

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-211-219>
УДК 538.9:621.352.6

ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН Pt–Ru/C БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

С. Опахай^{1*}, К. А. Кутербеков¹, К. Ж. Бекмырза¹, А. М. Кабышев¹, Ж. С. Зейнулла¹,
С. Сырлыбекқызы², А. И. Койшина², Е. Пангалиев²

¹ Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

² Ш. Есенев атындағы Каспий технология және инжиниринг университеті, Ақтау, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: serikzhan.opakhai07@gmail.com

Мақалада көміртекті тасымалдағышта химиялық тотықсыздандыру арқылы алынған, салмағы 5%Pt, ал Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын биметалдық Pt–Ru/C катализаторының синтезі және кешенді зерттеуі ұсынылған. Материалдың морфологиясы мен құрылымы сканерлеу және трансмиссиялық электронды микроскопияны қолдану арқылы зерттелді, нәтижесінде көміртегі матрицасының бетіне біркелкі таралған, шамамен 2-5 нм өлшемді жоғары дисперсті Pt–Ru нанобөлшектерінің пайда болғаны анықталды. Компоненттердің таралуының элементтік құрамы мен біртектілігі энергия-дисперсиялық спектроскопия арқылы расталды. Катализатордың фазалық құрамы рентгендік дифракция әдісі арқылы зерттелді, оның нәтижелері айқын фазалық сегрегациясыз нанокристалды Pt–Ru құрылымының пайда болғанын көрсетеді. Төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы арқылы анықталған беттік құрылымдық сипаттамалар тиімді масса алмасуын қамтамасыз ететін жоғары меншікті беттік ауданы мен кеуектілігі бар дамыған мезокеуекті құрылымның бар екенін көрсетті. Катализатордың электрохимиялық қасиеттері 0,5 M H₂SO₄ ерітіндісіндегі циклдік вольтамперметрияны қолдану арқылы бағаланды. Нәтижелер сутегінің адсорбция-десорбция шыңдарын, сондай-ақ рутений оксиді түрлерінің түзілуін көрсетеді, бұл екі функциялы механизмнің жүзеге асырылуын көрсетеді. Катализатор белсенді фазаның біркелкі дисперсиясы мен дамыған тасымалдағыш бетіне байланысты жоғары электрохимиялық белсенділік пен тұрақтылықты көрсетеді. Осылайша, алынған Pt–Ru/C катализаторы оңтайлы құрылымдық және электрохимиялық қасиеттермен сипатталады, сондай-ақ ол төмен температуралы отын элементтерінде қолдануға арналған тиімді материал болып табылады.

Түйін сөздер: Pt–Ru/C катализаторы, биметалдық нанобөлшектер, көміртегі тасымалдағышы, химиялық тотықсыздандыру, мезокеуекті құрылым, меншікті бет ауданы, циклдік вольтамперметрия, отын элементтері.

КІРІСПЕ

Кейінгі онжылдықта электрохимиялық энергияның, әсіресе отын элементтерінің қарқынды дамуы тиімді және экологиялық таза энергия көздерін жасау қажеттілігінен туындатып отыр. Отын элементтерінің әртүрлі түрлерінің ішінде анодтық және катодтық процестер үшін катализатордың белсенділігі мен тұрақтылығы маңызды рөл атқаратын протон алмасу мембраналық отын элементтері (ПМОЭ) және тікелей метанол отын элементтері (МОЭ) сияқты төмен температуралы жүйелерге ерекше назар аударылып келеді [1].

Pt–негізді катализаторлардың негізгі мәселелерінің бірі көміртегі монооксидінің (CO) Pt белсенді орталықтарына күшті адсорбциялануы болып отыр. CO молекулалары Pt бетінде тұрақты түрде байланысып, катализатордың электрохимиялық белсенділігін төмендетеді. Pt–Ru биметалдық жүйесінде Ru компоненті CO тотығын жеңілдетіп, Pt белсенді орталықтарының улануға төзімділігін арттырады [2, 3, 4].

Pt–Ru катализаторларының тиімділігі көбінесе белсенді фазаның дисперсия дәрежесімен,

нанобөлшектердің өлшемімен және олардың тірек бетіндегі таралуымен анықталады. Дамыған кеуекті құрылымы және жоғары меншікті беті бар көміртекті материалдар тірек ретінде кеңінен қолданылады, бұл металл бөлшектерінің біркелкі таралуын және масса алмасуын жақсартуды қамтамасыз етеді. Катализатордың морфологиясын, құрылымдық сипаттамаларын және фазалық құрамын бақылау оның электрохимиялық белсенділігін арттырудың негізгі факторы болып табылады [5, 6].

Бұл мақалада 5% Pt және Pt:Ru қатынасы 1:1 болатын биметалдық Pt–Ru/C катализаторының синтезі және кешенді зерттеуі ұсынылған. Материалдың құрылымы мен қасиеттерін зерттеу үшін сканерлеу және трансмиссиялық электронды микроскопия, энергияны дисперсиялық талдау, рентгендік дифракция және төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы әдістері қолданылды. Электрохимиялық сипаттамалары қышқыл ортада циклдік вольтамперметрияны қолдану арқылы бағаланды. Бұл зерттеудің негізгі мақсаты – катализатордың құрылымдық және электрохимиялық қасиеттері мен оның электрохимиялық энергетикалық жүйелердегі

әлеуетті тиімділігі арасындағы байланысты анықтау болып табылады.

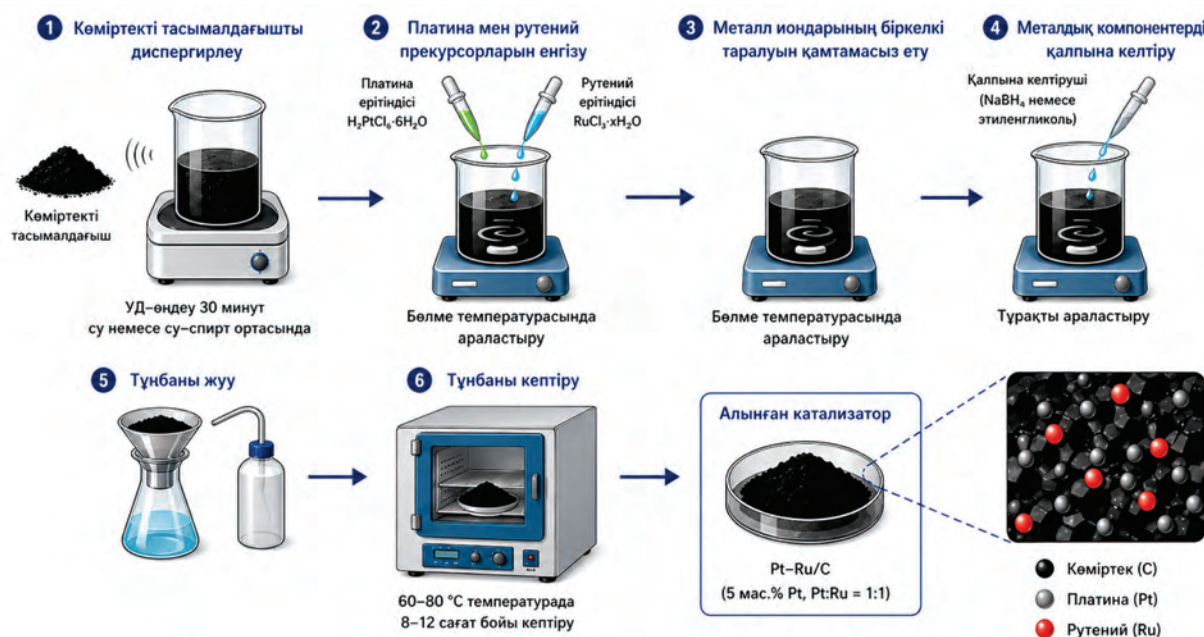
Ұсынылған жұмыстың ғылыми жаңалығы төмен платина жүктемесі (5% Pt) кезінде Pt = 1:1 қатынасындағы Pt-Ru/C катализаторын синтездеу және белсенді фазаның көміртекті тасымалдағыш бетінде жоғары дисперсті әрі біркелкі таралуын қамтамасыз етумен байланысты. Синтез нәтижесінде өлшемі шамамен 2–5 нм болатын Pt-Ru нанобөлшектері және дамыған мезокеуекті құрылым қалыптасты. Алынған катализатор жоғары меншікті бет ауданы (~412 м²/г) және тиімді массаалмасуды қамтамасыз ететін кеуекті құрылымымен сипатталады. Сонымен қатар Pt-Ru биметалдық жүйесінде Ru қатысуы қышқыл ортадағы бифункционалды механизмнің жүзеге асуына ықпал етіп, катализатордың электрохимиялық белсенділігін арттырады. Бұл материал төмен температуралы PEMFC және DMFC жүйелерінде қолдануға перспективалы болып табылады.

ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕМЕСІ МЕН МАТЕРИАЛДАР

Биметалдық Pt-Ru нанобөлшектерін көміртекті тасымалдағышта тұндыру арқылы 5% Pt және Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын Pt-Ru/C катализаторы алынды. Тасымалдағыш ретінде дамыған кеуекті құрылымы бар көміртекті материал пайдаланылды. Бастапқы көміртекті ұнтақ ультрадыбыстық өңдеу кезінде 30 минут бойы ионсыздандырылған суда немесе сулы-спирттік ортада біртекті суспензия алу үшін алдын ала ерітілді. Платина және рутений прекурсорлары ретінде сәйкесінше H₂PtCl₆·6H₂O және RuCl₃·xH₂O қолданылды. Көміртекті тасымалдағыш ретінде Vulcan XC-72 типті жоғары дисперсті

көміртекті материал пайдаланылды. Синтез барысында 200 мг көміртекті тасымалдағыш 100 мл ионсыздандырылған су-этанол қоспасында 30 минут ультрадыбыстық өңдеуден өткізілді. Кейін алдын ала дайындалған H₂PtCl₆·6H₂O және RuCl₃·xH₂O ерітінділері Pt = 1:1 атомдық қатынасын қамтамасыз ететін мөлшерде суспензияға енгізілді. Қоспа бөлме температурасында 2 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Металл иондарын тотықсыздандыру үшін 0.1 М NaBH₄ ерітіндісі қолданылды. NaBH₄ ерітіндісі суспензияға тұрақты араластыру жағдайында баяу тамшылатып енгізілді. Синтез процесі бөлме температурасында (25 °C) жүргізілді. Ерітіндінің pH мәні шамамен 9-10 аралығында сақталды. Тотықсыздану аяқталғаннан кейін алынған тұнба бейтарап pH мәніне дейін ионсыздандырылған сумен бірнеше рет жуылып, кейін 80 °C температурада 12 сағат бойы кептірілді (1-сурет).

Алынған катализатордың морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ) (TESCAN VEGA3) көмегімен зерттелді. СЭМ кескіндері екінші реттік электронды режимді қолдана отырып, 5 кВ үдеу кернеуінде алынды. Pt, Ru, C және O компоненттерінің элементтік құрамы мен таралуы энергиялық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (ЭДС) арқылы анықталды (Oxford Instruments X-Max 50). Нанокұрылым мен бөлшектердің өлшемін бағалау үшін 80 кВ үдеу кернеуіндегі беріліс электронды микроскопиясы қосымша қолданылды. Катализатордың фазалық құрамы 2θ = 10-70° диапазонында рентгендік дифракция арқылы зерттелді (Bruker D8 Advance). Алынған дифракциялық үлгілер көміртекті тасымалдағыштың, Pt және Ru-ның



1-сурет. Pt-Ru/C катализаторының синтез сұлбасы (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)

сипаттамалық шағылысулары үшін талданды. Pt-Ru кристаллиттерінің өлшемі Шеррер теңдеуін қолдана отырып, дифракциялық максимумдардың кеңеюінен бағаланды.

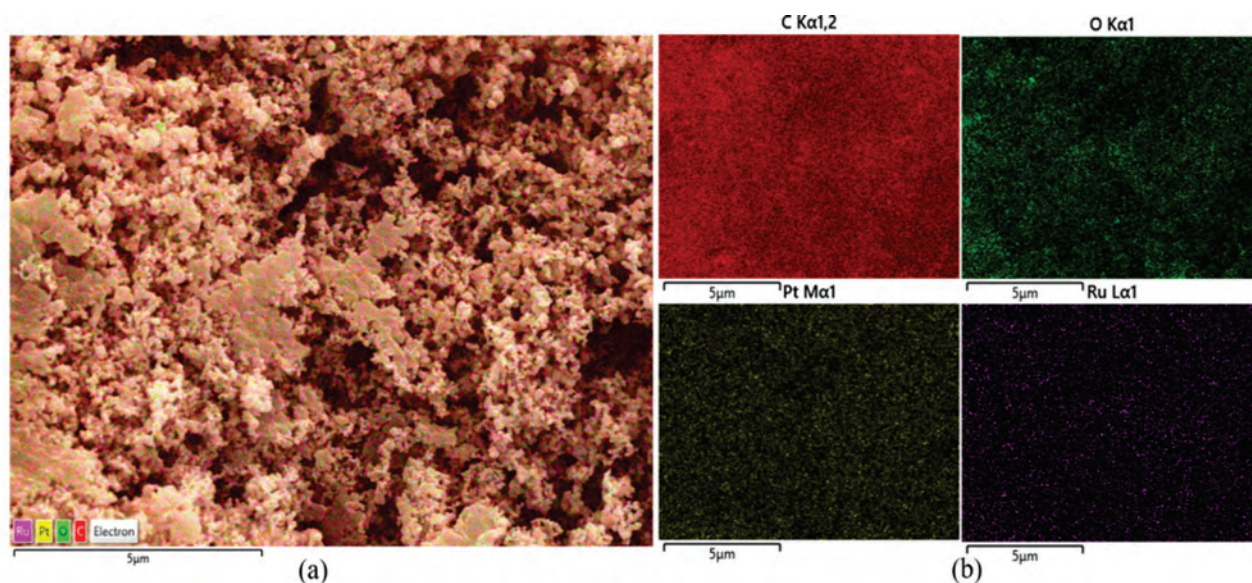
Материалдың құрылымдық сипаттамалары төмен температуралы азот адсорбция-десорбциясы (Micromeritics, HPVA II) арқылы анықталды. Өлшеу алдында үлгі 120°C температурада 2-4 сағат бойы газсыздандырылды. Меншікті беткі аудан BET әдісімен есептелді, жалпы кеуек көлемі $P/P_0 \approx 0,99$ салыстырмалы қысым кезінде анықталды және кеуек өлшемінің таралуы ВЈН әдісімен бағаланды. BET талдауы алдында үлгілер 200 °C температурада 4 сағат бойы вакуум жағдайында дегазацияланды. Меншікті бет ауданы Brunauer–Emmett–Teller (BET) әдісі бойынша, ал кеуек өлшемдерінің таралуы Barrett–Joyner–Halenda (BJH) әдісі бойынша анықталды. Азот адсорбция–десорбция изотермалары 77 К температурада тіркелді.

Катализатордың электрохимиялық қасиеттері үш электродты ұяшықты (CS350 потенциостат/импеданс гальвостат (EIS)) пайдаланып, 0,5 М H₂SO₄ ерітіндісінде циклдік вольтамперметрия арқылы зерттелді. Жұмыс электроды Pt–Ru/C каталитикалық сиясын шыны көміртекті электрод бетіне жағу арқылы дайындалды. Каталитикалық сияны дайындау үшін 5 мг Pt–Ru/C катализаторы, 950 мкл изопропанол және 50 мкл Nafion ерітіндісі араластырылып, 30 минут ультрадыбыстық өңдеуден өткізілді. Алынған суспензиядан 10 мкл шыны көміртекті электрод бетіне тамызылып, бөлме температурасында кептірілді. Шыны көміртекті электродтың геометриялық ауданы 0.07 см² құрады. Электрохимиялық өлшеулер кезінде ток мәндері электродтың геометриялық ауданына

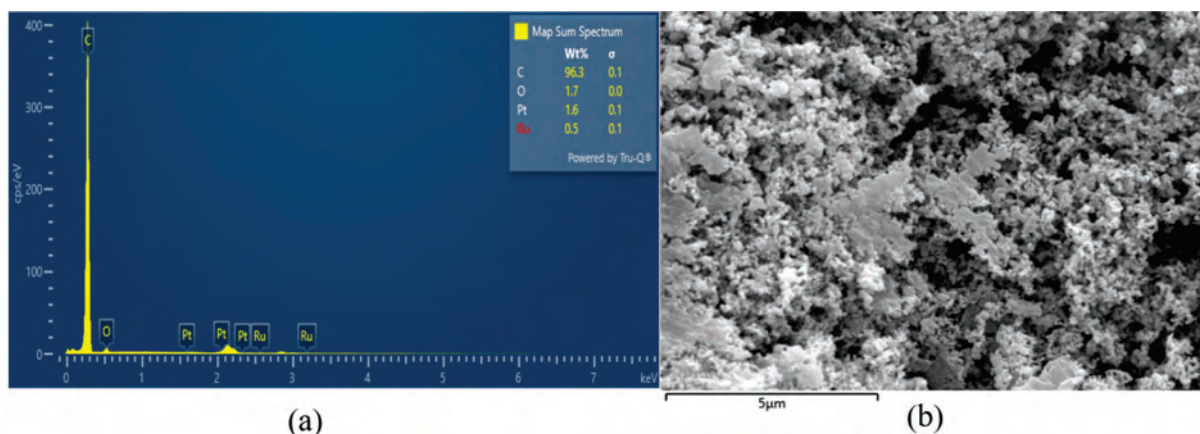
және Pt жүктемесіне қатысты сәйкестендірілді. Циклдік вольтаммограммалар 50 мВ/с сканерлеу жылдамдығында тіркелді және электрохимиялық белсенді бет ауданы (ECSA) сутегі адсорбция-десорбция аймағындағы заряд мәндері негізінде есептелді.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУЛАР

Ұсынылған Pt–Ru/C катализаторының СЭМ/ЭДС кескіндемесі (5 % Pt, Pt:Ru = 1:1) өлшемі ~5-20 мкм болатын сипаттамалық агрегаттар бар көміртекті тасымалдағыштың дамыған кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Беті кішігірім бөлшектерден (~0,1-1,0 мкм) тұрады, олардың арасында шамамен 0,5-5 мкм болатын аралық тесіктер бар, бұл кеуектіліктің жоғары дәрежесін және дамыған нақты беттік ауданды көрсетеді. Элементтік картаға түсіру (ЭДС) негізгі элементтердің біркелкі таралуын көрсетеді. Көміртек картасы (C Kα) бүкіл талдау аймағының біркелкі жабылуын көрсетеді, бұл көміртек тасымалдағышының үздіксіз матрица екенін растайды. Оттегі картасы (O Kα) да біркелкі таралған, бұл беттік оттегі бар функционалды топтардың болуына немесе көміртек бетінің ішінара тотығуына байланысты болуы мүмкін. Pt (Pt Mα) және Ru (Ru Lα) металдарының таралуы жоғары концентрациялы жергілікті аймақтардың пайда болмауынсыз жоғары дәрежелі біртектілікпен сипатталады. Карталарда айқын «ыстық нүктелердің» болмауы ірі металл агломераттарының (>100 нм) жоқтығын көрсетеді және белсенді фазаның тиімді дисперсиясын көрсетеді. Төмен жүктемені ескере отырып (жалпы салмағы ~10%, оның ішінде 5% Pt), Pt–Ru нанобөлшектерінің өлшемдері кейінгі TEM статистикалық талдауы



2-сурет. Pt–Ru/C катализаторының СЭМ кесіндемесі (а) және элементтік карта таралу (ЭДС), (b) сипаттамалары (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)



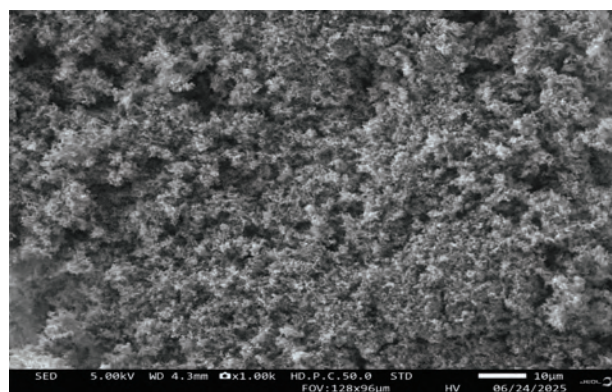
3-сурет. (a) Элементтік құрамның ЭДС спектрі және
(b) Pt-Ru/C катализаторының морфологиясының СЭМ кескіні (5% Pt, Pt:Ru = 1:1)

арқылы нақтыланды және олардың негізгі бөлігі 2-5 нм диапазонында орналасқаны анықталды, бұл СЭМ ажыратымдылығынан төмен және байқалған біркелкі сигнал таралуына сәйкес келеді (2-сурет).

Ұсынылған СЭМ кескіндемесі және Pt-Ru/C катализаторының EDS спектрі (5% Pt, Pt:Ru = 1:1) көміртекті тасымалдағыштың сипаттамалық кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Мұнда шамамен 5–20 мкм өлшемді агрегаттар түзіледі, олар кішірек бөлшектерден (~0,1-1,0 мкм) тұрады, ал бөлшектерде аралық кеуектілігі (0,5–5 мкм) дамыған болып табылады, яғни бұл беткі қабатқа жоғары қолжетімділікті қамтамасыз етеді. ЭДС талдауы негізгі элемент көміртек (C – 96,3%) екенін көрсетеді, бұл көміртек матрицасының басым екенін растайды. Оттегінің мөлшері 1,7% құрайды, бұл беткі функционалды топтардың (–ОН, –COOH) болуына немесе тіреудің ішінара тотығуына байланысты болуы мүмкін. Платина мөлшері 1,6%, ал рутений 0,5% құрайды. Абсолютті мәндер номиналды мәндерден (5% Pt) төмен болғанымен, бұл ЭДС талдауының жергілікті сипатымен және көміртегі сигналының басым болуымен түсіндіріледі. Pt (~2-2,3 кэВ диапазонында) және Ru (~2,5-3 кэВ) сипаттамалық шыңдарының болуы биметалдық белсенді фазаның болуын растайды. Бұл шыңдардың төмен қарқындылығы және қосымша айқын максимумдардың болмауы металдардың жоғары дисперсиясын және ірі агрегаттардың (>100 нм) болмауын көрсетеді. Синтез жағдайларын ескере отырып, Pt-Ru бөлшектерінің өлшемін 2-5 нм диапазонында бағалауға болады, бұл ұқсас катализаторлар үшін типтік мәндерге сәйкес келеді (3-сурет).

Pt-Ru/C катализаторының ұсынылған СЭМ кескіні (×1000 үлкейту, масштаб жолағы 10 мкм) көміртекті тасымалдағыштың біркелкі таралған кеуекті-агломерацияланған құрылымын көрсетеді. Беті шамамен 10-50 мкм өлшемді борпылдақ және кішігірім агрегаттардан (~0,2-1,0 мкм) тұрады. Бұл морфология қара

күйе немесе Vulcan XC-72 сияқты жоғары дисперсті көміртекті материалдарға тән. Құрылым кеуектіліктің жоғары дәрежесімен сипатталады: агрегаттар арасында шамамен 1-10 мкм өлшемді бөлшектер аралық қуыстар бар, бұл ашық кеуекті желіні құрайды. Бұл реактивтер мен реакция өнімдерінің тиімді масса алмасуын қамтамасыз етеді, нәтижесінде олар электрохимиялық процестер үшін өте маңызды. Агрегаттардың беті айқын кедір-бұдырлыққа және дамыған құрылымға ие, бұл жоғары меншікті бет ауданын көрсетеді (әдетте мұндай көміртекті тіректер үшін 200-800 м²/г). Бұл құрылым Pt-Ru металл фазасының тиімді дисперсиясын жеңілдетеді. Мұнда үлкейту кезінде Pt-Ru металл бөлшектері көрінбейді, бұл олардың наноөлшемді өлшемін көрсетеді. ~10% (Pt + Ru) жүктелген катализаторлар әдетте 2-5 нм бөлшектердің өлшемдерін көрсетеді, бұл осы СЭМ режимінің ажыратымдылығынан айтарлықтай төмен екендігін анықтайды. Көрінетін агрегаттардың болмауы (>100 нм) белсенді фазаның жоғары дисперсия дәрежесін және металдардың көміртек бетінде біркелкі таралуын жанама түрде растайды (4-сурет).



4-сурет. Pt-Ru/C катализаторының беті мен морфологиясының ×1000 үлкейтудегі СЭМ кескіні (масштабы 10 мкм)

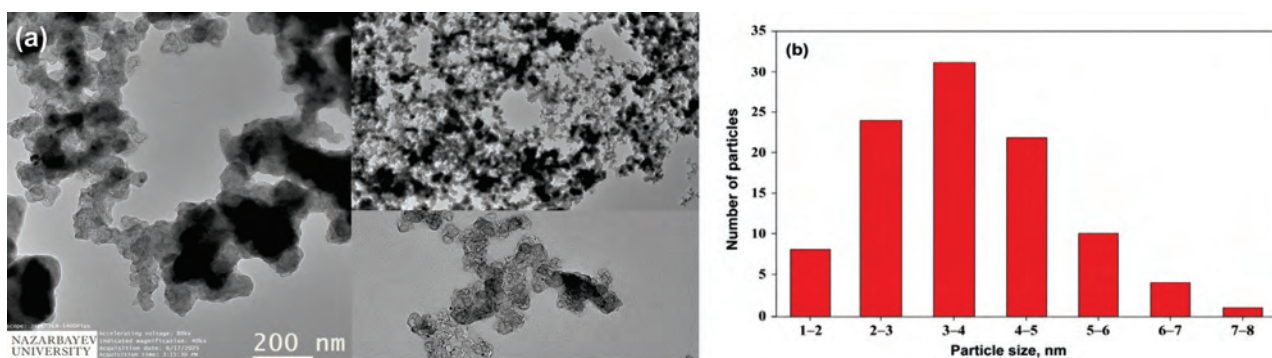
Pt-Ru/C катализаторының ұсынылған трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) кескіндемесі $\sim 40\ 000\times$ үлкейтумен (масштабты жолақ 200 нм) көміртекті тасымалдағыштың дамыған наноқұрылымды морфологиясын көрсетеді, ол өзіне тән тізбекті агрегацияланған құрылымға ие болады. Көміртекті шамамен 20-50 нм өлшемді бастапқы бөлшектерден тұратын, 100-300 нм үлкен кластерлерге біріктірілген тармақталған агрегаттарды құрайды. Бұл құрылым жоғары дисперсті көміртекті материалдарға тән және айтарлықтай меншікті беттік ауданды қамтамасыз етеді. ТЭМ кескіндерінің контрасты көміртекті матрицасының бетінде біркелкі таралған Pt-Ru металл нанобөлшектеріне сәйкес келетін қараңғы аймақтарды анықтауға мүмкіндік береді. Бөлшектердің өлшемі шамамен 2-5 нм диапазонында деп есептеледі, бұл белсенді фазаның дисперсиясының жоғары дәрежесін көрсетеді. Кейбір аймақтарда $\sim 8-10$ нм дейінгі шоғырланған ірілену байқалады, бұл синтез кезінде бөлшектердің ішінара бірігуіне байланысты болуы мүмкін. Көміртекті агрегаттары арасында мезокеуекті диапазонға сәйкес келетін 10-100 нм тән кеуек өлшемдері бар дамыған кеуек құрылымы пайда болады. Бұл морфология реактивтер мен реакция өнімдерінің тиімді тасымалдануын, сондай-ақ каталитикалық белсенді аймақтарда жоғары қолжетімділікті қамтамасыз етеді. Pt және Ru-ның 1:1 қатынасында біркелкі таралуы наноөлшемде айқын фазалық сегрегациясыз биметалдық жүйенің пайда болғанын көрсетеді. Бұл компоненттер арасындағы синергетикалық әсерді жеңілдетеді және материалдың каталитикалық белсенділігі мен тұрақтылығын арттырады (5a-сурет).

Pt-Ru нанобөлшектерінің өлшемдерін нақтылау үшін ТЭМ кескіндері бойынша қосымша статистикалық өңдеу жүргізілді. Өртүрлі аймақтардан алынған ТЭМ кескіндері бойынша 100-ден астам бөлшек талданды. Бөлшек өлшемдерінің негізгі бөлігі 2-5 нм диапазонында орналасқаны анықталды. Өлшемдердің таралу гистограммасы Pt-Ru

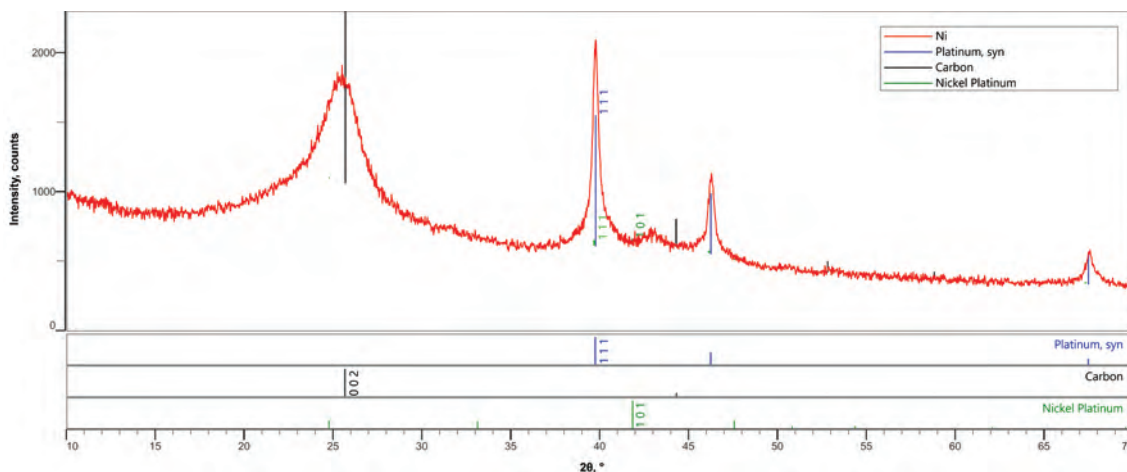
нанобөлшектерінің жоғары дисперстілікпен және салыстырмалы түрде біркелкі таралғанын көрсетті. Орташа бөлшек өлшемі шамамен 3.8 ± 0.9 нм құрады. Кейбір жеке аймақтарда өлшемі 6-8 нм болатын аздаған іріленген бөлшектер байқалғанымен, олардың үлесі төмен болды. Бұл Pt-Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде тиімді дисперсті түрде қалыптасқанын көрсетеді (5b-сурет).

Алынған ТЭМ нәтижелері XRD талдауы бойынша есептелген Pt-Ru кристаллит өлшемдерімен жақсы сәйкес келеді және Pt-Ru нанобөлшектерінің нанокристалды әрі жоғары дисперсті құрылымын растайды.

Pt-Ru/C катализаторының рентгендік дифракциялық суреті көміртекті нанотүтікшелерге сәйкес келетін $2\theta \approx 25-26^\circ$ аймағында қарқынды кең максимумды көрсетеді. Бұл шыңның кең сипаты көміртекті тіреудің наноқұрылымды және ішінара аморфты күйін, жоғары дәрежелі ақаулық пен дамыған беттік ауданды көрсетеді. Бұл шағылудың жоғары қарқындылығы катализатор құрамында көміртегі фазасының басым екенін көрсетеді. Pt және Ru металл фазаларына қатысты әлсіз шыңдар $2\theta \approx 39-41^\circ$ және $43-46^\circ$ аймақтарында байқалады. $39-40^\circ$ маңындағы шың бет-орталықтанған текше платинаның (111) жазықтығына сәйкес келеді, ал $43-45^\circ$ аймағындағы шағылыстар рутенийдің болуымен байланысты. Металл шыңдарының төмен қарқындылығы мен кеңеюі көміртекті тіреудің бетінде біркелкі таралған ұсақ дисперсті Pt және Ru нанобөлшектерінің пайда болғанын көрсетеді. Қосымша айқын дифракциялық максимумдардың болмауы синтезделген материалдың жоғары фазалық тазалығын және айтарлықтай қоспа фазаларының жоқтығын көрсетеді. Алынған нәтижелер белсенді компоненттердің жоғары дәрежедегі дисперсиясы бар нанодисперсті Pt-Ru/C катализаторының сәтті түзілуін растайды, бұл материалдың электрокаталитикалық белсенділігін арттыруда маңызды фактор болып табылады. (6-сурет).



5-сурет. (a) Көміртекті тасымалдағыштың биметалдық Pt-Ru бөлшектерінің наноқұрылымы мен таралуының ТЭМ кескіндері (масштабы 200 нм), (b) Pt-Ru нанобөлшектерінің өлшемдік таралу гистограммасы

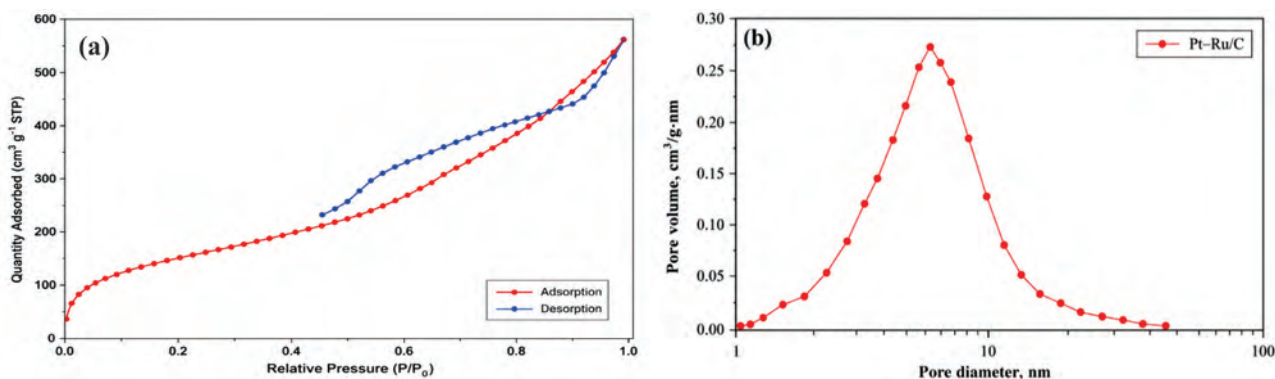


6-сурет. Көміртек, платина және рутений фазаларын анықтайтын Pt-Ru/C катализаторының рентгендік дифракция (XRD) диаграммасы

Pt-Ru/C катализаторы үшін ұсынылған азот адсорбциясы-десорбциясы изотермасы IUPAC жіктемесі бойынша IV типті изотермаларға сәйкес келетін сипаттамаларды көрсетеді, бұл материалдың мезокеуекті құрылымының басым екенін дәлелдейді. Адсорбция және десорбция қисықтары $P/P_0 \approx 0,45$ – $0,9$ диапазонында айқын гистерезис ілмегін құрайды, бұл мезокеуектердегі капиллярлық конденсация құбылысымен байланысты. Бастапқы аймақта ($P/P_0 < 0,1$) адсорбцияланған көлемнің күрт ұлғаюы (~ 100 см³/г дейін) байқалады, бұл микрокеуектердің болуын және көміртек тірегінің айтарлықтай меншікті беткі ауданын көрсетеді. Аралық аймақта ($P/P_0 = 0,2$ – $0,5$) адсорбцияның ұлғаюы тегіс болады, бұл мезокеуектердің толтырылуына тән. Гистерезистің болуы көміртек бөлшектерінің агрегаттарынан пайда болған күрделі кеуек геометриясын, мүмкін, саңылауға ұқсас екенін көрсетеді. Жоғары салыстырмалы қысым кезінде ($P/P_0 \rightarrow 1,0$) адсорбцияланған көлемнің ~ 550 – 560 см³/г дейін күрт артуы байқалады, бұл макрокеуектер мен агрегатаралық қуыстардың толтырылуымен байланысты. Бұл микро-, мезо-

және макрокеуектерден тұратын иерархиялық кеуекті құрылымның бар екенін көрсетеді. Адсорбция және десорбция қисықтары арасындағы айырмашылық (гистерезис) тиімді масса алмасуын қамтамасыз етуде маңызды рөл атқаратын дамыған мезокеуектіліктің бар екенін растайды. Бұл құрылым Pt-Ru нанобөлшектерінің біркелкі таралуына ықпал етеді және каталитикалық белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттырады (7a-сурет).

Pt-Ru/C катализаторының азот адсорбция–десорбция изотермалары IV типті изотерма мен айқын гистерезис ілмегін көрсетті, бұл материалдың мезокеуекті құрылымға ие екенін растайды. BET талдауы бойынша Pt-Ru/C катализаторының меншікті бет ауданы шамамен 412 м²/г, жалпы кеуек көлемі шамамен 0.78 см³/г және орташа кеуек диаметрі шамамен 6.8 нм құрады (7b-сурет). Салыстырмалы талдау барысында бастапқы көміртек тасымалдағыштың меншікті бет ауданы шамамен 450 м²/г және кеуек көлемі шамамен 0.85 см³/г екені анықталды (1-кесте). Pt-Ru нанобөлшектерін енгізгеннен кейін меншікті бет ауданы мен кеуек көлемінің аздап төмендеуі көміртекті



7-сурет. (a) Гистерезис циклі бар Pt-Ru/C катализаторының азот адсорбция-десорбциясы изотермасы (BET), (b) Pt-Ru/C катализаторының ВЖН әдісі бойынша кеуек өлшемдерінің таралуы

ОТЫН ЭЛЕМЕНТТЕРІНЕ АРНАЛҒАН Pt–Ru/C БИМЕТАЛДЫҚ КАТАЛИЗАТОРЫНЫҢ СИНТЕЗІ, ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

тасымалдағыш бетінің бір бөлігінің Pt–Ru белсенді фазасымен жабылуына байланысты түсіндірілді. Соған қарамастан материал өзінің дамыған мезокеуекті құрылымын сақтап қалды, бұл реагенттердің тиімді массаалмасуына және электрохимиялық белсенді аймақтардың жоғары қолжетімділігіне ықпал етеді.

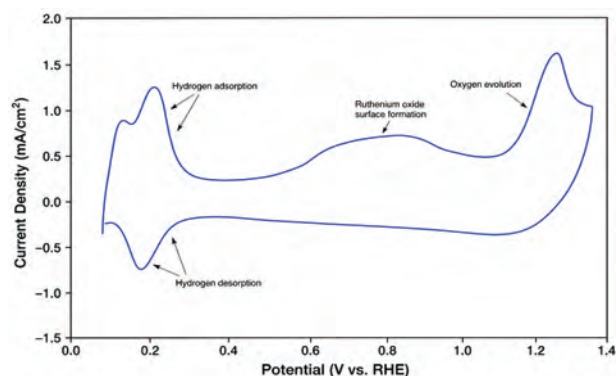
1-кесте. Бастапқы көміртекті тасымалдағыш пен Pt–Ru/C катализаторының BET/V_Н параметрлері

Үлгі	BET бет ауданы, м ² /г	Кеуек көлемі, см ³ /г	Орташа кеуек диаметрі, нм	Құрылым түрі
Бастапқы көміртекті тасымалдағыш	~450	~0.85	~7.2	Мезокеуекті
Pt–Ru/C катализаторы	~412	~0.78	~6.8	Мезокеуекті

Алынған BET параметрлері әдебиетте сипатталған ұқсас Pt–Ru/C катализаторларының көрсеткіштерімен жақсы сәйкес келеді және Pt–Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде тиімді дисперсті түрде қалыптасқанын көрсетеді.

Қышқыл ортадағы Pt–Ru/C катализаторының ұсынылған циклдік вольтамперметрия (CV) қисығы биметалдық платина жүйелеріне тән электрохимиялық қасиеттерді көрсетеді. Төмен потенциалды аймақта (0,05-0,30 В және RHE) сутегі адсорбциясы мен десорбция шыңдары айқын көрінеді. Дегенмен, олардың пішіні таза платинамен салыстырғанда тегістелген болады, бұл Ru болуымен және Pt бетінің өзгеруімен байланысты. Бұл электрондық құрылымның өзгеруін және Pt–Ru катализаторларына тән ерекшелік болып табылатын сутегі адсорбциясы энергиясының төмендеуін көрсетеді. Осы шыңдардың астындағы интегралдық ауданға сүйене отырып, мұндай жүйелер үшін әдетте 40-тан 80 м²/г Pt-ге дейін болатын электрохимиялық белсенді беттік ауданды бағалауға болады. Аралық потенциал аймағында (0,4-0,9 В) Ru оксидінің (Ru–OH, RuO₂) түрлерінің түзілуімен байланысты кең анодтық ток байқалады. Бұл процесс бифункционалды механизм-

де маңызды рөл атқарады, себебі рутений оксиді топтары Pt бетінде адсорбцияланған аралық өнімдердің (мысалы, CO) тотығуын күшейтеді. Бұл кең шыңның болуы Ru-ның каталитикалық процеске белсенді қатысуын растайды. Жоғары потенциалдарда (>1,0 В) оттегінің бөліну реакциясымен байланысты анодтық токтың күрт артуы байқалады. Кері катодтық үлгі оксид түрлерінің тотықсыздануын көрсетеді, бұл сәйкес тотықсыздану тоқының болуымен расталады. Айқын бұрмаланулардан бос және жақсы қайталанатын ілмектері бар қисық пішіні материалдың тұрақты электрохимиялық сипаттамаларын көрсетеді. Қосымша паразиттік шыңдардың болмауы беттің жоғары тазалығын және айтарлықтай қоспалардың жоқтығын көрсетеді (8-сурет).



8-сурет. Сутегі адсорбциясы/десорбциясы және рутений оксидтерінің түзілуінің сипаттамалық аймақтары бар қышқыл ортадағы Pt–Ru/C катализаторының циклдік вольтаммограммасы

Алынған нәтижелер әдебиетте сипатталған ұқсас Pt–Ru/C катализаторларымен салыстырғанда төмен платина жүктемесі кезінде де жоғары дисперстілік пен дамыған мезокеуекті құрылымның сақталатынын көрсетті. Белсенді фазаның біркелкі таралуы және Pt–Ru нанобөлшектерінің шағын өлшемдері электрохимиялық белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттыруға ықпал етеді.

2-кесте. Әдебиеттегі Pt–Ru/C катализаторларымен салыстырғандағы құрылымдық және электрохимиялық параметрлер

Катализатор	Pt мөлшері	Бөлшек өлшемі, нм	BET бет ауданы, м ² /г	Кеуек көлемі, см ³ /г	ECSA, м ² /г Pt	Ерекшелігі	Дереккөз
Pt–Ru/C (осы жұмыс)	5 wt. %	2–5	~412	~0.78	40–80	Жоғары дисперсті Pt–Ru нанобөлшектері және дамыған мезокеуекті құрылым	Осы жұмыс
Pt–Ru/C	10 wt. %	3–6	280	0.52	35–60	Метанол тотығуына арналған PtRu/C катализаторы	[7]
Pt–Ru/C	20 wt. %	4–8	250	0.48	30–55	PEMFC үшін PtRu қорытпасы	[8]
Pt–Ru/C	10 wt. %	2–4	365	0.63	50–75	Жоғары ECSA және жақсы дисперстілік	[9]
Pt–Ru/C	15 wt. %	5–10	210	0.40	25–45	Агломерация әсері байқалған	[10]
Pt–Ru/C	5 wt. %	2–5	390	0.70	45–70	Төмен Pt жүктемесінде жоғары белсенділік	[11]

2-кестеден көрініп тұрғандай, осы жұмыста алынған Pt-Ru/C катализаторы төмен платина мөлшерінде жоғары меншікті бет ауданы, дамыған мезокеуекті құрылым және жоғары электрохимиялық белсенді бет ауданы арқылы сипатталады. Pt-Ru нанобөлшектерінің 2–5 нм диапазонында біркелкі таралуы белсенді аймақтардың қолжетімділігін арттырып, төмен температуралы PEMFC және DMFC жүйелерінде қолдануға перспективалы екенін көрсетеді.

Қорытынды

Бұл зерттеуде 5% Pt және Pt:Ru атомдық қатынасы 1:1 болатын биметаллдық Pt-Ru/C катализаторы көміртекті тасымалдағышта химиялық тотықсыздану арқылы сәтті синтезделді. Құрылымы мен қасиеттерін кешенді зерттеу көміртекті матрицаның бетіне біркелкі таралған. ТЕМ статистикалық өңдеуі бойынша орташа өлшемі 3.8 ± 0.9 нм құрайтын Pt-Ru нанобөлшектері бар жоғары дисперсті белсенді фазаның пайда болғанын анықталды. СЭМ және ТЭМ деректері көміртекті тасымалдағыштың агрегат өлшемдері 5-50 мкм болатын дамыған агломерацияланған құрылым түзетінін, жоғары кеуектілікті қамтамасыз ететінін көрсетті. Рентгендік дифракциялық талдау Pt-Ru нанокристалды құрылымын $2\theta \approx 40-47^\circ$ аймағында тән шағылысулармен және айқын фазалық сегрегацияның болмауымен растады. Шеррер теңдеуін пайдаланып есептелген кристаллит өлшемі $\sim 2-5$ нм құрайды. ВЕТ/VJH талдауы Pt-Ru/C катализаторының жоғары меншікті бет ауданымен (~ 412 м²/г), дамыған мезокеуекті құрылымымен және шамамен 6.8 нм орташа кеуек диаметрімен сипатталатынын көрсетті. Бастапқы көміртекті тасымалдағышпен салыстыру Pt-Ru белсенді фазасының енгізілуі нәтижесінде бет ауданы мен кеуек көлемінің аздап төмендегенін, алайда материалдың дамыған кеуекті құрылымы сақталғанын көрсетті. 0,5 М H₂SO₄-та циклдік вольтамперметрия арқылы жүргізілген электрохимиялық зерттеулер 0,05-0,30 В диапазонындағы сутегі адсорбция-десорбция шыңдарының сипаттамасын, сондай-ақ RHE-ге қарсы 0,4-0,9 В диапазонындағы рутений оксиді түрлерінің түзілуін анықтады, бұл екі функциялы механизмнің жүзеге асырылуын растайды. Катализатордың электрохимиялық белсенді беткі ауданы 40-80 м²/г Pt құрайды, бұл белсенді аймақтардың жоғары қолжетімділігін көрсетеді. Осылайша, алынған Pt-Ru/C катализаторы құрылымдық және электрохимиялық қасиеттердің оңтайлы үйлесімімен сипатталды. Зерттеу нәтижелері төмен платина мөлшерінде жоғары дисперсті Pt-Ru нанобөлшектерін және дамыған мезокеуекті құрылымды алуға мүмкіндік беретін синтез тәсілінің тиімді екенін көрсетті. Pt-Ru белсенді фазасының көміртекті тасымалдағыш бетінде біркелкі таралуы және бифункционалды механизмнің байқалуы катализатордың жоғары электрохимиялық белсенділігіне ықпал етеді.

Алғыс білдіру

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің BR24992964 «Каспий теңізінің Қазақстандық секторында теңіз операцияларының тиімділігін және экологиялық тұрақтылығын дамыту үшін интеграцияланған энергия үнемдеу технологияларын әзірлеу» бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру жобасы аясында жасалды.

Қолданылған әдебиет тізімі / REFERENCES

1. Osman S. H., Kamarudin S. K., Shaari N., Zakaria Z. Low-temperature fuel cell technology development and issues: an overview // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2025. – Vol. 50, No. 13. – P. 9675–9688.
2. Din M. A. U., Idrees M., Jamil S., Irfan S., Nazir G., Mudassir M. A., Saidur R. Advances and challenges of methanol-tolerant oxygen reduction reaction electrocatalysts for the direct methanol fuel cell // *Journal of Energy Chemistry*. – 2023. – Vol. 77. – P. 499–513.
3. Liu P., Xu S. A review of low-temperature proton exchange membrane fuel cell degradation caused by repeated freezing start // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2023. – Vol. 48, No. 22. – P. 8216–8246.
4. Hu X., Yang B., Ke S., Liu Y., Fang M., Huang Z., Min X. Review and perspectives of carbon-supported platinum-based catalysts for proton exchange membrane fuel cells // *Energy & Fuels*. – 2023. – Vol. 37, No. 16. – P. 11532–11566.
5. Nie Y., Shi Z., Li B., Meyer Q., Zhao C. Engineering platinum-based alloy catalysts for oxygen reduction reaction in hydrogen fuel cells: A mini-review // *Energy & Fuels*. – 2025. – Vol. 39, No. 34. – P. 16049–16064.
6. Alonso-Vante N. Parameters affecting the fuel cell reactions on platinum bimetallic nanostructures // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2023. – Vol. 6, No. 1. – P. 3.
7. Liu Z., Ling X. Y., Su X., Lee J. Y. Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – Vol. 108, No. 24. – P. 8234–8240.
8. Li L., Xing Y. Pt-Ru nanoparticles supported on carbon nanotubes as methanol fuel cell catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, No. 6. – P. 2803–2808.
9. Maiyalagan T., Alaje T. O., Scott K. Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – Vol. 116, No. 3. – P. 2630–2638.
10. Zeng J., Francia C., Dumitrescu M. A., Monteverde Videla A. H., Ijeri V. S., Specchia S., Spinelli P. Electrochemical performance of Pt-based catalysts supported on different ordered mesoporous carbons (Pt/OMCs) for oxygen reduction reaction // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2012. – Vol. 51, No. 22. – P. 7500–7509.
11. Wang D., Zhuang L., Lu J. An alloying-degree-controlling step in the impregnation synthesis of PtRu/C catalysts // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111, No. 44. – P. 16416–16422.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО
КАТАЛИЗАТОРА РТ–РУ/С ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**С. Опахай^{1*}, К. А. Кутербеков¹, К. Ж. Бекмырза¹, А. М. Кабышев¹, Ж. С. Зейнулла¹,
С. Сырлыбеккызы², А. И. Койшина², Е. Пангалиев²**

¹ *Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

² *Каспийский университет технологии и инженеринга им. Ш. Есенова, Актау, Казахстан*

* E-mail для контактов: serikzhan.opakhai07@gmail.com

В статье представлен синтез и всестороннее исследование биметаллического катализатора Pt-Ru/C с содержанием Pt 5% по массе и атомным соотношением Pt:Ru 1:1, полученного методом химического восстановления на углеродной подложке. Морфология и структура материала были изучены с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, которые выявили образование высокодисперсных наночастиц Pt-Ru размером около 2-5 нм, равномерно распределенных по поверхности углеродной матрицы. Элементный состав и однородность распределения компонентов были подтверждены энергодисперсионной спектроскопией. Фазовый состав катализатора был изучен методом рентгеновской дифракции, результаты которой указывают на образование нанокристаллической структуры Pt-Ru без явного фазового разделения. Структурные характеристики поверхности, определенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, показали наличие развитой мезопористой структуры с высокой удельной поверхностью и пористостью, обеспечивающей эффективный массоперенос. Электрохимические свойства катализатора были оценены с помощью циклической вольтамперметрии в растворе 0,5 М H₂SO₄. Результаты показывают пики адсорбции-десорбции водорода, а также образование частиц оксида рутения, что указывает на реализацию бифункционального механизма. Катализатор демонстрирует высокую электрохимическую активность и стабильность благодаря равномерному распределению активной фазы и развитой поверхности носителя. Таким образом, полученный катализатор Pt-Ru/C характеризуется оптимальными структурными и электрохимическими свойствами и является эффективным материалом для использования в низкотемпературных топливных элементах.

Ключевые слова: катализатор Pt–Ru/C, биметаллические наночастицы, углеродный носитель, химическое восстановление, мезопористая структура, удельная площадь поверхности, циклическая вольтамперметрия, топливные элементы.

SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE BIMETALLIC
CATALYST PT–RU/C FOR FUEL CELLS

**S. Opakhai^{1*}, K. A. Kuterbekov¹, K. Zh. Bekmyrza¹, A. M. Kabyshev¹, Zh. S. Zeinulla¹,
S. Syrlybekkyzy², A. I. Koishina², E. Pangaliev²**

¹ *Eurasian National University named after L.N. Gumilyov, st. Satpayeva 2, Astana, Kazakhstan*

² *Caspian University of Technology and Engineering named after. Sh. Yesenova, Aktau, Kazakhstan*

* E-mail for contacts: serikzhan.opakhai07@gmail.com

This article presents the synthesis and comprehensive study of a bimetallic Pt-Ru/C catalyst with a Pt content of 5% by weight and a Pt:Ru atomic ratio of 1:1, obtained by chemical reduction on a carbon support. The morphology and structure of the material were studied using scanning and transmission electron microscopy, which revealed the formation of highly dispersed Pt-Ru nanoparticles with a size of about 2-5 nm, uniformly distributed over the surface of the carbon matrix. The elemental composition and homogeneity of the component distribution were confirmed by energy-dispersive spectroscopy. The phase composition of the catalyst was studied by X-ray diffraction, the results of which indicate the formation of a nanocrystalline Pt-Ru structure without obvious phase separation. The structural characteristics of the surface, determined by low-temperature nitrogen adsorption-desorption, showed the presence of a developed mesoporous structure with a high specific surface area and porosity, ensuring efficient mass transfer. The electrochemical properties of the catalyst were evaluated using cyclic voltammetry in a 0.5 M H₂SO₄ solution. The results reveal hydrogen adsorption-desorption peaks, as well as the formation of ruthenium oxide particles, indicating a bifunctional mechanism. The catalyst exhibits high electrochemical activity and stability due to the uniform distribution of the active phase and the developed support surface area. Thus, the resulting Pt–Ru/C catalyst is characterized by optimal structural and electrochemical properties and is an effective material for use in low-temperature fuel cells.

Keywords: Pt–Ru/C catalyst, bimetallic nanoparticles, carbon support, chemical reduction, mesoporous structure, specific surface area, cyclic voltammetry, fuel cells.