

*На правах рукописи*



**ЗАСЫШКИНА АДЕЛИНА АЛЕКСЕЕВНА**

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ  
СТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ  
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ**

Специальность 1.3.17. – Химическая физика, горение и взрыв, физика  
экстремальных состояний вещества

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»).

**Научный****руководитель:****Григорьев Сергей Александрович**

доктор технических наук, доцент, заместитель начальника Отдела электрохимических и водородных технологий Управления по нераспространению и физической защите Курчатовского комплекса реабилитации и нераспространения Федерального государственного бюджетного учреждения «НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва.

**Официальные****оппоненты:****Кривенко Александр Георгиевич**

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией лазерной электрохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук», г. Черноголовка.

**Смирнова Нина Владимировна**

доктор химических наук, профессор кафедры «Химические технологии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск.

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Объединенный институт высоких температур Российской академии наук», г. Москва.

Защита диссертации состоится 19 мая 2026 г., начало в 15 часов 00 мин., на заседании диссертационного совета 02.1.003.03 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте [www.nrcki.ru](http://www.nrcki.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2026 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 02.1.003.03

кандидат физико-математических наук

Т.Е. Григорьев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В связи с ростом мирового энергопотребления и преимущественным использованием органического топлива, на фоне требований по снижению загрязняющих выбросов и сохранению экологического баланса, в настоящее время активно ведётся разработка и внедрение эффективных и экологичных источников энергии. Благодаря новым идеям, материалам и технологиям, активно развивается электрохимическая энергетика, в том числе направление водородных топливных элементов с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Однако значительными проблемами, замедляющими рост коммерческой доступности данных устройств, остаются недостаточная активность, стабильность и долговечность применяемых электрокатализаторов, а также высокое содержание в них металлов платиновой группы. Данные факторы приводят к росту себестоимости топливного элемента (ТЭ), в том числе за счет малого срока его эксплуатации по сравнению с традиционными аналогами, например, двигателем внутреннего сгорания.

Одним из направлений повышения эффективности и долговечности электрокатализаторов является применение углеродных материалов с заданными свойствами в качестве носителей каталитических частиц [1]. Носитель электрокатализатора выступает в качестве одного из основных компонентов ПОМТЭ, во многом определяющим характеристики и ресурс его работы, поэтому требует оптимизации как состава и структуры, так и методик его изготовления и подготовки на различных стадиях [2].

Главным недостатком наиболее распространенного углеродного носителя, технического углерода, является его быстрое окисление в условиях работы ТЭ [3]. Коррозия углеродного носителя приводит к потере его связанности с каталитическими частицами и последующей дезактивации электрокатализатора, из-за чего возникает необходимость большей загрузки активного металла на электродах. При этом деградиационные процессы являются автокаталитическими, а значит, чем больше загрузка и удельная поверхность каталитических частиц платины, тем быстрее происходят процессы их дезактивации, а именно отделение, растворение, агломерация и переконденсация, снижающие ресурс работы устройства [4–6].

Применение структурированных углеродных наноматериалов в качестве носителей электрокатализаторов могут улучшить работу ТЭ. Их высоко развитая поверхность и наличие функциональных групп обеспечивают увеличение дисперсности и эффективности использования платиновых частиц, что приводит к увеличению активности электрокатализаторов [7, 8]. Повышение энергии углеродных связей в структуре носителя и более сильные электронные взаимодействия между носителем и активным металлом приводят к росту коррозионной устойчивости и стабильности электрокатализатора [9]. В то же время использование модификатора в составе электрокатализатора делает возможным усиление взаимодействия между каталитическими частицами металла и носителем, что приводит к снижению влияния деградиационных процессов [10]. Повышение активности и долговечности Pt-электрокатализаторов вместе с ростом электропроводности углеродных материалов

позволяет снизить количество платины в электродах, при этом повысив ожидаемый ресурс работы устройства [11].

Актуальность работы заключается в создании и изучении электродов и электрокаталитических материалов на основе структурированных углеродных носителей, углеродных нанотрубок (УНТ) и восстановленных оксидов графенов (ВОГ), в том числе модифицированных, с улучшенными каталитическими характеристиками и повышенной стабильностью, что позволит перейти к методам разработки электрокатализаторов катода ПОМТЭ на основе установленных физико-химических принципов.

### **Степень разработанности темы исследования**

Изучение структурированных графеноподобных материалов, применяемых в качестве носителей электрокатализаторов с улучшенными свойствами для катода ПОМТЭ составляет передовое направление исследований в данной области. Однако используемые на данный момент методы создания каталитических слоев (КС) на основе структурированных носителей предполагают нанесение Pt на графеноподобных носителях на газодиффузионный слой (ГДС), либо их добавление к микропористому слою (МПС), что не удовлетворяет в полной мере требованиям высокого сцепления компонентов КС. Вместе с тем представленные в современной литературе методы модификации углеродных носителей компонентами, ингибирующими деградационные процессы, являются достаточно сложными и многостадийными, а полученные электрокаталитические материалы в основном применялись в метанольных ТЭ или в качестве газочувствительных материалов в газовых сенсорах.

### **Цели и задачи**

**Целью настоящей работы** является разработка новых электрокаталитических материалов для катода ПОМТЭ на основе структурированных углеродных носителей, в том числе модифицированных, и исследование фундаментальных закономерностей между их составом, структурой, электрохимической эффективностью и долговечностью.

Для достижения целей были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать и оптимизировать методику синтеза массива УНТ (мУНТ) непосредственно на ГДС для достижения предпочтительной структуры электрода, определить структурные и электрохимические характеристики полученного электрода.
2. Разработать математическую модель расчёта параметров катодного каталитического слоя (ККС) с учётом структурных, каталитических и транспортных процессов, а также определить производительность ПОМТЭ при использовании ККС на основе УНТ в качестве носителя.
3. Исследовать влияние модифицирования носителя электрокатализатора в виде ВОГ частицами  $\text{SnO}_2$  на повышение производительности и долговечности Pt-электрокатализаторов, предложить возможные механизмы повышения характеристик электрокатализаторов.

### **Научная новизна**

1. Впервые разработана оригинальная методика изготовления Pt-электрода на основе мУНТ с контролируемой структурой активных центров Ni-катализатора их роста.

Установлено, что заданная толщина массива, а также дисперсное распределение частиц платины по верхнему слою мУНТ обеспечивают формирование каталитически активной поверхности с оптимальными структурно-морфологическими характеристиками.

2. Впервые установлена взаимосвязь между условиями магнетронного распыления (МР) Ni-катализатора роста мУНТ непосредственно на ГДС, структурными параметрами полученных Ni-наночастиц и характеристиками выращенного мУНТ. Выявлено влияние параметров осаждения Ni на морфологию и дефектность мУНТ, которые определяют каталитические свойства поверхности КС.

3. Разработана полуэмпирическая модель оценки и прогнозирования влияния геометрических и структурно-морфологических параметров носителя на основе УНТ на характеристики ККС, включая электрохимически активную поверхность (ЭАП), а также производительность ПОМТЭ.

4. Впервые синтезирован Pt-электрокатализатор на основе ВОГ состава Pt/SnO<sub>2</sub>/ВОГ, имеющий гетерокластеры Pt-SnO<sub>2</sub>, которые обеспечивают усиленное взаимодействие металл-носитель и способствуют повышению электрокаталитической эффективности и деградационной устойчивости электрокатализатора за счёт изменения электронно-структурного состояния активных центров платины.

#### **Теоретическая и практическая значимость**

Разработанные электрокаталитические материалы на основе структурированных углеродных носителей обладают улучшенным строением активной поверхности, что повышает их ЭАП и устойчивость к деградации. Методика послойного выращивания мУНТ на ГДС позволяет контролировать морфологию и распределение каталитически активных частиц, что открывает возможности для дальнейших исследований структуры и механизмов электрокаталитических процессов. Созданный электрод нового типа с МПС обладает электропроводностью, повышенной на 10 % и устойчивостью к деградации, увеличенной в два раза, достигнутыми благодаря регулированию структуры электрода. Предложенная полуэмпирическая модель описывает влияние геометрических и структурных параметров углеродного носителя, УНТ, на физико-химические процессы в ККС, позволяя прогнозировать эффективность электродов на основе фундаментальных закономерностей. Полученные в работе электрод нового типа с МПС в виде послойно выращенных мУНТ и электрокатализатор состава Pt/SnO<sub>2</sub>/x-ВОГ характеризуются улучшенными свойствами и могут успешно применяться в качестве материалов катода ПОМТЭ, а также для изучения механизмов катализа и оптимизации физических и химических свойств электродов в различных условиях работы ПОМТЭ, что обеспечивает переход от эмпирических подходов к физико-химически обоснованным методам проектирования электродов.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Методика формирования электрода нового типа на основе мУНТ, выращенных непосредственно на ГДС. Взаимосвязь между условиями МР Ni-катализатора и морфологическими характеристиками синтезированных УНТ, определяющими каталитические свойства электрода.

2. Состав, структура и свойства электрода на основе мУНТ, демонстрирующие улучшенную электропроводность и повышенную электрокаталитическую стабильность за счёт формирования оптимальной морфологии и распределения Pt-каталитических частиц.

3. Влияние геометрических параметров носителя на основе УНТ и загрузки платины на физико-химические параметры ККС и производительность ПОМТЭ с соответствующими электродами в своем составе, определенное путем математического моделирования.

4. Влияние модифицирования структурированного носителя, ВОГ, частицами SnO<sub>2</sub> на морфологию и свойства Pt-электрокатализатора, а также обоснование роста эффективности и долговечности электрокатализатора за счёт формирования гетерокластеров Pt-SnO<sub>2</sub> и усиленного взаимодействия металл-носитель в его структуре.

#### **Личный вклад автора работы**

В основу диссертационной работы легли исследования, проведенные автором в 2021–2024 годах. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач, планировании и выполнении физико-химических и электрохимических экспериментальных исследований по изучению свойств носителей и электрокатализаторов для ПОМТЭ. Личный вклад автора состоял также в выполнении численных и аналитических расчётов, обсуждении и анализе всех полученных результатов, а также подготовке публикаций.

**Достоверность результатов** проведенных исследований подтверждается использованием стандартизированных физико-химических методов и подходов к исследованию электрокатализаторов и их носителей, обеспечивается использованием комплекса современного оборудования, а также анализом и обработкой результатов с помощью математических и статических методов.

#### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались на: Седьмой и Десятой Всероссийских конференциях с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»; 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level»; II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РедМет-2022); IX Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии — ЛаПлаз 2023»; Втором Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»; XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов»; 11-ом Международном Фрумкинском симпозиуме по электрохимии.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе 5 публикаций в ведущих научных изданиях, включенных в перечень ВАК РФ и в базы данных Web of Science и Scopus.

**Объем и структура работы.** Диссертация включает введение, 5 глав, заключение, список сокращений и условных обозначений, а также список цитируемой литературы. Общий

объем составляет 155 страниц, включая 55 рисунков, 12 таблиц, и список литературы из 197 наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформирована ее цель и поставлены задачи для достижения цели, приведена информация о научной новизне, описана практическая значимость и достоверность полученных результатов, изложены основные положения, выносимые на защиту, а также приведена информация об основных публикациях по теме работы.

**В первой главе** представлен обзор литературы, включающий в себя 5 разделов. В первом разделе представлены состав, принцип работы ПОМТЭ, а также описаны методы синтеза применяемых Pt-электрокатализаторов. Во втором разделе показаны основные механизмы деградиционных процессов, происходящие в КС, включая коррозию углеродного носителя, которая в свою очередь является инициатором вторичных происходящих процессов: растворения, агломерации, отделения и перекоагуляции каталитических частиц. В третьем разделе представлен обзор современных исследований графена и графеноподобных структурированных материалов, применяемых в качестве носителей электрокатализаторов в ПОМТЭ [A1]. Описаны основные морфологические характеристики таких материалов как графены, оксиды графена, ВОГ, УНТ и углеродные нановолокна, массивы ориентированных УНТ и др. В четвертом разделе показаны способы модификации углеродных носителей в целях улучшения электропроводности и коррозионной устойчивости, включающие в себя функционализацию структурированных материалов, создание дефектов в графеновой структуре, а также допирование носителей Pt-электрокатализаторов ПОМТЭ оксидами неметаллов и переходных металлов. В заключительном разделе представлены выводы анализа обзора литературы и определены основные задачи.

**Во второй главе** изложены методики подготовки и синтеза используемых углеродных материалов, методики модифицирования структурированных носителей частицами  $\text{SnO}_2$ , методики синтеза никелевого катализатора роста УНТ и Pt-электрокатализаторов, методики изготовления электродов, также описана методика изготовления мембранно-электродных блоков (МЭБ). На ряду с этим представлен ряд используемых структурно-морфологических и электрохимических методов исследования электрокаталитических материалов.

**В третьей главе** представлены оптимизация условий синтеза массива УНТ путем подбора режима МР Ni-катализатора роста нанотрубок, а также изготовление и исследование электрода нового типа на основе мУНТ. В целях определения оптимальных условий распыления никелевого катализатора роста мУНТ были получены образцы Ni методом МР на ГДС, для которых введено обозначение Ni/ГДС. Напыление никеля на ГДС марки ELAT LT 1400 без микропористого слоя проводилось в режимах постоянного тока (DC), постоянного тока с подачей напряжения смещения на подложку (DCV) и в импульсном режиме (IM). Были получены образцы  $\text{Ni}_{\text{DC}}/\text{ELAT}$ ,  $\text{Ni}_{\text{DCV}}/\text{ELAT}$  и  $\text{Ni}_{\text{IM}}/\text{ELAT}$ , соответственно. Для всех полученных образцов с нанесенным покрытием никеля плотность нанесения была равной и составила  $\sim 0.15 \text{ мг/см}^2$ .

Процесс распыления никеля в режиме DC был крайне неравномерным и неконтролируемым, удовлетворительных условий для успешного нанесения никеля получено не было. В IM режиме получено никелевое покрытие с размером индивидуальных частиц от 1 до 5.5 нм, 70 % от общего числа частиц характеризовались диаметром 2.0–3.5 нм. Наночастицы образовали агломераты в форме дендритов с диаметром от 18 до 120 нм, причем наблюдалась значительная неравномерность в распределении агломератов по диаметрам.

Пленка Ni, полученная в режиме DCV, характеризовалась менее развитой поверхностью и плотной структурой. Средний размер частиц Ni составил ~ 3.0 нм (диаметр более 85 % частиц находился в диапазоне от 1.5 до 4.5 нм). Более половины от общего числа агломератов никеля составила фракция со средним диаметром агломератов около 50 нм. Также на изображении просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для Ni-катализатора наблюдались линии решетки металлических наночастиц (рисунок 1). Упорядоченное расположение атомов в кристаллической решётке в данном случае гарантирует возникновение однородных активных центров для роста УНТ. Режим DCV обеспечил плотное покрытие Ni-катализатора с низко развитой поверхностью и узким распределением агломератов по размерам и позволил, сформировав однородную плёнку никеля на поверхности ГДС, снизить пористость

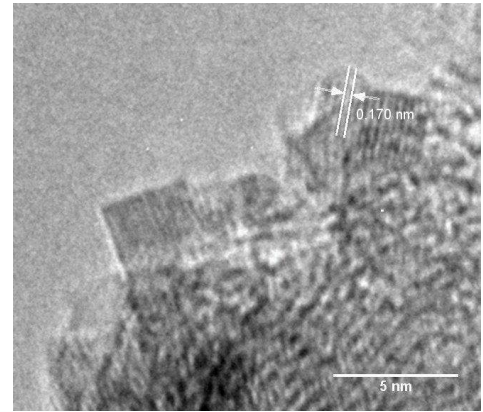


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение наночастиц Ni образца Ni<sub>DCV</sub>/ELAT (шкала 5 нм)

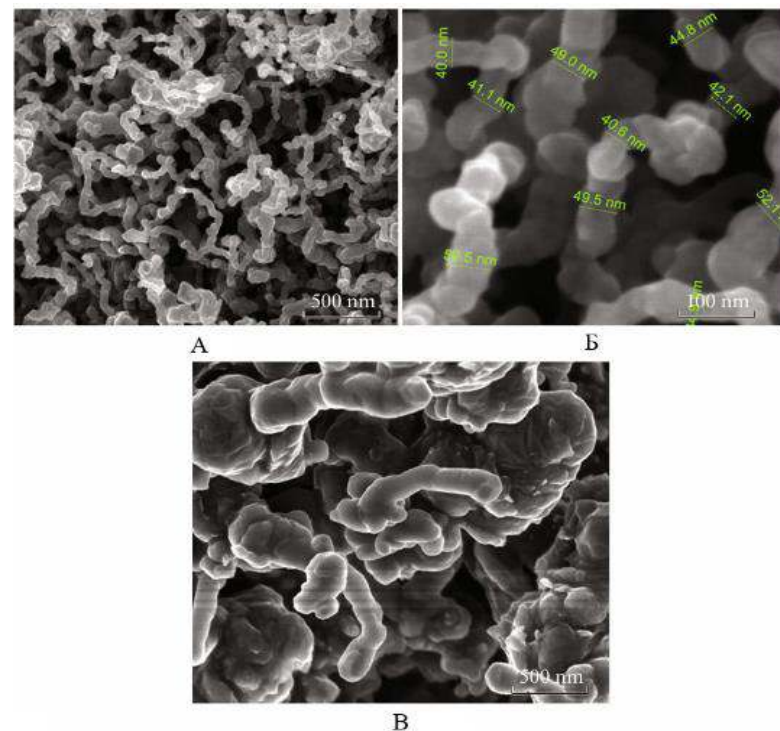


Рисунок 2 – СЭМ-изображения массива углеродных нанотрубок, выращенных на образцах Ni<sub>DCV</sub>/ELAT (А – шкала 500 нм, Б – шкала 100 нм), Ni<sub>IM</sub>/ELAT (В – шкала 500 нм)

углеродной ткани, предотвратив диффузию частиц Ni-катализатора в глубь ГДС.

Затем на образцах ГДС с нанесенным никелевым катализатором в режимах IM и DCV проводился синтез УНТ методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ).

Средний диаметр полученных нанотрубок составил 40–50 нм для образца Ni<sub>DCV</sub>/ELAT (рисунки 2-А, 2-Б). Для образца Ni<sub>IM</sub>/ELAT, осаждение Ni на который проводилось в импульсном режиме, роста трубок не наблюдалось (рисунок 2-В), на ткани сформировался слой аморфного углерода с

фрагментами толстостенных дефектных трубок толщиной более 150 нм. Это объясняется структурой никелевого катализатора, нанесенного на ГДС в импульсном режиме.

Для формирования мУНТ методом ХОГФ с предварительным осаждением Ni-катализатора методом МР был выбран режим DCV.

В целях определения взаимосвязи характеристик УНТ, синтезируемых на ГДС, и условий синтеза Ni-катализатора также были получены образцы массивов УНТ методом ХОГФ непосредственно на ГДС с Ni-катализатором, нанесенным при различной длительности МР. Время напыления составляло от 2 до 10 мин, плотность покрытия Ni – 0.05–0.20 мг/см<sup>2</sup> соответственно. Рост мУНТ останавливался, когда предварительно нанесенный Ni-катализатор полностью покрывался углеродом. Образцы были получены с УНТ в качестве МПС с диаметрами трубок 40, 50, 75 и 120 нм, которым были даны условные обозначения мУНТ 40, мУНТ 50, мУНТ 75 и мУНТ 120 соответственно.

В таблице 1 представлена зависимость характеристик полученных мУНТ от размеров агломератов частиц Ni-катализатора. Диаметр волокна ГДС, а также толщина слоя мУНТ были определены путем обработки соответствующих изображений сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Таблица 1 – Зависимость характеристик полученных мУНТ (толщина слоя и диаметр трубок) от размера агломератов частиц предварительно нанесенного Ni-катализатора, D – диаметр волокна ГДС с мУНТ, d – диаметр исходного волокна ГДС, Н<sub>УНТ\*</sub> – толщина одного слоя мУНТ

Образец	Исходный ГДС	Средний диаметр Ni-частиц, нм	Средний диаметр нанотрубок, нм	D, мкм	d, мкм	Н <sub>УНТ*</sub> , мкм
мУНТ 40	ELAT LT	40±5	45±5	17±1	9±1	4±1
мУНТ 50	1400 без	50±5	50±5	20±1		5±1
мУНТ 75	микропорис-	70±5	75±5	20±1		6±1
мУНТ 120	того слоя	110±10	120±10	25±1		8±1

Характеристики получаемого мУНТ (толщина слоя и диаметр трубки) во многом определялись параметрами предварительно нанесенного Ni-катализатора, а именно размером агломератов, которые в свою очередь определялись режимом МР и длительностью распыления. Это явление связано, прежде всего, с прекращением процесса роста УНТ при полной карбонизации катализатора [12]. В данном случае диаметр нанотрубок соответствует диаметру никелевых агломератов на поверхности ГДС. Также близкие размеры полученных нанотрубок говорят об эффективности использования метода DCV магнетронного распыления никелевого катализатора для последующего процесса роста УНТ.

На основе полученного мУНТ 50, выращенного непосредственно на ГДС, был изготовлен электрод ПОМТЭ. Поскольку УНТ выступали и как носитель каталитических частиц, и как МПС, слой должен был иметь достаточную толщину. Толщина мУНТ может увеличиваться с увеличением размера частиц Ni-катализатора, однако в этом случае снижается чистота и качество синтезированных нанотрубок, а также увеличивается их диаметр [13]. Поэтому достаточная толщина слоя обеспечивалась нанесением дополнительного слоя Ni-катализатора на синтезированный мУНТ. Таким образом, массив был сформирован слой за слоем, как схематически показано на рисунке 3. Для формирования

электрода путем послойного синтеза методом ХОГФ углеродных нанотрубок с предварительным осаждением Ni-катализатора методом МР был выбран режим DCV с длительностью распыления 3 минуты (толщина УНТ 50 нм, толщина слоя ~ 5 мкм). Такой метод послойного осаждения позволил достичь требуемой толщины слоя мУНТ около 27 мкм за пять итераций. При этом осуществлялся контроль размера получаемых нанотрубок на каждом шаге синтеза.

Поскольку на СЭМ-изображениях четко различались только диаметры исходного волокна и диаметры с синтезированными на нем УНТ, используя приближение равномерного роста УНТ, толщина массива (одношаговый рост) рассчитывалась по следующей формуле:

$$H_{\text{УНТ}}^* = \frac{D-d}{2}, \quad (1)$$

где  $d$  – диаметр исходного волокна,  $D$  – диаметр волокна с мУНТ, а  $H_{\text{УНТ}}^*$  – толщина слоя мУНТ одношагового синтеза.

Нанесение платинового каталитического слоя осуществляли методом импрегнации МПС и последующего восстановления Pt-частиц в токе водорода. Данный метод позволяет сохранить структуру полученного электрода, не повреждая массив УНТ в отличие от наиболее

распространенных полиольных методов синтеза электрокатализаторов [A2]. Расчетное содержание Pt-электрокатализатора составило 20 мас. %, что соответствовало загрузке 0.3 мг/см<sup>2</sup>. Средний размер частиц Pt осажденных на поверхность мУНТ составил 5.2 нм [A3].

В результате вышеописанной процедуры был сформирован электрод Pt/мУНТ на основе коммерческого ГДС, на поверхности которого был синтезирован мУНТ, выполняющий функции МПС и носителя Pt-электрокатализатора. СЭМ-изображение полученного электрода представлено на рисунке 4.

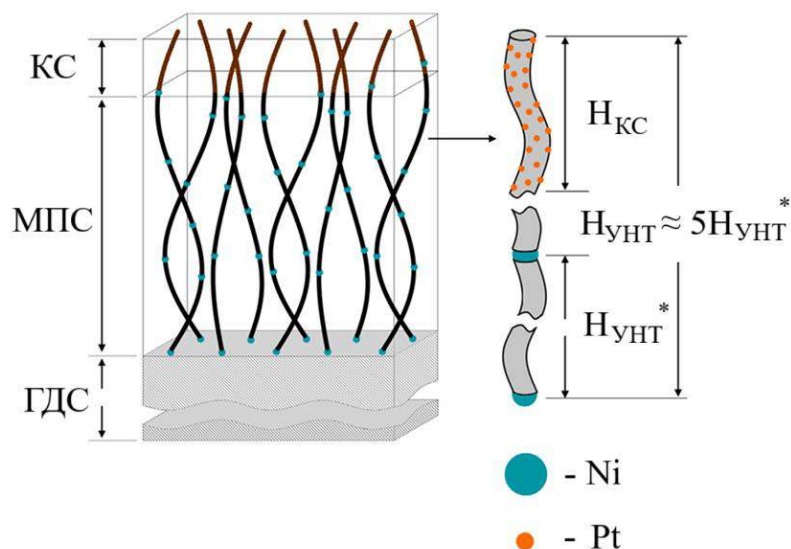


Рисунок 3 – Схема полученного электрода на основе мУНТ, где синим цветом обозначены частицы Ni-катализатора, красным цветом – частицы Pt-электрокатализатора,  $H_{\text{КС}}$  – высота каталитического слоя,  $H_{\text{УНТ}}$  – высота всего микропористого слоя УНТ,  $H_{\text{УНТ}}^*$  – высота одного слоя, полученного в результате однократного синтеза мУНТ

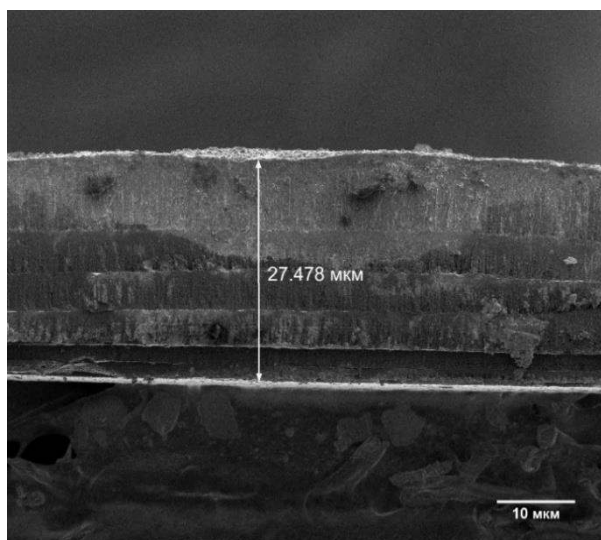


Рисунок 4 – СЭМ-изображение среза электрода Pt/мУНТ (шкала 10 мкм)

Спектроскопия комбинационного рассеяния показала, что используемый метод синтеза мУНТ не влияет на дефектность электрода. Также можно отметить, что пик G был значительно больше, что говорит о высокой степени графитизации полученного материала МПС. Сопротивление электрода до осаждения Pt-электрокатализатора оказалось на 30 % ниже, чем у коммерческого МПС той же толщины и составило 300 Ом·мкм [A3].

Из изображений СЭМ также выявлено, что полученный КС характеризовался высокой однородностью распределения УНТ благодаря использованию способа формирования КС в составе выращенного МПС на основе мУНТ, предполагающего метод пропитки мУНТ прекурсором платины с последующим восстановлением частиц водородом [A2], не разрушающим исходную структуру подложки. Нанотрубки не были повреждены, сохранялась целостность их структуры, а направление трубок относительно горизонтальной поверхности электрода также имело распределенный изотропный характер.

Значение ЭАП, полученное в ходе циклической вольтамперометрии в ячейке топливного элемента, для образца электрода Pt<sup>20</sup>/мУНТ составило 27 м<sup>2</sup>/г. Данные значения ниже, чем для стандартного электрокатализатора в 1.8 раза. Для Pt/C с массовым содержанием платины 20 мас. % ЭАП составила 48 м<sup>2</sup>/г. Данный эффект возможно обусловлен недостаточным формированием КС при изготовлении электродов и присутствием большого количества аморфных частиц Pt, вклад которых также отражается в размытой форме пиков [A3].

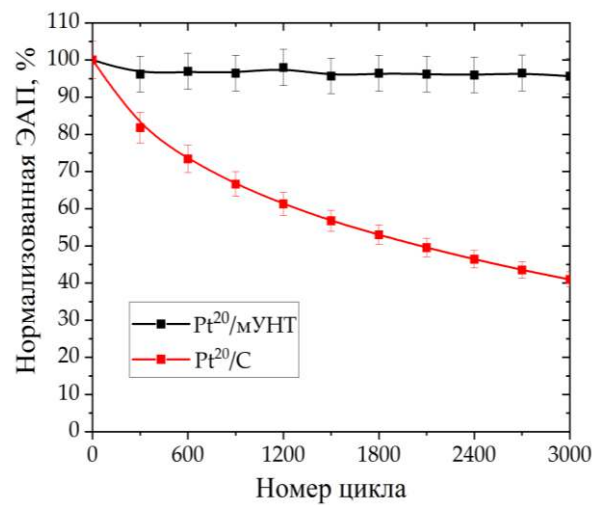


Рисунок 5 – Изменение ЭАП в результате циклирования образца электрода Pt<sup>20</sup>/мУНТ и электрокатализатора Pt<sup>20</sup>/С в ходе УСТ в ячейке топливного элемента

В случае электрода с МПС на основе мУНТ каталитический слой оказался более

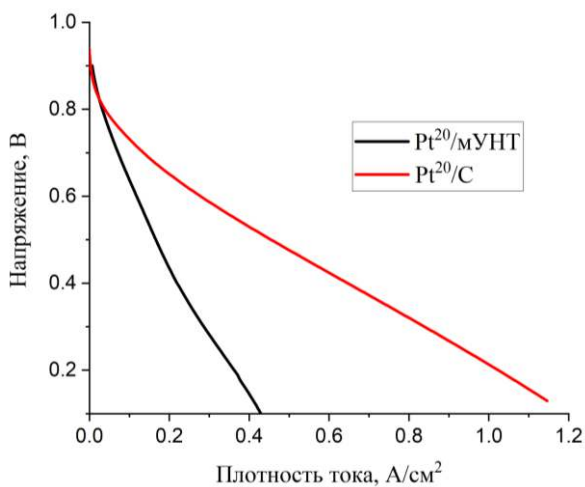


Рисунок 6 – ВАХ исследуемого образца Pt/мУНТ на катоде ТЭ в сравнении со стандартным ТЭ с катодом на основе Pt<sup>20</sup>/С

устойчив к деградационным процессам в ходе УСТ, поскольку кривая характеризуется выходом на плато после 600 циклов (рисунок 5). При этом потери поверхности составляют не более 10 % против 60 % для электрода с электрокатализатором Pt<sup>20</sup>/С, нанесенным на ГДС методом распыления каталитических чернил. Данный результат обусловлен применением мУНТ в качестве МПС, а также в качестве носителя электрокатализатора, так как УНТ характеризуются более сильной коррозионной устойчивостью при протекании реакции восстановления кислорода (РВК) в сравнении с техническим углеродом. В то же

время синтез мУНТ непосредственно на ГДС благоприятно сказался на деградационной устойчивости за счет улучшенной адгезии между ГДС и МПС.

На рисунке 6 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых МЭБ с образцом электрода  $Pt^{20}/\text{мУНТ}$  и образцом электрода с нанесенным электрокатализатором  $Pt^{20}/C$  (с 10 мас. % содержанием гидрофобизатора в носителе), которые применены в качестве катода ПОМТЭ. Производительность МЭБ на основе изготовленного электрода  $Pt^{20}/\text{мУНТ}$  оказалась практически в 3 раза меньше, чем МЭБ со стандартным электрокатализатором в качестве КС. При рабочем напряжении в 0.5 В плотность тока составила  $0.17 \text{ A}/\text{cm}^2$  против значения  $0.50 \text{ A}/\text{cm}^2$ , полученного для МЭБ на основе  $Pt^{20}/C$ . Стоит отметить, что в данном случае мУНТ выступал в роли МПС электрода с выраженными гидрофильными свойствами, что существенно сказалось на результирующем значении ВАХ и производительности ячейки ПОМТЭ. Гидрофильность МПС могла привести к значительному затоплению катодной стороны МЭБ водой, образующейся в ходе РВК, и, как следствие, к ухудшению мощностных характеристик ячейки ТЭ. Исходя из этого гидрофобизация мУНТ, применяемых в качестве МПС электрода, является ключевой для функционирования ячейки ПОМТЭ.

Таким образом разработана методика синтеза мУНТ с заданными характеристиками, включающая в себя предварительное магнетронное распыление Ni-катализатора роста и последующий синтез УНТ методом ХОГФ. На основе разработанного метода синтеза создан электрод нового типа с улучшенной деградационной устойчивостью для катода ПОМТЭ [А3]. Послойно выращенные мУНТ применены как в качестве МПС, так и в качестве носителя Pt-электрокатализатора.

В четвертой главе для оценки влияния геометрических параметров носителя на основе УНТ при заданных условиях синтеза на результирующие характеристики КС (размер частиц платины, ЭАП) предложена полуэмпирическая модель, в которой применен метод Монте-Карло с использованием генератора случайных величин для равномерного модельного распределения частиц по поверхности УНТ. На основе полученного распределения оценена ЭАП электрокатализатора, которая в

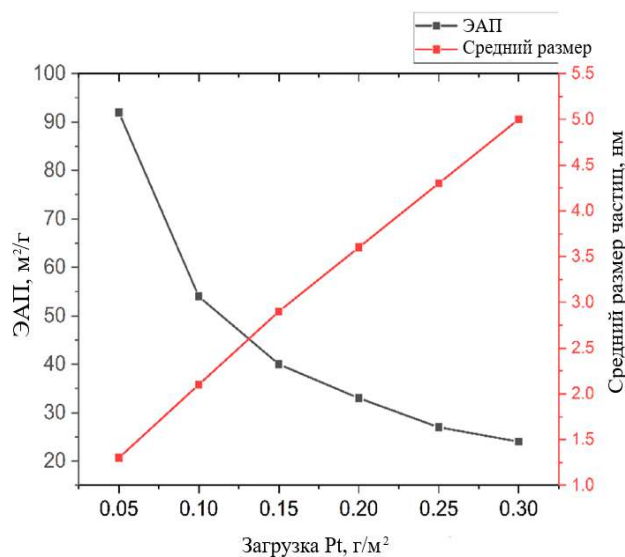


Рисунок 7 – ЭАП и средний размер каталитических частиц в зависимости от содержания платины в электрокатализаторе

дальнейшем использована для оценки производительности КС в составе ПОМТЭ. Показана применимость предложенной модели для расчета параметров КС и ВАХ модельного ПОМТЭ. Точность предложенного моделирования КС на основе УНТ не зависела от используемого метода синтеза электрокатализатора. Для электрокатализаторов на основе УНТ показано увеличение ЭАП с уменьшением загрузки платины в КС (рисунок 7). При расчете ВАХ

модельного ПОМТЭ установлено, что свойства ККС на основе изготовленного электрода  $Pt^{20}/мУНТ$  могут быть успешно использованы для повышения эффективности работы ПОМТЭ в условиях низкой влажности входящих газов [А4].

В пятой главе проведено исследование Pt-электрокатализаторов на основе модифицированных частицами  $SnO_2$  ВОГ. Были сравнены электрокатализаторы на ВОГ, которые получены путем химического восстановления ( $Pt^{20}/SnO_2^{10}/x-ВОГ$ ) и термического восстановления ( $Pt^{20}/SnO_2^{10}/t-ВОГ$ ). Для сравнения использовались образец стандартно применяемого электрокатализатора  $Pt^{20}/C$ , а также образец на основе технического углерода, модифицированного диоксидом олова –  $Pt^{20}/SnO_2^{10}/C$  [4].

СЭМ-исследование показало, что образец  $Pt^{20}/SnO_2^{10}/t-ВОГ$  имеет четко выраженные слои графеновых листов с гладкой и однородной поверхностью. Для образца  $Pt^{20}/SnO_2^{10}/x-ВОГ$  в большей степени характерно присутствие аморфного углерода, осажденного на графеновых структурах. Размеры агломератов аморфного углерода составили около 100–300 нм. По результатам исследований [14] показано, что именно содержание  $SnO_2$  10 мас. % позволяет получить равномерное распределение частиц без их существенной агломерации, что характерно и для образцов на основе ВОГ. На основании анализа ПЭМ-фотографий (рисунок 8) сделан вывод о том, что частицы как электрокатализатора, так и модификатора

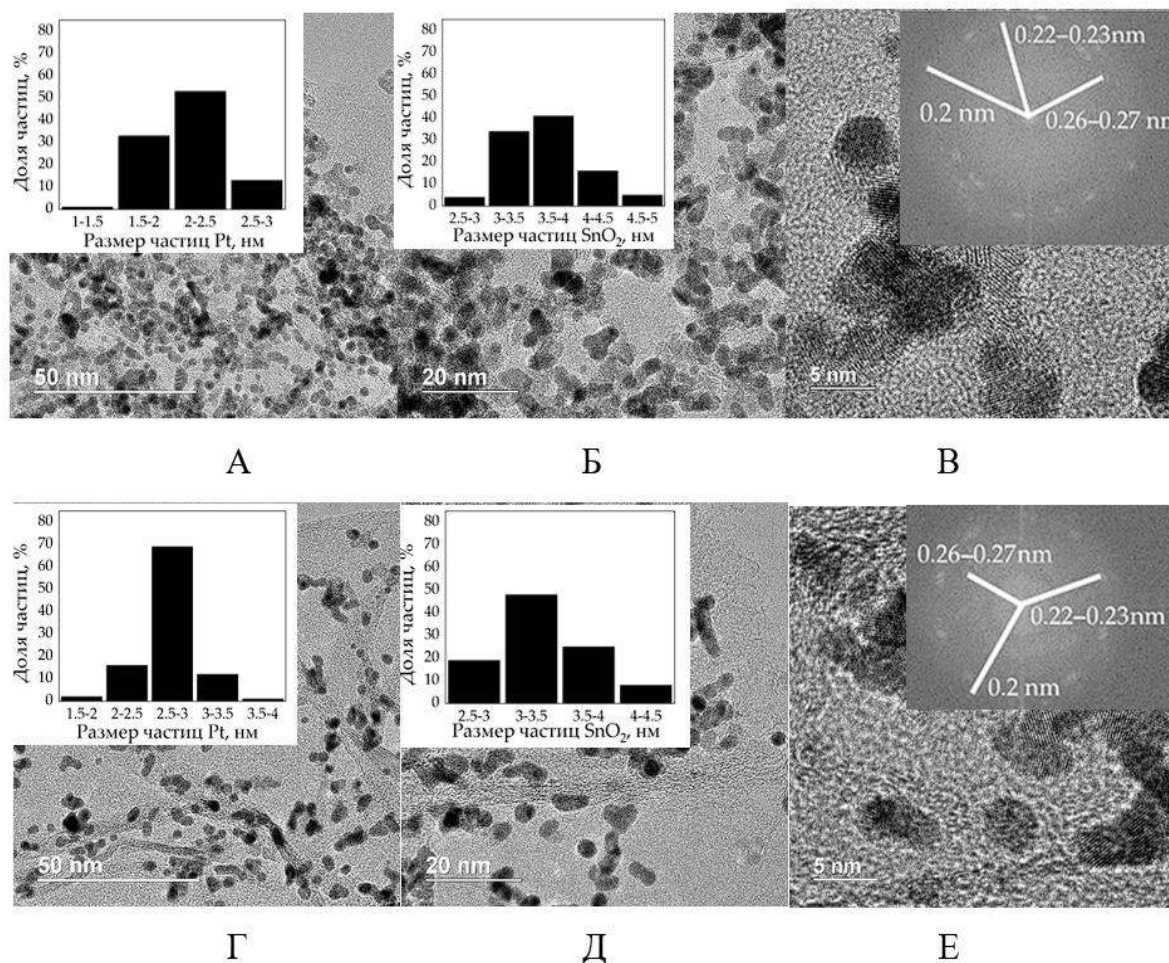


Рисунок 8 – ПЭМ-изображения электрокатализаторов  $Pt^{20}/SnO_2^{10}/x-ВОГ$  (А – шкала 50 нм, Б – шкала 20 нм, В – шкала 5 нм),  $Pt^{20}/SnO_2^{10}/t-ВОГ$  (Г – шкала 50 нм, Д – шкала 20 нм, Е – шкала 5 нм), распределение по размерам частиц Pt и  $SnO_2$  и дифракционные картины (В, Е)

имеют форму, близкую к сферической, и равномерное распределение на поверхности углеродного носителя без крупных агломератов. С помощью изображений, полученных посредством быстрого преобразования Фурье (рисунки 8-В, 8-Е), были определены межплоскостные расстояния, соответствующие наночастицам Pt (0.22–0.23 нм) и частицам SnO<sub>2</sub> (0.26–0.27 нм), что позволило составить распределение частиц по размерам (рисунок 8). Так средний размер частиц Pt составил 2.1 нм (Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ) и 2.7 нм (Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ), а средний размер частиц SnO<sub>2</sub> – 3.7 нм для Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ и 3.3 нм для Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ. Из изображений быстрого преобразования Фурье также было определено межплоскостное расстояние, соответствующее гетероструктуре Pt-SnO<sub>2</sub> (~ 0.2 нм). Близость параметров решетки не позволила выделить конкретное взаимодействие (Pt<sub>3</sub>Sn и/или Pt<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>), но указала на образование гетероструктур [А5].

Фактическое содержание Pt и Sn в исследуемых электрокатализаторах было подтверждено измерениями энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 2). Полученные значения содержания Pt и SnO<sub>2</sub> (содержание SnO<sub>2</sub> рассчитывалось исходя из предположения, что 100 % олова находится в виде диоксида) были близки для обоих образцов и соотносились с задачами синтеза электрокатализаторов.

Таблица 2 – Результаты элементного анализа исследуемых образцов

Элемент	Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /х-ВОГ	Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /т-ВОГ	Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /С
С	64.0	67.0	67.5
Pt	17.0	17.0	20.0
Sn	9.0	8.0	8.5
О	10.0	9.0	4.0
SnO <sub>2</sub>	11.5	9.2	10.7

Из дифрактограмм, полученных в ходе рентгеноструктурного анализа и отображенных на рисунке 9, было выявлено, что дифракционные пики около 31°, 39° и 61° относятся к плоскостям SnO<sub>2</sub>. Пики около 46°, 53°, 81° и 96° связаны с плоскостями (111), (200), (220) и (331) Pt. Для образцов Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ и Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ имеется широкий пик малой интенсивности около 26°, который относится к структуре графита ВОГ (002). Пик дифракции при 69.5° соответствует фазе PtO и присутствует во всех образцах.

По данным количественного рентгеноструктурного анализа для образца

Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ содержание фаз Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> составило 10 %, тогда как в образце Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ оно составило всего около 4 %. На присутствие фаз Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> указывало уширение пиков около 46°, 53° и 81°. Уширение пиков также могло отражать увеличение расстояния между

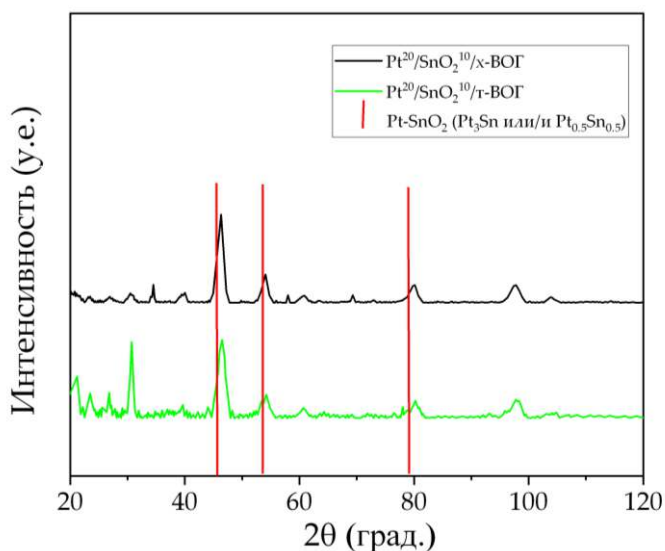


Рисунок 9 – Рентгеновская дифрактограмма электрокатализаторов Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ, Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ (пики решетки гетероструктур Pt-SnO<sub>2</sub> отмечены красной вертикальной линией)

атомами платины в решетке при нарушении регулярности ее структуры, в том числе за счет поверхностного взаимодействия с гетероатомами. Для  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{x-BOG}$  эти эффекты были более выражены.

Для образцов электрокатализаторов получены кривые модуля преобразования Фурье из спектров расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) (рисунок 10), а параметры атомной структуры наночастиц Pt оценены путем подгонки модельной кривой. На рисунке 10 представлены полученные экспериментальные и модельные данные.

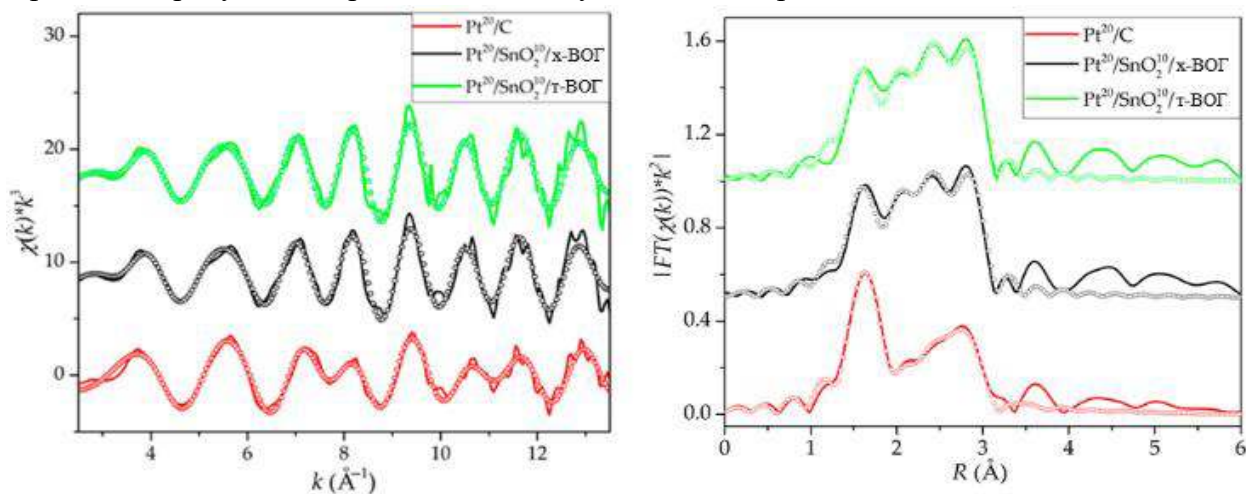


Рисунок 10 – Спектры расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения в  $k$  и  $R$  пространстве соответственно для  $\text{Pt}^{20}/\text{C}$ ,  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{x-BOG}$ ,  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{t-BOG}$ . Круги – теоретические данные

Большое значение числа  $N_{\text{Pt-O}}$  для образца  $\text{Pt}^{20}/\text{C}$  ( $2.6 \pm 0.3$ ) свидетельствовало о включении атомов кислорода в структуру наночастиц Pt. Образцы с BOG показали меньшее число  $N_{\text{Pt-O}}$  ( $1.0 \pm 0.3$  для  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{x-BOG}$  и  $1.2 \pm 0.4$  для  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{t-BOG}$ ), что свидетельствовало о лучшем восстановлении Pt в этих образцах. Образцы с  $\text{SnO}_2$  продемонстрировали большее значение координационного числа металлической Pt ( $8.9 \pm 1.6$  и  $9.0 \pm 1.9$  для  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{x-BOG}$  и  $\text{Pt}^{20}/\text{SnO}_2^{10}/\text{t-BOG}$  соответственно), что свидетельствовало о большем размере наночастиц Pt за счет агломерации и конкурентной сорбции с модификатором в процессе синтеза. Анализ спектров EXAFS с помощью вейвлет-преобразования не позволил выделить явный вклад Pt-Sn, что, вероятно, свидетельствовало только о поверхностном контакте частиц в составе гетерокластеров Pt-SnO<sub>2</sub>.

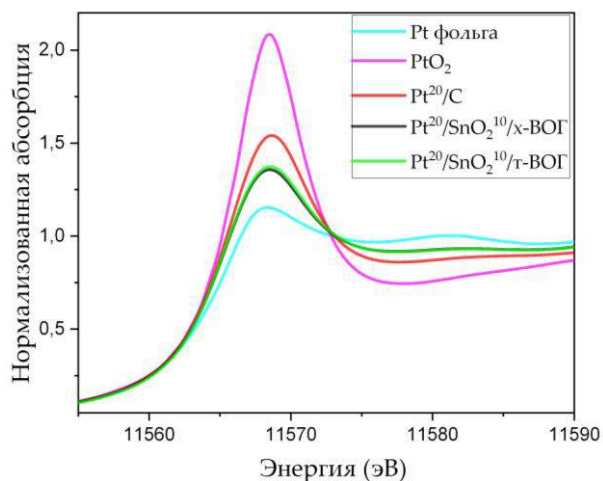


Рисунок 11 – Спектры рентгеновского поглощения вблизи края Pt  $L_3$  исследуемых образцов

Для соотнесения результатов были рассмотрены спектры рентгеновского поглощения вблизи края (XANES) (рисунок 11). Как видно из интенсивности фиолетовой линии, большее количество оксидной фазы присутствовало в образце  $\text{Pt}^{20}/\text{C}$ . Белый пик спектра XANES

(первый максимум поглощения на рентгенабсорбционном спектре в области 11500 эВ) также может быть представлен как линейная комбинация спектров Pt фольги и PtO<sub>2</sub>. Таблица 3 показывает процентные вклады спектров эталонных образцов в спектры исследуемых образцов. Большой линейный вклад Pt фольги в спектр для образцов на основе ВОГ также может указывать на донорство электронов от оксида (SnO<sub>2</sub>) к металлической Pt. Этот эффект был отражен Pt-электрокатализаторами на основе носителей SnO<sub>2</sub>-C [15]. В случае электрокатализаторов Pt<sub>3</sub>Sn/C можно было наблюдать увеличение вакансии 5d-орбитали Pt из-за перераспределения электронов Pt 5d на низкоэнергетическую 4d-орбиталь Sn [16].

Таблица 3 – Вклад Pt-фольги и PtO<sub>2</sub> в интенсивность белой линии образцов

Электрокатализатор	Pt фольга, %	PtO <sub>2</sub> , %
Pt <sup>20</sup> /C	52.5	47.5
Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /x-ВОГ	74.5	25.5
Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /г-ВОГ	72.5	27.5

Результаты проведенных исследований свидетельствуют об образовании гетерокластеров Pt-SnO<sub>2</sub> преимущественно для образца Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/x-ВОГ. Взаимодействие частиц имело более поверхностный характер и было основано на включении атомов олова в поверхностную структуру частиц Pt с образованием искаженной кристаллической решетки, соответствующей уширению пиков платины на дифракционной картине [A5]. Таким образом, уширение пиков могло быть ошибочно связано с соответствующими фазами Pt<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> (Pt<sub>3</sub>Sn и/или Pt<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>).

Как видно из результатов электрохимических исследований, показанных на рисунке 12, использование ВОГ позволило существенно увеличить ЭАП за счет большей удельной поверхности по сравнению с электрокатализатором на основе технического углерода. ЭАП электрокатализатора Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/x-ВОГ оказалась практически в 1.5 раза выше, чем электрокатализатора Pt<sup>20</sup>/C, используемого для сравнения (таблица 4).

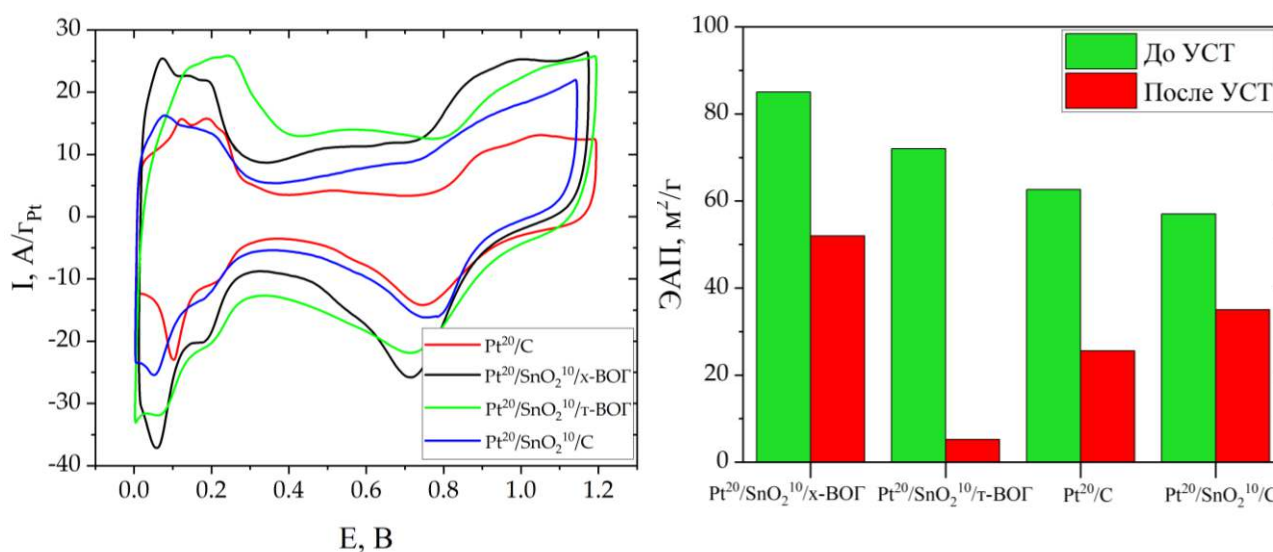


Рисунок 12 – ЦВА Pt<sup>20</sup>/C, Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/x-ВОГ, Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/г-ВОГ и Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/C, зарегистрированные в насыщенном азотом растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (слева); значения ЭАП до и после УСТ исследуемых электрокатализаторов (справа)

Для всех электрокатализаторов наблюдалось постепенное снижение значений ЭАП, связанное с агломерацией и отделением частиц Pt, а также деградацией углеродного носителя. Для образца на т-ВОГ потеря ЭАП составила 92–94 %. Резкое падение ЭАП для Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/т-ВОГ было связано с разрушением электрокатализатора из-за окисления и коррозии носителя ввиду присутствия кислородных групп на поверхности углеродной структуры. В свою очередь, осажденные частицы SnO<sub>2</sub> для т-ВОГ катализировали окислительные процессы и ускоряли разрушение графена под действием высоких потенциалов даже по сравнению с электрокатализаторами Pt/ВОГ [17]. При этом защитный эффект нанесения SnO<sub>2</sub> не был выражен из-за отсутствия взаимодействия частиц.

Таблица 4 – Значения ЭАП исследуемых образцов до и после УСТ

Электрокатализатор	ЭАП, м <sup>2</sup> /г	ЭАП после УСТ, м <sup>2</sup> /г
Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /C [14]	57±2	35±1
Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /х-ВОГ	85±3	52±2
Pt <sup>20</sup> /SnO <sub>2</sub> <sup>10</sup> /т-ВОГ	72±2	5±1
Pt <sup>20</sup> /C	62±2	25±1

Наибольшую стабильность в циклах УСТ показал образец Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/х-ВОГ. Потери составили не более 40 %. Повышенная стабильность электрокатализаторов на основе сложных углеродных структур объясняется большей коррозионной стойкостью наноструктурированного носителя, а также лучшей адгезией каталитических частиц к поверхности носителя. В то же время формирование гетероструктурных частиц Pt-SnO<sub>2</sub> также повлияло на увеличение деградационной устойчивости за счет отсутствия прямого взаимодействия между Pt и углеродными частицами [A5]. Таким образом, химический состав поверхности х-ВОГ, полученного методом химического восстановления, позволил добиться формирования устойчивых гетероструктур, что значительно увеличило долговечность электрокатализатора, при этом ЭАП была в 1.5 раза выше.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые разработана оригинальная методика изготовления Pt-электрода на основе мУНТ с контролируемой структурой активных центров Ni-катализатора их роста. Методика включает предварительное магнетронное распыление Ni-частиц на ГДС в режиме постоянного тока со смещением напряжения на подложку и послойный синтез мУНТ методом ХОГФ.

2. Показано, что условия МР при нанесении Ni-частиц, являющихся катализатором роста УНТ, на ГДС определяют их морфологию, которая, в свою очередь, задаёт характеристики выращенного мУНТ. Установлено, что диаметр УНТ находится в прямой взаимосвязи с размером агломератов Ni-катализатора и практически повторяет размеры никелевых агломератов. Разработанный электрод нового типа, в котором МПС формируется непосредственно на ГДС в виде мУНТ заданной толщины, характеризовался равномерно распределёнными каталитическими Pt-наночастицами на поверхности носителя. Полученный электрод обладает повышенной на 10 % электропроводностью и увеличенной в 2 раза устойчивостью к деградации, что обеспечивается регулированием его структуры.

3. Разработана полуэмпирическая модель, позволяющая оценивать и прогнозировать влияние геометрических параметров носителя на основе УНТ при заданных условиях синтеза на физико-химические характеристики ККС (размер каталитических частиц платины, ЭАП) и на производительность ПОМТЭ (ВАХ). Для Pt-электрокатализаторов на основе УНТ выявлено увеличение ЭАП при снижении загрузки Pt в КС. Моделирование ВАХ показало, что применение ККС на основе изготовленного электрода Pt<sup>20</sup>/мУНТ может существенно повысить эффективность работы ПОМТЭ при его эксплуатации в условиях низкой влажности входящих газов.

4. Впервые синтезирован Pt-электрокатализатор состава Pt/SnO<sub>2</sub>/ВОГ, включающий гетерокластеры Pt-SnO<sub>2</sub>, которые обеспечивают более высокую электрокаталитическую эффективность и устойчивость КС за счёт прочного взаимодействия металл-носитель, вызванного изменением электронно-структурного состояния активных центров платины. Электрохимические исследования подтвердили возможность фундаментального изучения механизмов повышения электрокаталитической устойчивости и проектирования электродов ПОМТЭ на основе структурированных носителей: для электрокатализатора Pt<sup>20</sup>/SnO<sub>2</sub><sup>10</sup>/x-ВОГ ЭАП достигла значения 85 м<sup>2</sup>/г, деградационные потери в ходе УСТ составили 40 %. Полученные данные говорят об ингибировании коррозии носителя за счет отсутствия прямого взаимодействия между Pt и углеродными частицами при применении в качестве модификатора частиц SnO<sub>2</sub>.

#### Содержание диссертации изложено в следующих работах:

##### Публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ

[A1] **Zasypkina A.A.**, Ivanova N.A., Spasov D.D., Mensharapov R.M., Sinyakov M.V., Grigoriev S.A. Recent Advances in the Development of Nanocarbon-Based Electrocatalytic/Electrode Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Review // *Catalysts*. – 2024. – Vol. 14. – № 5. – P. 303.

[A2] Ivanova N.A., Spasov D.D., **Zasypkina A.A.**, Alekseeva O.K., Kukueva E.V., Vorobyeva E.A., Kudinova E.S., Chumakov R.G., Millet P., Grigoriev S.A. Comparison of the performance and durability of PEM fuel cells with different Pt-activated microporous layers // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46. – № 34. – P. 18093-18106.

[A3] **Zasypkina A.A.**, Ivanova N.A., Spasov D.D., Mensharapov R.M., Alekseeva O.K., Vorobyeva E.A., Kukueva E.V., Fateev V.N. Electrode with a Carbon Nanotube Array for a Proton Exchange Membrane Fuel Cell // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. - № 5. – P. 219.

[A4] Mensharapov R.M., Ivanova N.A., **Zasypkina A.A.**, Spasov D.D., Sinyakov M.V., Grigoriev S.A., Fateev V.N. Model Study of CNT-Based PEMFCs' Electrocatalytic Layers // *Catalysts*. – 2022. – Vol. 12. – № 10. – P. 1227.

[A5] Spasov D.D., Ivanova N.A., Mensharapov R.M., Sinyakov M.V., **Zasypkina A.A.**, Kukueva E.V., Trigub A.L., Kulikova E.S., Fateev V.N. Study of the Cathode Pt-Electrocatalysts Based on Reduced Graphene Oxide with Pt-SnO<sub>2</sub> Hetero-Clusters // *Inorganics*. – 2023. – Vol. 11. – № 8. – P.325.

### Результаты интеллектуальной деятельности

1. **Засыпкина А.А.**, Иванова Н.А., Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Воробьева Е.А. Способ изготовления каталитического слоя электродов для твердополимерного топливного элемента. Патент на изобретение RU 2781052 С1 рег. 04.10.2022.

2. Меншарапов Р.М., **Засыпкина А.А.** Программа расчета электрохимически активной площади поверхности и распределения наночастиц платины для платиновых катализаторов на основе углеродных нанотрубок. Программа для ЭВМ № 2022663205 рег. 12.07.2022.

### Материалы конференций

1. **Засыпкина А.А.** Влияние метода синтеза на долговечность Pt-электродов для ТЭ с ТПЭ // Сборник тезисов докладов XVI Курчатовской междисциплинарной молодежной научной школы. Москва, Россия, 2019. С. 12.

2. **Zasypkina A.A.**, Ivanova N.A., Chumakov R.G., Spasov D.D., Shapir B.L., Alexeeva O.K. Pt-activated GDL for high durability PEMFC-electrodes // Book of abstracts of Seventh All-Russian Conference with International Participation «Fuel Cells and Power Plants Based on Them». Chernogolovka, Russia, 2020. P. 133-135.

3. **Zasypkina A.A.**, Spasov D.D., Seregina E.A., Mensharapov R.M., Ivanova N.A. Aspects of the synthesis of catalytic layers based on structured carbon materials by impregnation // Book of abstracts of 6th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level» to be held at Boreskov Institute of Catalysis. Novosibirsk, Russia, 2021. P. 273-274.

4. **Засыпкина А.А.**, Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Воробьева Е.А., Иванова Н.А. Ориентированные углеродные нанотрубки в качестве носителя Pt катализатора для генераторов водорода // Сборник тезисов II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение». Москва, Россия, 2022. С. 122-124.

5. **Засыпкина А.А.**, Иванова Н.А., Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Воробьева Е.А., Алексеева О.К., Фатеев В.Н. Электрод на основе массива углеродных нанотрубок для твердополимерных топливных элементов // Сборник тезисов докладов Второго Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Республика Кабардино-Балкария, пос. Эльбрус, Россия, 2023. С. 138-141.

6. Спасов Д.Д., Иванова Н.А., Меншарапов Р.М., Синяков М.В., **Засыпкина А.А.**, В.Н. Фатеев. Электрокатализаторы состава Pt/SnO<sub>2</sub>/ВОГ с улучшенными свойствами // Сборник трудов Десятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Черноголовка, Россия, 2023. С. 156-158.

7. Иванова Н.А., Меншарапов Р.М., **Засыпкина А.А.**, Спасов Д.Д., Синяков М.В., Фатеев В.Н. Математическое моделирование каталитических слоев на основе углеродных нанотрубок // Сборник материалов XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов». Екатеринбург, Россия, 2023. С. 426-429.

8. **Засыпкина А.А.**, Спасов Д.Д., Меншарапов Р.М., Иванова Н.А. Применение структурированных углеродных материалов для повышения эффективности и долговечности электродов ПОМТЭ // Сборник тезисов докладов 11-го Международного Фрумкинского симпозиума по электрохимии. Сочи-Адлер, Россия, 2024. Том 4, С. 108.

#### Цитируемая литература

1. Lu M., Liang J., Zhan W., Li Y., Chen H., Li M., Liao S., Cui Z. Corrosion Mechanism and Mitigation Strategies for Carbon Supports in PEMFCs // *Advanced Sustainable Systems*. – 2024. – P. 2400742.

2. Sharma S., Pollet B.G. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts – A review // *Journal of Power Sources*. – 2012. – Vol. 208. – P. 96-119.

3. Liu F., Gao Z., Su J., Guo L. An Experimental Investigation of the Effect of Platinum on the Corrosion of Cathode Carbon Support in a PEMFC // *ChemSusChem*. – 2022. – Vol. 15. – № 10. – P. e202102726.

4. Qu L., Wang Z., Guo X., Song W., Xie F., He L., Shao Z., Yi B. Effect of electrode Pt-loading and cathode flow-field plate type on the degradation of PEMFC // *Journal of Energy Chemistry*. – 2019. – Vol. 35. – P. 95-103.

5. Meier J.C., Galeano C., Katsounaros I., Witte J., Bongard H.J., Topalov A.A., Baldizzone C., Mezzavilla S., Schüth F., Mayrhofer K.J.J. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 5. – P. 44-67.

6. Kregar A., Kravos A., Katrašnik T. Methodology for Evaluation of Contributions of Ostwald Ripening and Particle Agglomeration to Growth of Catalyst Particles in PEM Fuel Cells // *Fuel Cells*. – 2020. – Vol. 20. – № 4. – P. 487-498.

7. Das B., Das S., Tewary S., Bose S., Ghosh S., Ghosh A. Graphene Nano Sheets for the Fuel Cell Applications // *Advances in Nanosheets*. – Open access peer-reviewed chapter. – 2023.

8. Huda M., Kawahara T., Park J.-H., Kawasumi M., Matsuo Y. Single-Walled Carbon Nanotubes Supported Pt Electrocatalyst as a Cathode Catalyst of a Single Fuel Cell with High Durability against Start-up/Shut-down Potential Cycling // *ACS Applied Energy Materials*. – 2023. – Vol. 6. – № 24. – P. 12226-12236.

9. Pushkareva I.V., Pushkarev A.S., Kalinichenko V.N., Chumakov R.G., Soloviev M.A., Liang Y., Millet P., Grigoriev S.A. Reduced Graphene Oxide-Supported Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cells with Enhanced Activity and Stability // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 256.

10. Islam J., Kim S.-K., Lee E., Park G.-G. Durability enhancement of a Pt/C electrocatalyst using silica-coated carbon nanofiber as a corrosion-resistant support // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – № 8. – P. 4177-4187.

11. Wu S., Liu J., Liang D., Sun H., Ye Y., Tian Z., Liang C. Photo-excited in situ loading of Pt clusters onto rGO immobilized SnO<sub>2</sub> with excellent catalytic performance toward methanol oxidation // *Nano Energy*. – 2016. – Vol. 26. – P. 699-707.

12. Lin J., Yang Y., Zhang H., Su B., Yang Y. Optimization of CNTs growth on TiB<sub>2</sub>-based composite powders by CVD with Fe as catalyst // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 3. – P. 3837-3843.

13. Lin J., Yang Y., Zhang H., Yang Y., Hu S. Effects of synthesis temperature and Fe catalyst amount on the performance of in situ CNTs/TiB<sub>2</sub> composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 745. – P. 817-824.
14. Spasov D.D., Ivanova N.A., Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Presnyakova N.N., Chumakov R.G., Presnyakov M.Yu., Grigoriev S.A., Fateev V.N. On the influence of composition and structure of carbon-supported Pt-SnO<sub>2</sub> hetero-clusters onto their electrocatalytic activity and durability in PEMFC // *Catalysts*. – 2019. – Vol. 9. – № 10. – P. 803.
15. Hussain S., Kongi N., Erikson H., Rähn M., Merisalu M., Matisen L., Paiste P., Aruväli J., Sammelselg V., Estudillo-Wong L.A., Tammeveski K., Alonso-Vante N. Platinum nanoparticles photo-deposited on SnO<sub>2</sub>-C composites: An active and durable electrocatalyst for the oxygen reduction reaction // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 316. – P. 162-172.
16. Su B.-J., Wang K.-W., Tseng C.-J., Pao C.-W., Chen J.-L., Lu K.-T., Chen J.-M. High Durability of Pt<sub>3</sub>Sn/Graphene Electrocatalysts toward the Oxygen Reduction Reaction Studied with In Situ QEXAFS // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12. – № 22. – P. 24710-24716.
17. Pushkareva I.V., Pushkarev A.S., Kalinichenko V.N., Chumakov R.G., Soloviev M.A., Liang Y., Millet P., Grigoriev S.A. Reduced Graphene Oxide-Supported Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cells with Enhanced Activity and Stability // *Catalysts*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 256.