

На правах рукописи

ГОЛОВИН Виктор Александрович

**РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С ПОВЫШЕННОЙ  
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

02.00.15 – «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Окунев Алексей Григорьевич  
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Вольфкович Юрий Миронович  
доктор химических наук, главный научный  
сотрудник Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки Института  
физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

Дроздов Владимир Анисимович  
кандидат химических наук, заведующий  
лабораторией Аналитических и физико-  
химических методов исследования  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Института проблем  
переработки углеводородов СО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт проблем  
химической физики РАН

Защита состоится "20" декабря 2017 г. в 14:00 часов на заседании  
диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук по адресу:  
630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН  
и на сайте <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"3" ноября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
д.х.н., профессор РАН

О.Н. Мартынов



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Современная энергетика базируется преимущественно на невозобновляемых источниках энергии. Одним из ключевых направлений устойчивого развития цивилизации является переход к альтернативной энергетике, к которой относится, в частности, водородная энергетика. Твердополимерные топливные элементы (ТПТЭ) являются одними из перспективных устройств, позволяющих трансформировать энергию химической реакции водорода и кислорода в электрическую.

Повышение устойчивости катодных катализаторов в ТПТЭ представляет серьезную проблему, которая не имеет на сегодняшний момент системного решения. Традиционные высокоповерхностные углеродные сажи, используемые в качестве носителей для катализаторов в топливных элементах, обладают низкой стабильностью в окислительных условиях, возникающих в ходе работы ТПТЭ.

Поэтому актуальной задачей является разработка новых углеродных носителей с повышенной стабильностью в окислительных условиях.

Ввиду недостаточного количества исследований стабильности углеродных носителей в окислительных условиях и лимитированного количества данных по фундаментальным закономерностям электроокисления углеродных материалов, особый интерес представляет проведение испытаний стабильности не только различных коммерческих углеродных носителей, но и модифицированного углерода.

Таким образом, диссертационная работа направлена на разработку углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода, исследование влияния характеристик углеродного материала как на стабильность самого носителя, так и на Pt/C катализатор на его основе.

Работа выполнена в Институте катализа СО РАН в рамках планов НИР, проектов РФФИ (16-33-00276-мол\_а, 13-03-01023-а), а также при поддержке субсидии Минобрнауки России ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», соглашение № 14.604.21.0159 (2017-2019 гг.)

**Целью диссертационной работы** является разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода.

**Направления исследований.** В рамках данной работы исследования проводили по двум основным направлениям: а) модификация поверхности коммерческих углеродных материалов пироуглеродом, азотсодержащим пироуглеродом, кислородом; синтез Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода на основе полученных носителей; характеристизация носителей и катализаторов комплексом физико-химических методов; б) электрохимические исследования носителей и катализаторов.

**Методы исследований.** Стабильность образцов углеродных носителей и катализаторов на их основе определяли в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием платиновой фольги в качестве противоэлектрода и обратимого водородного электрода в качестве электрода сравнения. На рабочий электрод подавали потенциал треугольной формы от 1.0 до 1.5 В со скоростью развертки потенциала 0.5 В/с (протокол «старт-стоп»). Через каждые несколько тысяч циклов протокола снимали циклическую вольтамперограмму (ЦВА).

**Достоверность и обоснованность результатов проведенных исследований.** Результаты диссертационной работы, ее научные положения и выводы являются достоверными и обоснованными. Достоверность представленных результатов основывается на высоком методическом уровне проведения работы, согласованности экспериментальных данных с данными

других исследователей. Основные результаты работы опубликованы в рецензируемых журналах и представлялись на российских и международных конференциях.

**На защиту выносятся:**

- экспериментальные данные об электрохимической стабильности по протоколу «старт-стоп» для образцов углеродных носителей Сибунит 1562, KetjenBlack DJ-600, Black Pearls 2000; углерод-углерод, углерод-азот композитных материалов на их основе; образцов активированных носителей Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-600.
- Данные по стабильности и активности катализаторов 40%Pt/C, 50%Pt/C на основе исходных углеродных носителей Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-600, а также на основе активированного Сибунита 1562 и модифицированной пироуглеродом и азотсодержащим пироуглеродом сажи KetjenBlack DJ-600.

**Научная новизна** работы состоит в том, что

- Впервые на основе саж KetjenBlack DJ-600 и Black Pearls 2000 получены композитные углеродные материалы, модифицированные пироуглеродом и азотсодержащим пироуглеродом, изучены закономерности формирования пористой структуры носителей в ходе синтеза;
- Впервые целенаправленно изучено влияние таких характеристик углеродного носителя, как удельная поверхность, объем пор, удельная поверхность микропор, химия поверхности на его электрохимическую стабильность;
- Развита и успешно апробирована простая методика определения стабильности углеродных носителей методом ЦВА.

**Практическая полезность.** Модификация поверхности углеродного материала пиролитическим углеродом и азотсодержащим пиролитическим углеродом может быть использована для повышения стабильности катодных

Pt/C катализаторов для ТПТЭ при сохранении высоких значений их активности в реакции электровосстановления кислорода.

**Апробация работы.** Основные результаты представлены на Российских и Международных конференциях, среди которых III Международная научная школа-конференция «Катализ: от науки к промышленности» (Томск, 2014), 20th World Hydrogen Energy Conference (Южная Корея, 2014), Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2015), 12th European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" (Казань, 2015), XIIIth International Conference «Prospects Of Fundamental Sciences Development» (Томск, 2016), 21st World Hydrogen Energy Conference (Сарагоса, Испания, 2016), The 2nd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment (Тяньцзинь, Китай, 2016), Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Сузdalь, 2017).

Работа также была представлена на Ежегодном Конкурсе Научно-исследовательских работ Института катализа СО РАН в 2017 году.

**Публикации.** Материалы диссертации представлены в 13 публикациях, среди которых 5 статей в рецензируемых журналах и 8 тезисов конференций.

**Личное участие автора.** Личный вклад автора в настоящую диссертационную работу состоял в конструировании экспериментальных установок и отработке методик модификации углеродных носителей, непосредственного синтеза модифицированных углеродных носителей, а также Pt/C катализаторов на их основе, исследовании стабильности и активности носителей в макете топливного элемента, исследовании дисперсности Pt/C катализаторов методов импульсной адсорбции монооксида углерода, обработке и анализе полученных экспериментальных данных.

Исследование образцов комплексом физико-химических методов было проведено специалистами отдела физико-химических методов исследования Института катализа СО РАН. Часть экспериментов проведена в сотрудничестве с Е.Н. Грибовым, Н.В. Мальцевой при непосредственном участии автора.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка цитированной литературы, включающего 181 наименование. Работа изложена на 139 страницах, содержит 62 рисунка и 21 таблицу.

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **Введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели работы и дано краткое описание структуры диссертации.

В **Главе 1** (Литературный обзор) диссертационной работы выполнен обзор литературы на тему электрохимической стабильности углеродных материалов (УМ) и катализаторов на их основе, а также методик синтеза УМ. Определены основные направления модификации носителей, которые позволяют повысить стабильность как самих УМ, так и катализаторов на их основе. Рассмотрены основные методики определения электрохимической стабильности носителей и катализаторов. Описаны основные механизмы деградации УМ, предложенные в литературе.

В **Главе 2** (Экспериментальная часть) описаны материалы и методики, которые использовали для приготовления углеродных носителей, Pt/C катализаторов на их основе, а также протоколы определения стабильности носителей и катализаторов.

Модификацию коммерческих УМ Сибунит 1562 (Сиб), KetjenBlack DJ-600 (KB) и Black Pearls 2000 (BP) проводили в вертикальном U-образном кварцевом реакторе путем пропускания через слой УМ газа-модификатора

при определенной температуре. Нагревание и охлаждение проводили в атмосфере чистого аргона.

В качестве источника пироуглерода использовали газовую смесь 5% и 15% этилен/аргон (образцы ЕКВ-Х). Синтез проводили при 650–780 °С со скоростью подачи газовой смеси 0.7 см<sup>3</sup>/с в течение 50-120 мин.

Модификацию носителей нанесением пироуглерода из метана проводили при 900 °С в потоке метана с объемной скоростью 1 см<sup>3</sup>/с в течение 5-65 мин. Образцы, полученные из сажи KetjenBlack DJ-600 и Black Pearls 2000, соответственно, обозначены как CH4KB-X и CH4BP-X.

Активацию воздухом проводили при температурах 500 и 600 °С и объемных скоростях подачи воздуха 2 и 1 см<sup>3</sup>/с для образцов Сибунит 1562 и KetjenBlack DJ-600, соответственно. Образцы, полученные из Сибунита 1562 и KetjenBlack DJ-600, соответственно, обозначены как СибХ и KB600-X.

Модификацию коммерческой сажи KetjenBlack DJ-600 азотом проводили путем пропускания через навеску сажи аргона, насыщенного при комнатной температуре парами ацетонитрила (образцы CH3CN№Х) или пиридина (образцы GV-Py-X). Температура пиролиза составляла 780-890 °С и 815-890 °С для ацетонитрила и пиридина, соответственно. Скорость потока во всех случаях была 0.4 см<sup>3</sup>/с.

Электрохимические исследования образцов углеродных носителей и Pt/C катализаторов на их основе проводили в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке с использованием стеклоуглеродного стержня в качестве рабочего электрода, обратимого водородного электрода в качестве электрода сравнения. Противоэлектродом являлась платиновая фольга.

Исследование стабильности углеродных носителей и Pt/C катализаторов проводили по протоколу «старт-стоп»: на рабочий электрод подавали потенциал треугольной формы в диапазоне от 1.0 до 1.5 В отн. обратимого

водородного электрода (ОВЭ) со скоростью развертки потенциала 0.5 В/с. После каждого 4000 циклов снимали ЦВА.

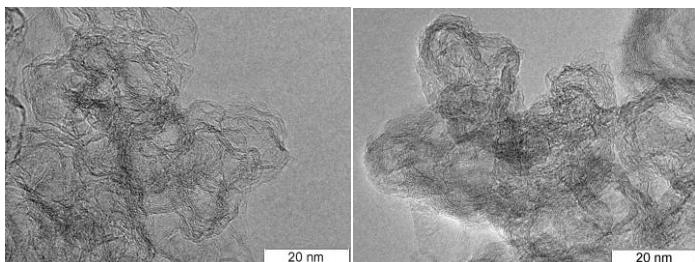
В **третьей главе** представлены результаты по синтезу и исследованию физико-химических свойств носителей и катализаторов на их основе.

В ходе работы были приготовлены несколько серий образцов углеродных материалов, поверхность которых модифицирована пиролитическим углеродом, азотсодержащим пиролитическим углеродом и кислородом. Показано, что при модификации коммерческих саж Ketjen Black DJ-600 и Black Pearls 2000 с помощью метана и этилена происходит линейное изменение прироста массы. Увеличение продолжительности и/или температуры модификации, а также концентрации углеродсодержащего газа приводит к росту степени зауглероженности. Удельная поверхность модифицированных образцов может снижаться до 10 раз, в то время как объем пор снижается до 3 раз. Происходит накопление графитированных  $sp^2$ -гибридных участков на поверхности носителей, а доля  $sp^3$ -гибридного углерода снижается ниже порога обнаружения.

Схожая картина наблюдается при модификации азотсодержащим пироуглеродом. В диапазоне температур 780 – 890 °С и при времени обработки до 120 мин наблюдали линейную зависимость содержания азота в модифицированных носителях от времени обработки и при увеличении объема пропущенного газа-модификатора (насыщенного парами ацетонитрила или пиридина аргона). Методами низкотемпературной адсорбции азота (по снижению объема пор во всем диапазоне размеров пор) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что пироуглерод отлагается на поверхность носителей равномерно (Рис. 1), что приводит к более быстрому исчезновению микропор по сравнению с более крупными порами.

Основными формами азота в модифицированных УМ по данным РФЭС являются графитированный, нитрилинный, пиррольный и пиридиновый азот.

В случае активации носителей методом газофазного окисления кислородом воздуха значения объема пор и удельной поверхности проходят через максимум, возрастаю с 3.0 до 4.4  $\text{см}^3/\text{г}$  и с ~1200 до 1600  $\text{м}^2/\text{г}$ , соответственно. В то же время доля кислородсодержащих групп на поверхности увеличивается с 1.5 до 6.7 % на этапе активации, после чего растет значительно медленнее и достигает 10 % для почти выгоревшего образца. На этапе деградации образца произведение удельной поверхности на долю поверхностного кислорода остается примерно постоянным и равным около 100  $\text{м}^2/\text{г}$ .



**Рис. 1.** Результаты ПЭМ для исходной Ketjen Black DJ-600 (слева) и образца KB65 (справа).

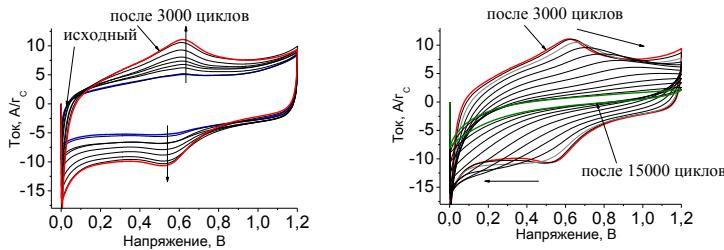
На основе наиболее перспективных для электрокатализа носителей получены катализаторы 40% Pt/C и 50% Pt/C электровосстановления кислорода. Все катализаторы имеют высокую дисперсность (около 30 % всех атомов платины в указанных катализаторах являются поверхностными).

В **четвертой главе** описаны результаты исследования электрохимической стабильности носителей и катализаторов на их основе.

При электрохимическом окислении образцов носителей на ЦВА было выделено две характерные области. На первом этапе (Рис. 2, слева), после начала циклирования потенциала у образцов углеродных носителей наблюдается рост тока пиков хинон-гидрохинонных (ХГХ) переходов около

0.6 В для анодного и около 0.55 В для катодного сканов. Рост тока связывают с развитием поверхности углеродного материала в ходе окисления и покрытием поверхности кислородными функциональными группами.

Вторая область (Рис. 2, справа) для чистых УМ описана впервые. При дальнейшем циклировании потенциалы пиков ХГХ переходов сдвигаются в более положительную область для анодных сканов и менее положительную область для катодных сканов и постепенно исчезают.



**Рис. 2.** Эволюция кривой ЦВА для сажи KetjenBlack DJ-600 в ходе циклирования потенциала по протоколу «старт-стоп».

Для объяснения подобного поведения ЦВА кривых нами впервые было предложено использовать эффективное сопротивление слоя носителя:

$$R_{eff} = \frac{\Delta E - 0.028}{i_{an} - i_{cat}} \quad (1)$$

где  $i_{an}$  и  $i_{cat}$  – значения анодного и катодного токов при потенциалах  $E_{an}$  и  $E_{cat}$  на ЦВА,  $\Delta E$  – разность измеряемых потенциалов  $E_{an}$  и  $E_{cat}$ .

С другой стороны, показано, что значение  $R_{eff}$  можно записать как

$$R_{eff} = \frac{R_1}{n} + \frac{R_2}{m} \quad (2)$$

где  $R_1$  – единичное контактное сопротивление между гранулами носителя;  $R_2$  – сопротивление единичной ХГХ группы на поверхности носителя;  $n$  – общее количество контактов между глобулами УМ между собой и/или поверхностью стеклоуглерода;  $m$  – общее количество ХГХ групп на поверхности УМ (Рис.3).

В соответствии с представленной моделью окисления углеродных материалов показано, что на первом этапе циклирования потенциала происходит преимущественное окисление поверхности углеродного носителя, что выражается в росте числа ХГХ групп ( $m$ ), причем число контактов между глобулами сохраняется постоянным. Рост  $m$  вызывает уменьшение эффективного сопротивления слоя. На следующем этапе, когда число ХГХ групп достигает предела, и сопротивление слоя достигает минимума, начинается более глубокая деструкция образца, сопровождающаяся уменьшением числа контактов между гранулами носителя ( $n$ ), что вызывает резкое увеличение значения сопротивления слоя. Таким образом, отслеживая момент начала роста значения эффективного сопротивления слоя, можно судить о стабильности образца – чем позже начинается это увеличение, тем стабильнее образец.

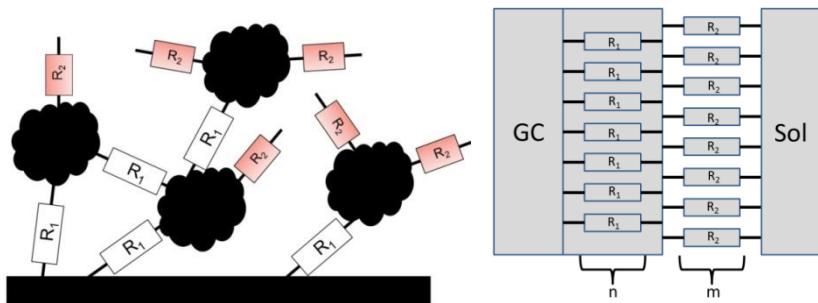
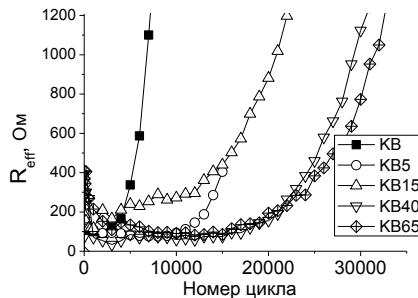


Рис. 3. Схематическое представление слоя носителя (слева) и эквивалентная электрическая схема. GC – стеклоуглеродный стержень, Sol – раствор электролита.

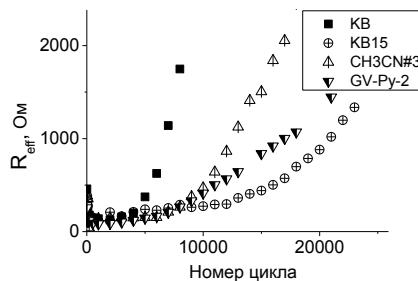
Показано, что с увеличением времени модификации саж ВР и КВ нанесенным из метана пироуглеродом номер цикла, соответствующий возрастанию сопротивления слоя носителя, увеличивается (Рис. 4).

Таким образом, модификация сажи пироуглеродом повышает стабильность УМ, причем, чем большее количество пироуглерода осаждают на поверхность носителя, тем большую стабильность проявляет УМ. Модификация сажи KB пироуглеродом из этилена также повышает стабильность УМ, однако, не так сильно, как в случае с метаном. Путем окисления образца УМ, модифицированного  $^{14}\text{C}$  углеродом с последующим анализом методом ускорительной масс-спектрометрии показано, что повышение стойкости УМ обусловлено за счет покрытия поверхности УМ слоем более стабильного пироуглерода.

Показано, модификация азотсодержащим пироуглеродом также повышает стабильность исходного носителя. По возрастанию стабильности



**Рис. 4.** Зависимость эффективного сопротивления УН на основе сажи KB, модифицированных пироуглеродом, от номера цикла по протоколу «старт-стоп».



**Рис. 5.** Зависимость эффективного сопротивления УМ от номера цикла по протоколу «старт-стоп». KB – исходная сажа KetjenBlack DJ-600; CH3CN#2 - KB, модифицированного азотом с использованием ацетонитрила; GV-Py-2 - KB, модифицированного азотом с использованием пиридина; KB15 - KB, модифицированная пироуглеродом из метана.

можно построить следующий ряд УМ: исходная сажа < сажа, модифицированная азотсодержащим пироуглеродом < сажа, модифицированная чистым пироуглеродом из метана (рис. 5). Все модифицированные образцы углеродных носителей имеют схожую пористую структуру и отличаются лишь содержанием азота на поверхности (Таблица 1).

**Таблица 1.** Текстурные данные и результаты элементного анализа образцов УМ.

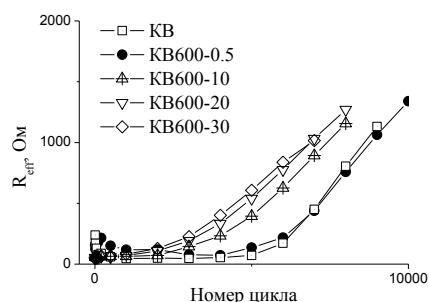
Носитель	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Содержание азота, %
KB	1420	1.1	0
CH3CN#2	550	0.5	3.4
GV-Py-2	630	0.5	2.5
KB15	620	0.6	0

Обнаружено, что при увеличении времени активации сажи KB количество поверхностного кислорода монотонно возрастает. В связи с этим, стабильность УМ с увеличением времени активации уменьшается (Рис. 6).

На основе УМ, указанных в Таблице 1, получены катализаторы 40%Pt/C. С увеличением времени окисления по протоколу «старт-стоп»

электрохимически активная

поверхность платины (ЭХАП) монотонно уменьшается для всех образцов катализаторов (Рис. 7). При этом ЭХАП катализатора 40%Pt/KB уменьшается наиболее быстро. Следующий ряд по возрастанию стабильности



**Рис. 6.** Зависимость эффективного сопротивления активированных УМ от номера цикла по протоколу «старт-стоп».

катализаторов:  $40\% \text{Pt/GV-Py-2} > 40\% \text{Pt/KB15} > 40\% \text{Pt/KB}$ , наблюдается в течение всего эксперимента.

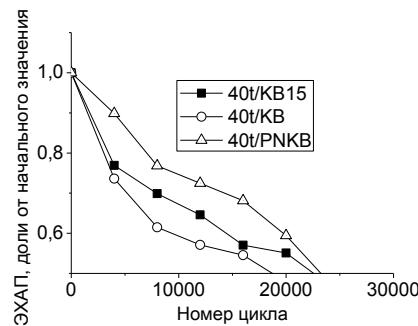
Поскольку активность катализаторов преимущественно определяется активным компонентом (в данном случае – дисперсностью платиновых наночастиц), значения удельных поверхностных и массовых активностей (ПА и МА, соответственно) полученных катализаторов между собой отличаются несущественно,

однако значительно превосходят таковые показатели для коммерческого образца сравнения  $20\% \text{Pt/Vulcan}$  (Таблица 2).

**Таблица 2.** Удельные массовые и поверхностные активности при потенциалах 0.85 и 0.90 В катализаторов  $40\% \text{Pt/C}$ .

Катализатор	МА при 0.85 В, $\text{A}/\Gamma_{\text{Pt}}$	МА при 0.90 В, $\text{A}/\Gamma_{\text{Pt}}$	ПА при 0.85 В, $\text{мкA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$	ПА при 0.90 В, $\text{мкA}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$
$40\% \text{Pt/GV-Py-2}$	469	97	993	207
$40\% \text{Pt/KB15}$	451	112	955	237
$40\% \text{Pt/KB}$	510	100	961	188
$20\% \text{Pt/Vulcan}$	295	70	415	99

На примере катализаторов  $50\% \text{Pt/C}$  на основе исходного и активированного носителей Сибунит 1562 показано, что модификация поверхности углеродного носителя кислородом не только снижает стабильность УМ, но и платинового катализатора на основе такого УМ.



**Рис. 7.** Зависимость ЭХАП катализаторов  $40\% \text{Pt/C}$  от номера цикла по протоколу «старт-стоп».

## ВЫВОДЫ

1. Проведена модификация коммерческих саж Ketjen Black DJ-600 и Black Pearls 2000 с помощью метана и этилена при повышенной температуре. Увеличение продолжительности и/или температуры модификации, а также концентрации углеродсодержащего газа приводит к росту степени зауглероженности, одновременному повышению доли  $sp^2$ - и снижению доли  $sp^3$ -гибридного углерода ниже порога обнаружения. Удельная поверхность модифицированных образцов может снижаться до 10 раз, в то время как объем пор снижается до 3 раз. Пироуглерод отлагается на поверхности равномерно, что приводит к более быстрому исчезновению микропор по сравнению с более крупными порами.
2. При модификации углеродных носителей азотсодержащими прекурсорами (пиридин, ацетонитрил) наряду с зауглероживанием имеет место рост содержания азота. В диапазоне температур 780 – 890 °С и при времени обработки до 120 мин наблюдали линейную зависимость содержания азота в модифицированных носителях от времени обработки. Основные формы азота в модифицированных носителях: графитированный азот, нитрилиный, пиррольный, пиридиновый.
3. При окислительной модификации сажи KetjenBlack DJ-600 и углеродного материала Сибунит 1562 образцы теряли массу с постоянной скоростью. При этом удельная поверхность возрастает с ~1200 до 1600  $m^2/g$ , а объем пор с 3.0 до 4.4  $cm^3/g$  в начальный период обработки (этап активации), после чего обе величины монотонно снижаются (этап деградации). Доля кислородсодержащих групп на поверхности возрастает с 1.5 до 6.7 % на этапе активации, после чего растет значительно медленнее и достигает 10 % для почти выгоревшего образца. На этапе деградации образца произведение удельной поверхности на долю поверхностного кислорода остается примерно постоянным и равным около 100  $m^2/g$ .

4. На основе наиболее перспективных для электрокатализа носителей получены катализаторы 40% Pt/C и 50% Pt/C электровосстановления кислорода. Все катализаторы имеют высокую дисперсность (около 30 % всех атомов платины в указанных катализаторах являются поверхностными). Удельная активность полученных катализаторов 40% Pt/C на основе модифицированных носителей превышает активность образца сравнения 20%Pt/Vulcan на 40% (100 и 70 A/G<sub>Pt</sub>, соответственно).

5. Для количественного описания электрохимического окисления углеродных носителей и катализаторов впервые применен метод, позволяющий оценить эффективное сопротивление образца исходя из анализа хинон-гидрохинного окислительно-восстановительного перехода при использовании метода циклической вольтамперометрии. Показано, что модификация чистым и азотсодержащим пироуглеродом повышает стабильность как носителей, так и Pt/C катализаторов на их основе, в то время как окислительная активация снижает стабильность и носителей, и катализаторов.

**Работы соискателя по теме диссертации:**

1. Грибов, Е.Н. Деградация катализаторов Pt/C в условиях старт-стоп циклирования [Текст] / Е.Н. Грибов, А.Н. Кузнецов, В.А. Головин, И.Н. Воропаев, А.В Романенко, А.Г. Окунев. // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – С. 780.
2. Головин, В.А. Разработка углеродных носителей с повышенной коррозионной стойкостью для Pt/C катализаторов электровосстановления кислорода. [Текст] / Е.Н. Грибов, П.А. Симонов, А.Г. Окунев, И.Н. Воропаев, А.Н. Кузнецов, А.В. Романенко. // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56, № 4. – С. 515–520
3. Gribov E.N., Kuznetsov A.N., Voropaev, I.N., Golovin V.A., Simonov P.A.; Romanenko A.V., Okunev A.G. Analysis of the Corrosion Kinetic of Pt/C

Catalysts Prepared on Different Carbon Supports Under the "Start-Stop" Cycling // Electrocatalysis. – 2016. - V. 7. - P. 159-173.

4. Gribov E.N., Maltseva N.V., Golovin V.A., Okunev A.G. A simple method for estimating the electrochemical stability of the carbon materials // International journal of hydrogen energy – 2016. – V. 41. – P. 18207-18213.

5. Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. New nitrogen-containing carbon supports with improved corrosion resistance for proton exchange membrane fuel cells // International journal of hydrogen energy – 2017. V. 42. – P. 11159-11165.

6. Golovin V.A., Gribov E.N. , Simonov P.A. , Voropaev I.N. , Kuznetsov A.N. , Okunev A.G. , Romanenko A.V. Development of enhanced corrosion resistant carbon supports for Pt/C catalysts for the oxygen electroreduction reaction // III International Scientific School-Conference for Young Scientists «Catalysis: from Science to Industry» – Tomsk, October 26-30, 2014. – C.79.

7. Golovin V.A., Gribov E.N., Okunev A.G., Simonov P.A., Voropaev I.N., Kuznetsov A.N. Development of enhanced corrosion resistant carbon supports for Pt/C catalysts for the oxygen electroreduction reaction. // 20th World Hydrogen Energy Conference - S. Korea, June 15-20, 2014. - V. 1. - P. 683-688.

8. Головин В.А., Мальцева Н.В., Грибов Е.Н., Окунев А.Г. Новые углеродные носители с повышенной коррозионной стойкостью для твердополимерных топливных элементов. Третья всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». // Черноголовка, 29 июня-3 июля 2015. С. 110-111.

9. Golovin V.A., Gribov E.N., Maltseva N.V., Simonov P.A., Okunev A.G. New Carbon Supports for Pt/C Oxygen Electroreduction Reaction Catalysts. 12th European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" – EuropaCat-XII // Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015. - P. 1228-1229.

10. Golovin V.A., Maltseva N.V., Kalinkin P.N. New approach to investigation of electrochemistry stability of carbon supports: 14c accelerator mass spectrometry // XIIIth International Conference «Prospects Of Fundamental Sciences Development» - April 26-29, 2016 Tomsk, Russia
11. Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. New carbon supports with improved electrochemical resistance for proton exchange membrane fuel cells. // 21st World Hydrogen Energy Conference. - Zaragoza, Spain, June 13-16, 2016. - P. 789-790.
12. Golovin V.A., Maltseva N.V., Kalinkin P.N., Gribov E.N., Okunev A.G. New approach to investigation of electrochemistry stability of carbon supports: 14C accelerator mass spectrometry. // The 2nd International Symposium on Catalytic Science and Technology in Sustainable Energy and Environment. - Tianjin China, October 11-14, 2016, - P. 222.
13. Golovin V.A., Maltseva N.V., Gribov E.N., Okunev A.G. Stability of carbon materials: approaches to improvement and corrosion mechanism studies. // Четвертая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Сузdalь, 25-29 июня 2017. - С. 74 – 76.

**ГОЛОВИН Виктор Александрович**

**РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ С ПОВЫШЕННОЙ  
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ РТ/С КАТАЛИЗАТОРОВ  
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 19.10.2017. Заказ № 63. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5