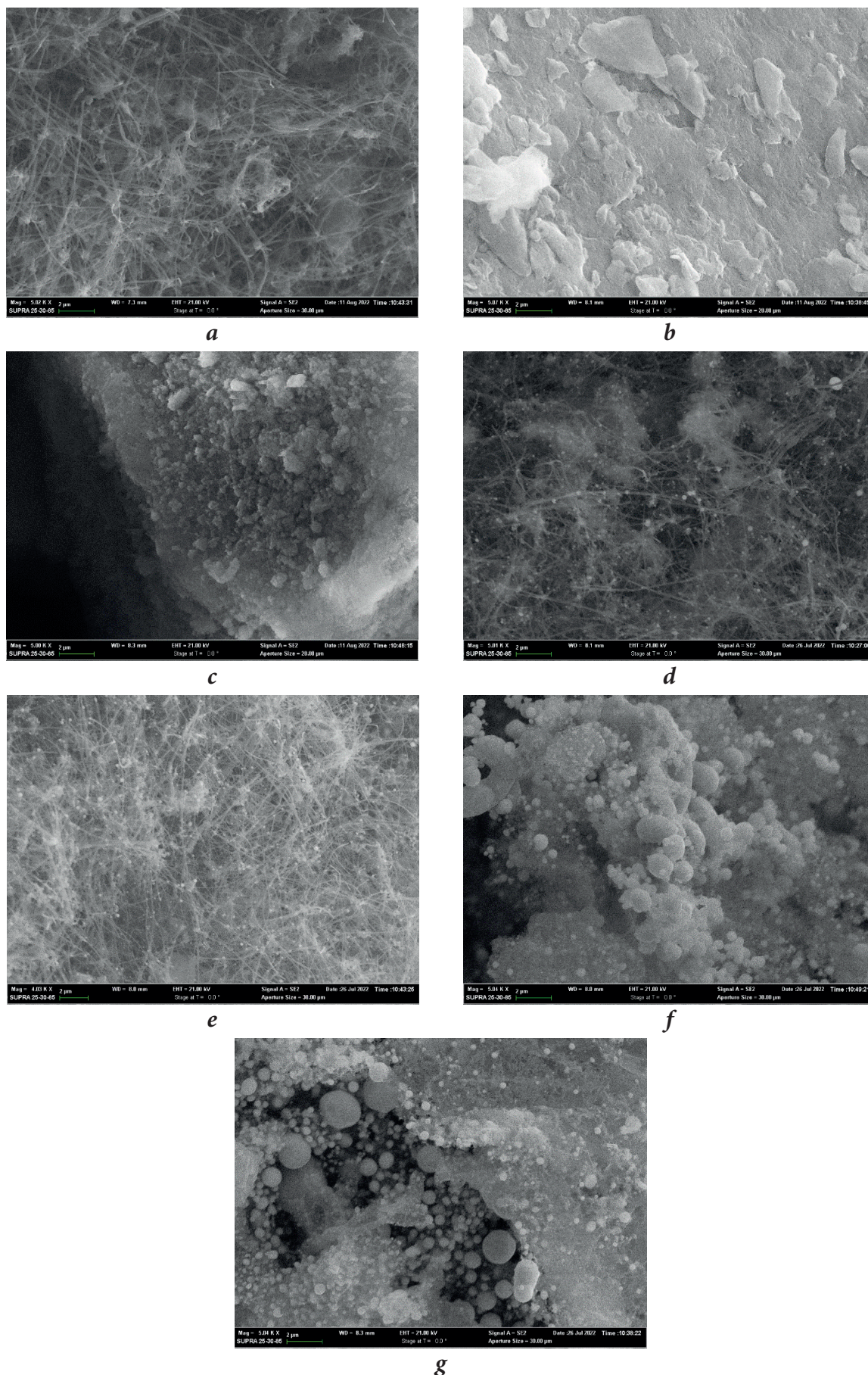


Fig. 6. SEM images: a – MWCNT (magnification 5000x); b – GO; c – UDD; g – MWCNT_CoPc_Pd (magnification 5000x); d – MWCNT_CuPc_Pd (magnification 4000x); e – UDD_CoPc_Pd (magnification 5000x); g – GO_CoPc_Pd (magnification 5000x).

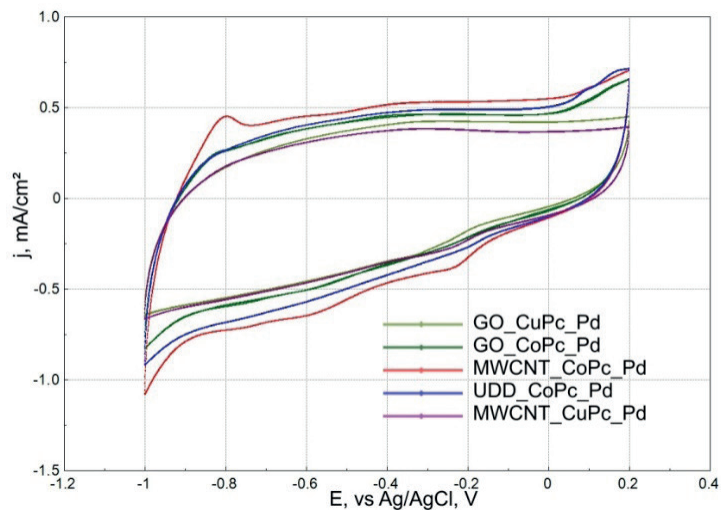
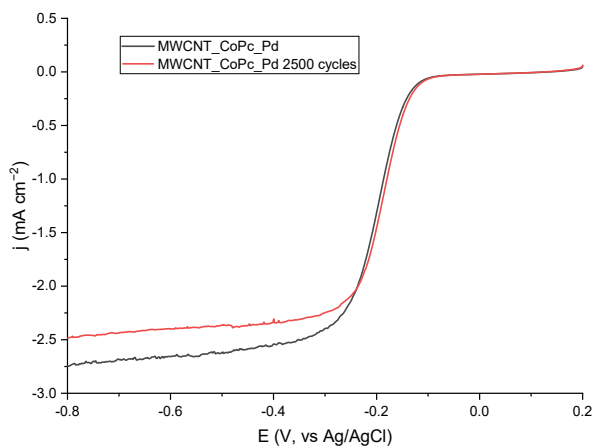
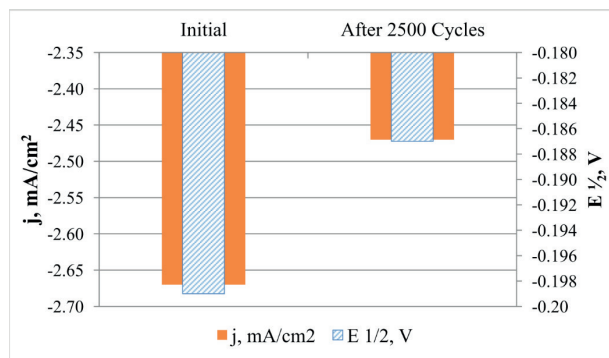


Fig. 7. Cyclic voltammogram (CV) at the electrode with different catalysts in a deaerated 0.1 M KOH solution: potential scan rate $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

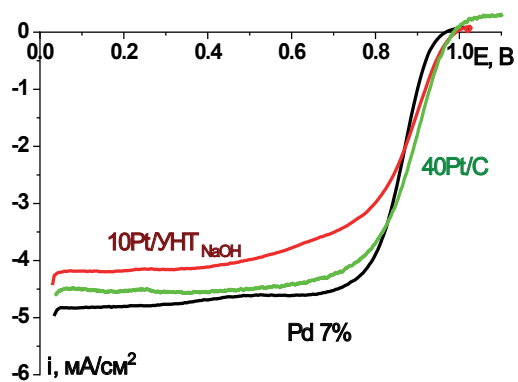


a

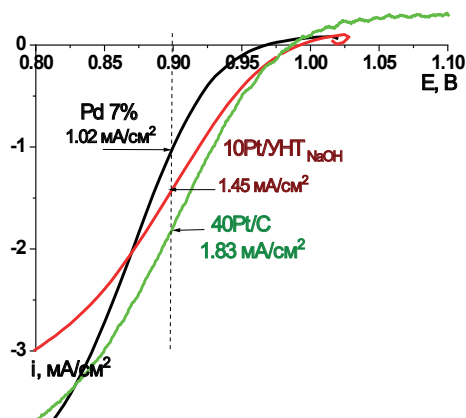


b

Fig. 8. Corrosion resistance test of the MWCNT_CoPc_Pd catalyst: a – CV before and after 2500 cycles; b – comparative diagram of the diffusion current density (-0.80 V) before and after 2500 cycles.



a



b

Fig. 9. Comparison of polarization curves in the ORR on a commercial platinum catalyst containing 40% Pt and our synthesized catalysts 10Pt/CNT and SMK-3_Pd; (a) in a wide potential range and (b) in the kinetic region.

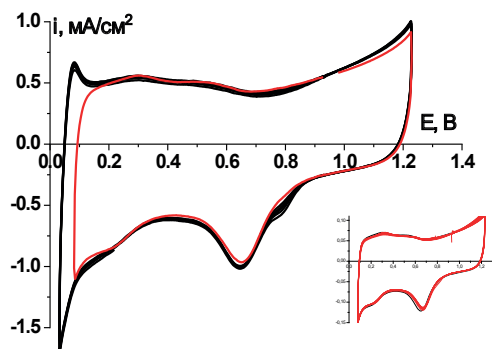


Fig. 10. CVs obtained before and after measuring polarization curves in the ORR on the SMK-3_Pd catalyst.

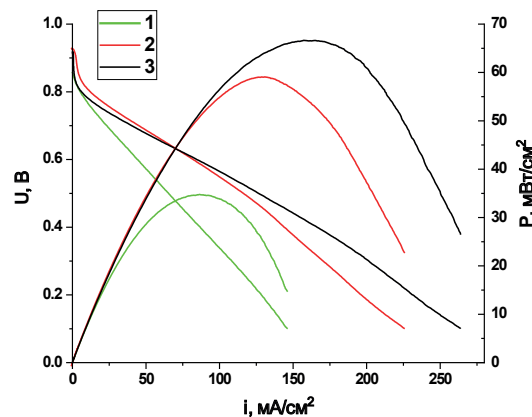


Fig. 11. Current-voltage curves and the dependence of the power density on the current density for the MEA AFC with cathodes based on the 7% Pd/CMK-3 catalyst: 1 – 0.4 mgPd/cm² (cathode compression ratio 20%); 2 – 0.4 mgPd/cm² (cathode compression ratio <10%); 3 – 0.07 mgPd/cm² (cathode compression ratio <10%). PtMo/CNT (0.4 mgPt/cm²) was used as the anode catalyst in all cases. Temperature: 40°C, RH = 100%, HDS = 39 BB, I/C = 1/1.

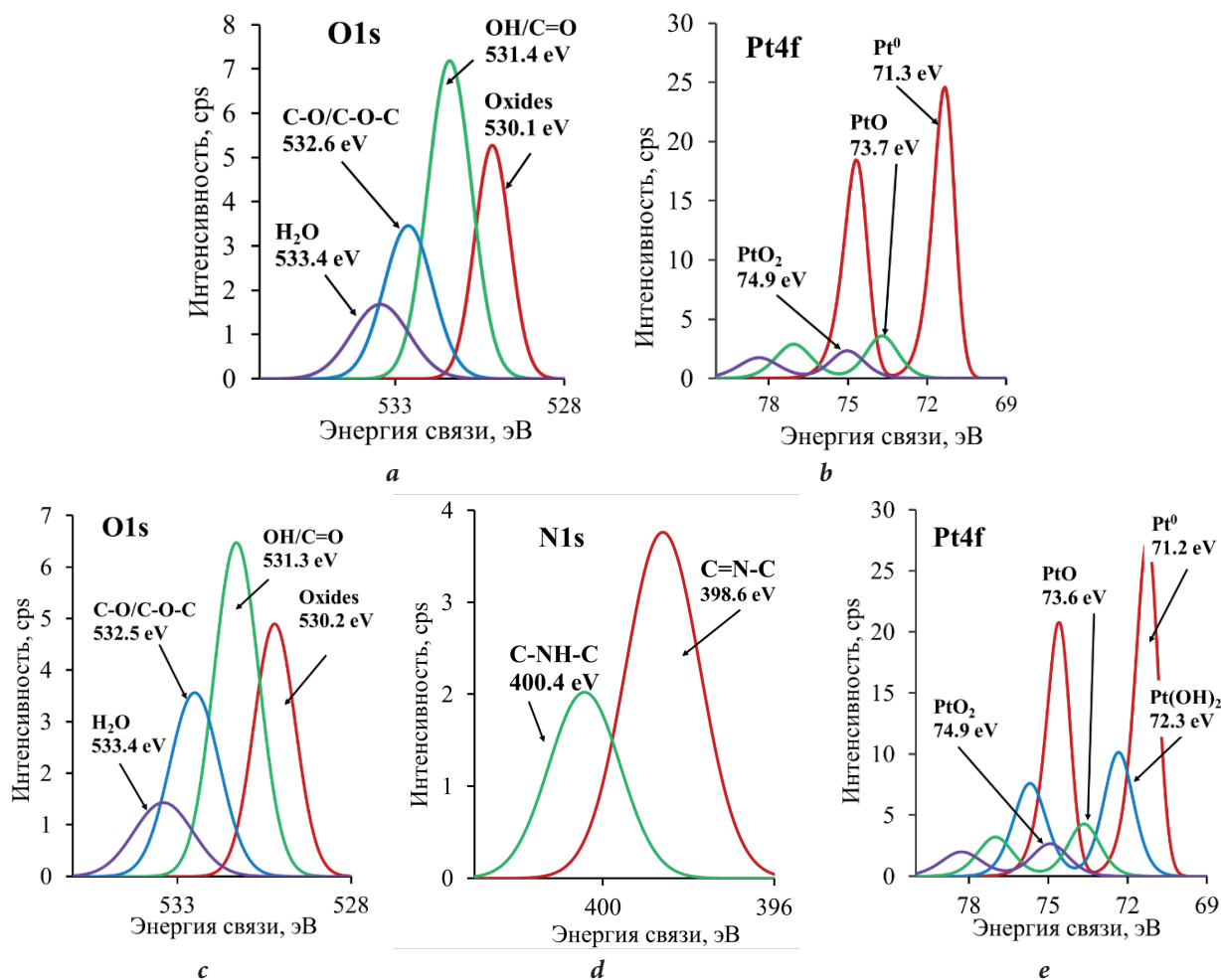


Fig. 12. XPS spectra of O1s (a) and Pt4f (b) on Pt/CNTNaOH and O1s (c), N1s (d), and Pt4f (e) on 20Pt/CNTNaOH+N.

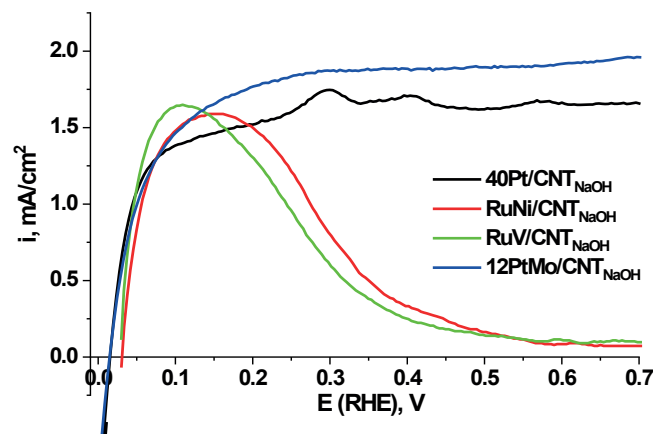


Fig. 13. Polarization curves of hydrogen oxidation in 0.1 M KOH. 0.005 V/s; 1500 rpm; $m_{cat.} = 0.15\text{ mg/cm}^2$

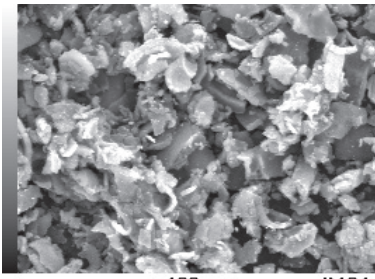
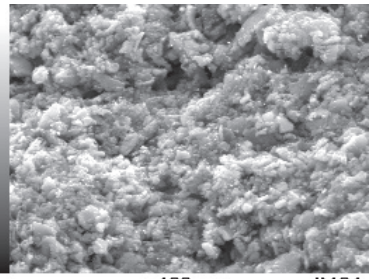
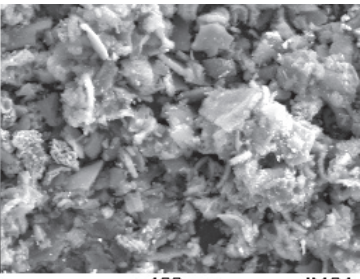
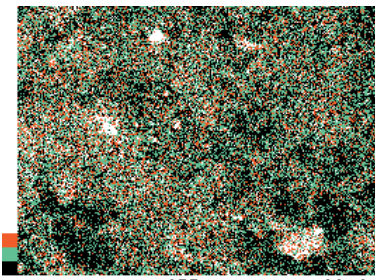
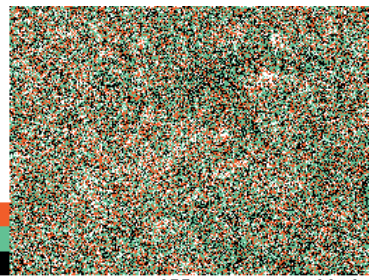
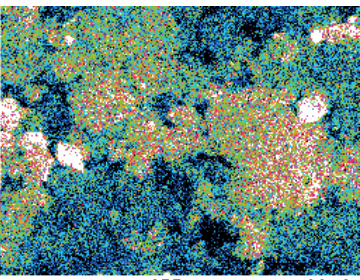
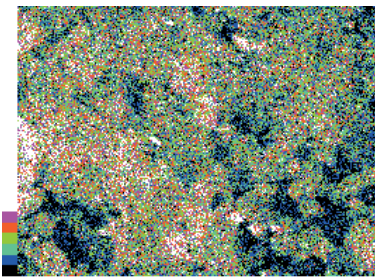
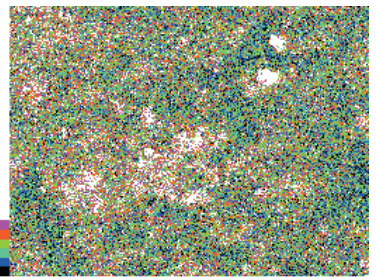
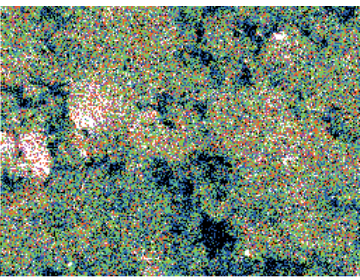
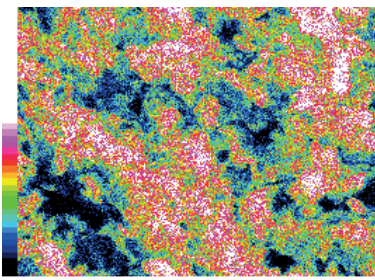
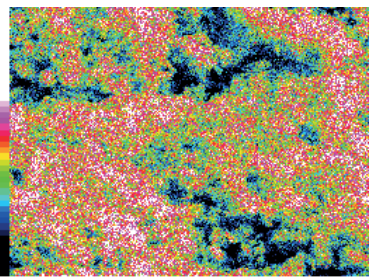
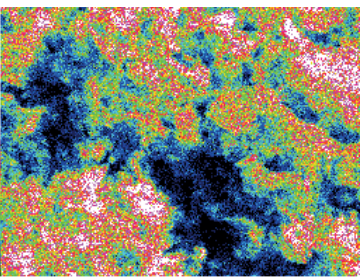
Kam-p	PtMo/YHTNaOH 1:0.5 в молях	PtMo/YHTNaOH 1:1 в молях	PtMo/YHTNaOH 1:2 в молях
EDX			
Mo			
Pt			
C			

Fig. 14. SEM image and elemental composition of the synthesized catalysts.

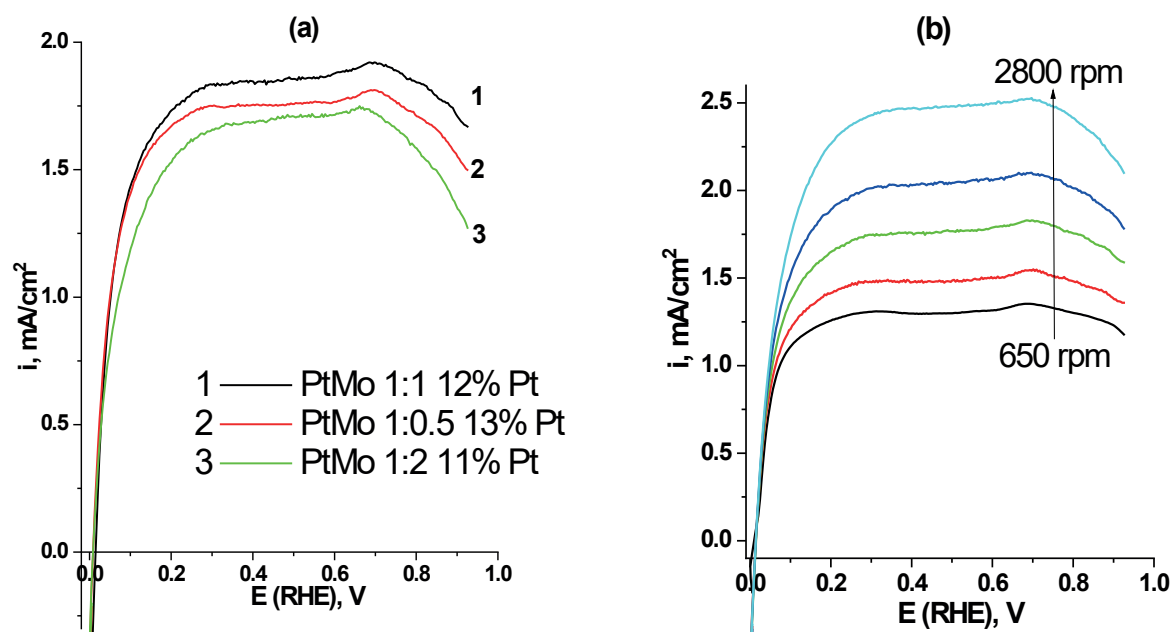


Fig. 15. a) Polarization curves of hydrogen oxidation on PtMo/CNTNaOH catalysts with different metal ratios in 0.1 M KOH. 0.005 V/s; 1500 rpm; $m_{cat.} = 0.15$ mg/cm². b) Polarization curves of hydrogen oxidation on PtMo/CNTNaOH catalyst with 12% platinum content at different electrode rotation speeds in 0.1 M KOH. 0.005 V/s; $m_{cat.} = 0.15$ mg/cm²

Table 1. Textural Characteristics of Synthesized Carbon Materials and Catalysts

Sample	Specific Surface Area S_{BET} , m ² /g	Pore volume, V_p , cm ³ /g		Pore diameter D_p , nm
		general	micropores	
CMK-1	1245	0.78	0.40	3.4
CMK-3	1333	1.04	0.04	3.8
CMK-1_N	375	0.21	0.17	3.4
CMK-3_N	398	0.22	0.19	3.4
CMK-1_Pd	848	0.63	0.23	3.4
CMK-3_Pd	839	0.77	0.05	3.8
CMK-1_N_Pd	277	0.19	0.12	3.4
CMK-3_N_Pd	332	0.21	0.15	3.4
CMK-3_Pd_IL	575	0.53	0	4.1

Table 2. Kinetic parameters of the ORR on the catalyst in KOH solution (O_2 -saturated, 1000 rpm).

Catalyst	j_{dif} (-0.8 V), mA/cm ²	$E_{1/2}$, V	E_{onset} , V
CMK-3_Pd	2.70	-0.20	-0.07
CMK-3_Pd_IL	2.96	-0.23	-0.08
CMK-1_Pd	1.86	-0.25	-0.12
CMK-1_N_Pd	2.12	-0.27	-0.11
CMK-3_N_Pd	2.28	-0.29	-0.11
CMK-3	1.20	-0.38	-0.23

Table 3. Kinetic and thermodynamic parameters of ORR on the studied catalysts in KOH solution (O_2 -saturated, 1500 rpm).

Catalyst	j_{dif} (-0.75 V), mA/cm ²	$E_{1/2}$, V	E_{onset} , V	j_{kine} (-0.05 V), mA/cm ²
Pt/C	3.41	-0.128	-0.053	0.2160
GO_CuPc_Pd	1.84	-0.321	-0.163	0.0168
GO_CoPc_Pd	2.64	-0.229	-0.116	0.0245
MWCNT_CoPc_Pd	3.33	-0.190	-0.109	0.0302
MWCNT_CuPc_Pd	2.20	-0.261	-0.139	0.0235

Catalyst	j_{dif} (-0.75 V), mA/cm ²	$E_{1/2}$, V	E_{onset} , V	j_{kine} (-0.05 V), mA/cm ²
UDD_CoPc_Pd	3.04	-0.204	-0.127	0.0265
GO	—*	—*	—*	—*
MWCNT	1.52	-0.361	-0.247	0.0133
MWCNT_CuPc	2.76	-0.343	-0.165	0.0267
MWCNT_CoPc	3.45	-0.215	-0.116	0.0278
UDD	1.33	-0.370	-0.227	0.0049

* Data are not given due to low catalyst activity and low parameter stringency.

Table 4. Surface composition and porous structure of carriers and catalysts with 20 wt. % Pt

Material	Element/At. %	V_{pore} , cm ³ /g	D_{pore} , nm
YHT _{NaOH}	O/2.18	1.21	21.5
YHT _{NaOH+N}	O/10.08 N/1.15	0.86	14.25
20 Pt/YHT _{NaOH}	O/2.8 Pt ⁰ /1.21 PtO / 0.78 PtO ₂ / 0.18	1.18	21.3
20 Pt/YHT _{NaOH+N}	O/2.97 N/1.58 Pt ⁰ / 1.6 Pt(OH) ₂ / 0.74 PtO / 0.33 PtO ₂ / 0.24	0.73	14.3

Table 5. Surface characteristics (S , m²/g, measured in octane//water) and surface charge in the form of ($1/2Q$, C/g, determined by CEA) and electrochemical parameters of the carriers

Material	S , m ² /g octane//water	$1/2Q$, C/g original	$E_{1/2}$, V	n	% HO ₂ ⁻	$1/2Q$, Кл/г после 1000 циклов
YHT _{NaOH}	333.5//49.2	21.5	0.64	1.7	81.2	20.8
YHT _{NaOH+N}	268.8//154.2	60	0.81	3.2	42	58.1

Table 6. The Pt/CNT surface value of catalysts before and after corrosion testing.

Catalyst	wt. % Pt	SPt on the electrode, cm ²	SPt, m ² /g	SPt, m ² /g after 500 cycles	SPt, m ² /g after 1000 cycles
Pt/YHT _{NaOH}	10	1.0	52.2	31.8	19.3
	20	2.3	58.7	36.4	22
	40	4.6	57.3	58.0	25.7
	60	5.4	45	32.1	23.4
Pt/YHT _{NaOH+N}	10	1.6	80	52.8	34.4
	20	3.3	81.9	51.6	36.8
	40	6.3	78.6	57.8	41.6
	60	7.0	58.5	40.2	33.9

References

1. W.R.W. Daud, R.E. Rosli, E.H. Majlan, S.A.A. Hamid, R. Mohamed, T. Husaini
Renew. Energy, 2017, **113**, 620–638.
DOI: 10.1016/j.renene.2017.06.027.
2. Y. Wang, D.F.R. Diaz, K.S. Chen, Z. Wang, X.C. Adroher
Mater. today, 2020, **32**, 178–203.
DOI: 10.1016/j.mattod.2019.06.005.
3. W.J. Zeng, L. Tong, J. Liu, H.W. Liang
J. Electroanal. Chem., 2022, **922**, 116728.
DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116728.
4. W.S. Jung, T. Kim, B.N. Popov
J. Electrochem. Soc., 2022, **169**(7), 074501.
DOI: 10.1149/1945-7111/ac7827.
5. P. Chandran, A. Ghosh, S. Ramaprabhu

- Sci. Rep.*, 2018, **8**(1), 3591. DOI: 10.1038/s41598-018-22001-9.
6. **M.R. Tarasevich, E.S. Davydova**
Russ. J. Electrochem., 2016, **52**, 193–219.
DOI: 10.1134/S1023193516030113.
 7. **W. Wang, Z. Wang, J. Wang, C.J. Zhong, C.J. Liu**
Adv. Sci., 2017, **4**(4), 1600486. DOI: 10.1002/advs.201600486.
 8. **T. Maiyalagan, T.O. Alaje, K. Scott**
J. Phys. Chem. C, 2012, **116**(3), 2630–2638.
DOI: DOI: 10.1021/jp210266n.
 9. **C. Ruiz-García, F. Heras, L. Calvo, N. Alonso-Morales, J.J. Rodríguez, M.A. Gilarranz**
Ind. Eng. Chem. Res., 2019, **58**(11), 4355–4363.
DOI: 10.1021/acs.iecr.8b06084.
 10. **X. Tan, J. Zhang, X. Wu, Y. Wang, M. Li, Z. Shi**
RSC Adv., 2018, **8**(59), 33688–33694.
DOI: 10.1039/C8RA07248E.
 11. **H. Zhu, S. Zhang, Y.X. Huang, L. Wu, S. Sun**
Nano let., 2013, **13**(6), 2947–2951. DOI: 10.1021/nl401325u.
 12. **C. Guo, Y. Li, Z. Li, Y. Liu, Y. Si, Z. Luo**
Nanoscale Res. Lett., 2020, **15**, 1–14.
DOI: 10.1186/s11671-020-3254-x.
 13. **Y.N. Zaitseva, S.A. Novikova, V.A. Parfenov, A.S. Vyatkin, I.I. Ryzhkov**
J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, **12**(3), 395–404.
DOI: 10.17516/1998-2836-0136.
 14. **V. Vij, S. Sultan, A.M. Harzandi, A. Meena, J.N. Tiwari, W.G. Lee, T. Yoon, K.S. Kim**
ACS Catal., 2017, **7**(10), 7196–7225.
DOI: 10.1021/acscatal.7b01800.
 15. **Y. Zhao, Y. Chu, X. Ju, J. Zhao, L. Kong, Y. Zhang**
Catalysts, 2018, **8**(2), 53. DOI: 10.3390/catal8020053.
 16. **R.B. Patil, A. Mantri, S.D. House, J.C. Yang, J.R. McKone**
ACS Appl. Energy Mater., 2019, **2**(4), 2524–2533.
DOI: 10.1021/acsaem.8b02087.
 17. **A. Laszczyńska, W. Tylus, I. Szczygieł**
Int. J. Hydrog. Energy, 2021, **46**(44), 22813–22831.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.103.
 18. **J. Sun, S. Li, Q. Zhang, J. Guan**
Sustain. Energy Fuels, 2020, **4**(9), 4531–4537.
DOI: 10.1039/D0SE00694G.
 19. **T. Lopes, A. Kucernak, D. Malko, E.A. Ticianelli**
ChemElectroChem, 2016, **3**(10), 1580–1590.
DOI: 10.1002/celec.201600354.
 20. **V.M. Truong, M.K. Yang, H. Yang**
Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol., 2019, **6**(4), 711–721.
DOI: 10.1007/s40684-019-00123-3.
 21. **B. Ruiz-Camacho, A. Medina-Ramírez, R. Fuentes-Ramírez, R. Navarro, C.M. Gómez, A. Pérez-Larios**
Int. J. Hydrog. Energy, 2022, **47**(70), 30147–30159.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.190.
 22. **Y. Liu, B. Zhao, Y. Zhang, H. Zhang, K. Zhan, J. Yang, J. Li**
RSC Adv., 2016, **6**(39), 32676–32684. DOI: 10.1039/C6RA00752J.
 23. **G. Wu, Y. Nie, D. Zhang, C. Zhang, J. Guo, D. Zhang, G. Qi, W. Jiao, Z. Yuan**
J. Chin. Chem. Soc., 2020, **67**(7), 1189–1194.
DOI: 10.1002/jccs.201900429.
 24. **R. Ning, J. Tian, A.M. Asiri, A.H. Qusti, A.O. Al-Youbi, X. Sun**
Langmuir, 2013, **29**(43), 13146–13151. DOI: 10.1021/la4031014.
 25. **T. Van Hung, R. Karunakaran, T.T. Tung, N.N. Dang, S.X. Nguyen, D. Losic**
J. Phys. D: Appl. Phys., 2020, **54**(8), 085303.
DOI: 10.1088/1361-6463/abc6d6.
 26. **A. Eftekhari, Z. Fan**
Mater. Chem. Front., 2017, **1**(6), 1001–1027.
DOI: 10.1039/C6QM00298F.
 27. **W. Xu, Z. Wu, S. Tao**
J. Mater. Chem. A, 2016, **4**(42), 16272–16287.
DOI: 10.1039/C6TA05304A.
 28. **B. Hasse, J. Gläsel, A.M. Kern, D.Y. Murzin, B.J.M. Etzold**
Catal. Today, 2015, **249**, 30–37.
DOI: 10.1016/j.cattod.2014.10.049.
 29. **Y. Wang, Y. Liu, X.Z. Li, F. Zeng, H. Liu**
Sep. Purif. Technol., 2013, **106**, 32–37.
DOI: 10.1016/j.seppur.2012.12.013.
 30. **Z. Zhao, M. Li, L. Zhang, L. Dai, Z. Xia**
Adv. Mater., 2015, **27**(43), 6834–6840.
DOI: 10.1002/adma.201503211.
 31. **Y. Kado, Y. Soneda, H. Hatori, M. Kodama**
J. Solid State Electrochem., 2019, **23**, 1061–1081.
DOI: 10.1007/s10008-019-04211-x.
 32. **D. Wu, Z. Lou, Y. Wang, T. Xu, Z. Shi, J. Xu, Y. Tian, X. Li**
Nanotechnology, 2017, **28**(43), 435503.
DOI: 10.1088/1361-6528/aa89b5.
 33. **S. Song, T. Qin, Q. Li, Y. Wang, Y. Tang, L. Zhang, X. Liu**
Inorg. Chem., 2021, **60**(10), 7498–7509.
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00824.
 34. **B. Han, S. Yu, Z. Wang, H. Zhu**
Int. J. Hydrogen Energy, 2020, **45**(54), 29645–29654.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.123.
 35. **E.A. Martynenko, S.V. Vostrikov, R.V. Shafigulin, K.Y. Vinogradov, E.O. Tokranova, A.V. Bulanova, H. Zhu**
J. Appl. Electrochem., 2023 **53**(4), 645–659.
DOI: 10.1007/s10800-022-01808-5.
 36. **A.V. Bulanova, R.V. Shafigulin, K.Y. Vinogradov, E.O. Tokranova, E.A. Martynenko, S.V. Vostrikov, V.V. Podlipnov**
Catalysts, 2022, **12**(9), 1013. DOI: 10.3390/catal12091013.
 37. **I.E. Vernigor, V.A. Bogdanovskaya, M.V. Radina, V.N. Andreev**
Russ. J. Electrochem., 2023, **59**(1), 12–23.
DOI: 10.1134/S1023193523010111.