

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Южный федеральный университет»

*На правах рукописи*



**ПЛАТИНОВЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА  
КОМПОЗИЦИОННЫХ И ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ**

**НОВОМЛИНСКИЙ ИВАН НИКОЛАЕВИЧ**

**02.00.05 – Электрохимия**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель  
профессор,  
доктор химических наук  
Гутерман В.Е.

Ростов-на-Дону-2019

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	7
<b>1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....</b>	<b>12</b>
1.1. Топливные элементы .....	12
1.2. Платиноуглеродные электрокатализаторы для водородо- воздушных и спиртовых ТЭ.....	17
1.2.1. Методы получения катализаторов .....	18
1.2.2. Направления совершенствования электрокатализаторов ..	24
1.3. Стабильность электрокатализаторов .....	25
1.4. Платиновые электрокатализаторы на оксидных носителях .....	28
1.5. Активность и стабильность катализаторов на оксидных носителях .....	28
1.6. Методы получения оксидных носителей.....	32
<b>2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>	<b>35</b>
2.1. Материалы.....	35
2.2. Методика электролитического получения Pt/C .....	36
2.3. Методика электролитического получения SnO <sub>2</sub> /C .....	37
2.4. Методика получения Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) .....	38
2.5. Методика получения SnO <sub>2</sub> и Pt/ SnO <sub>2</sub> .....	38
2.6. Методика получения TiO <sub>2</sub> и Pt/TiO <sub>2</sub> .....	40
2.7. Методики определения химического состава полученных катализаторов.....	41
2.7.1. Определение массовой доли металлов методом гравиметрии .....	41

2.7.2.	Определение соотношения металлов в Pt/SnO <sub>2</sub> и Pt/TiO <sub>2</sub> образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа .....	41
2.8.	Методики изучения структурных характеристик материалов .....	42
2.8.1.	Рентгенографическое исследование .....	42
2.8.2.	Электронно-микроскопические исследования .....	43
2.9.	Электрохимические методы исследований .....	44
2.9.1.	Методика подготовки электродов для электрохимических измерений .....	44
2.9.2.	Стандартизация поверхности материалов в ходе предварительного циклирования .....	45
2.9.3.	Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии .....	45
2.9.4.	Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде .....	47
2.9.5.	Оценка степени деградации электрокатализаторов в процессе длительного циклирования .....	48
2.9.6.	Оценка каталитической активности в реакции электроокисления спиртов .....	49
3.	ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ Me/C И Me <sub>x</sub> O <sub>y</sub> /C МАТЕРИАЛОВ .....	51
4.	Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ДИОКСИД ОЛОВА .....	68
4.1.	Синтез и структурные характеристики дисперсного диоксида олова .....	68

4.2.	Электрохимические характеристики Pt/SnO <sub>2</sub> электрокатализаторов .....	74
5.	ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА .....	79
5.1.	Структурные характеристики .....	79
5.2.	Электрохимическое поведение полученных Pt/TiO <sub>2</sub> материалов.	82
6.	ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДНО-УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ.....	88
6.1.	Структурные характеристики Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) электрокатализаторов	89
6.2.	Электрохимическое поведение электрокатализаторов .....	93
7.	ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ .....	99
7.1.	Активность электрокатализаторов в реакции электроокисления метанола .....	99
7.2.	Активность электрокатализаторов в реакции электроокисления этанола .....	102
7.3.	Влияние состава оксидно-углеродного носителя на потенциалы начала электроокисления спиртов.....	104
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	107
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	109
	Благодарности.....	129

## Список обозначений и сокращений

ТЭ – топливный элемент

МЭБ – мембранно-электродный блок

НТЭ – низкотемпературный топливный элемент

РВК – реакция восстановления кислорода

РОМ – реакция окисления метанола

ЦВА – циклическая вольтамперометрия, циклическая вольтамперограмма

НЧ – наночастица (ы)

ЭГ – этиленгликоль

ОКР – область когерентного рассеивания

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

РФА – рентгенофазовый анализ

ВДЭ – вращающийся дисковый электрод

РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

$D_{(111)}$  – средний размер кристаллитов, нм

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения

FWHM – полная ширина пика на половине его высоты, рад

$\theta$  – угол между падающим лучом и отражающейся плоскостью (Брэгговский угол), рад

$D_{\text{ср}}$  – средний размер наночастиц, нм

ЭХАП – площадь электрохимически активной поверхности платины,  
 $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$

$S_{\text{г}}$  – расчетная геометрическая площадь поверхности платины,  $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$

$v$  – скорость развертки потенциала,  $\text{мВ}/\text{с}$

$\omega$  – скорость вращения дискового электрода

$n$  – количество электронов участвующих в электрохимической реакции

$I_{\text{к}}$  – кинетический ток,  $\text{А}$

$I_{\text{масс}}$  – удельный ток в расчете на массу платины,  $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$

$I_{\text{удел}}$  – удельный ток в расчете на площадь поверхности платины,  
 $\text{А}/\text{м}^2(\text{Pt})$

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Наиболее распространенными электрокатализаторами, используемыми в низкотемпературных топливных элементах, являются платиносодержащие материалы. Особое значение имеет поиск катализаторов, сочетающих высокую активность в токообразующих реакциях и стабильность. Оксидные материалы, выступающие в качестве более стабильной альтернативы по отношению к углеродным носителям, могут повышать каталитическую активность за счет электронного взаимодействия с нанесенными наночастицами платины, увеличивая при этом срок эффективной работы катализаторов.

*Актуальность темы диссертационной работы в научном плане подтверждена поддержкой Российского научного фонда (грант №16-19-10115), Минобрнауки (соглашение № 13.3005.2017/ПЧ), Южного федерального университета (грант № 213.01-07.2014/ПЧВГ).*

### **Степень разработанности темы исследования.**

В настоящее время опубликовано большое количество работ по электрокатализаторам на основе неуглеродных носителей, из которых очевидно, что платиновые электрокатализаторы на основе оксидных носителей представляют интерес (стабильность, трехграничный эффект и др.) и, в то же время, их использование ставит ряд проблем, требующих решения. В числе этих проблем а) необходимость обеспечения высокой электронной проводимости носителя, минимизация количества НЧ платины, «выключенных» из электрокатализа; б) обеспечение высокой площади поверхности носителя, пригодной для равновероятного закрепления неагрегированных (предотвращение агрегации) НЧ платины; в) обеспечение высокой микропористости каталитического слоя в МЭБ, необходимое для эффективного подвода реагентов и отвода продуктов ( $H_2O$  и  $CO_2$ ) к/от НЧ платины; г) равномерное размещение макромолекул нафiona в

сформированном каталитическом слое. Попытки решить эти проблемы связаны как с повышением электронной проводимости частиц самого носителя, так и с формированием углеродсодержащих композитов, в которых углерод играет роль электропроводящей добавки. В последнем случае важно обеспечить оптимальные состав и структуру  $MO_x/C$  композитов, оценить влияние углерода на активность и стабильность таких материалов. Также очевидно, что развитие методик получения самих электрокатализаторов, оксидных или композиционных носителей расширяет возможности управления составом и структурой активных материалов, может быть весьма полезно для разработки технологичных методов их производства.

**Цели настоящей работы** состояли в получении платиновых наноструктурных катализаторов на основе оксидных  $MO_2$  ( $M=Sn,Ti$ ) и композиционных ( $SnO_2/C$ ) носителей, демонстрирующих высокие функциональные характеристики (стабильность и активность в реакциях электровосстановления кислорода (РВК), электроокисления спиртов и оксида углерода II). Для этого необходимо было разработать способы получения материалов, изучить их состав и структуру, исследовать электрохимическое поведение.

**Научная новизна.** Разработан оригинальный метод синтеза дисперсных  $M/C$  и  $MO_x/C$  материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на частицы углеродного носителя, находящиеся в суспензии.

Получены нанесенные на дисперсные неуглеродные носители ( $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ) наноструктурные платиновые электрокатализаторы, сочетающие повышенную, по сравнению с  $Pt/C$  аналогами, устойчивость к деградации и активность в РВК.

Установлено, что повышение электронной проводимости каталитически активных  $Pt/SnO_2$  и  $Pt/TiO_2$  материалов за счет их смешения с углеродной сажей позволяет повысить масс-активность электрокатализаторов.



Получены электрокатализаторы на основе оксидно-углеродного нанокompозита ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ), обладающие повышенной активностью в РВК и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами.

Установлено, что использование композиционного оксидно-углеродного ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) носителя позволяет существенно увеличить активность платины в реакциях электроокисления спиртов и оксида углерода (II).

### **Теоретическая значимость результатов работы.**

Развиты теоретические представления о влиянии состава и структуры платиносодержащих систем на основе оксидов металлов (олова и титана), и их композиций с углеродом, на электрохимическое поведение таких материалов при их использовании в качестве электрокатализаторов РВК, реакций электроокисления спиртов и СО.

### **Практическая значимость.**

Разработан оригинальный метод синтеза дисперсных М/С и  $\text{MO}_x/\text{C}$  материалов, базирующийся на электроосаждении металлов из растворов их соединений на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Наночастицы платины, нанесенные на данные носители, могут обладать повышенной активностью в токообразующих реакциях и устойчивостью к деградации по сравнению с коммерческими аналогами.

Получены платиносодержащие электрокатализаторы на основе оксидных и композиционного ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) носителей, перспективные для использования в мембранно-электродных блоках низкотемпературных ТЭ.

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

1. Способ электрохимического осаждения металлов на поверхность находящегося в суспензии углеродного носителя, позволяет формировать равномерные наноструктурные композиты М/С или  $\text{MO}_x/\text{C}$ .
2. Использование наночастиц диоксида олова и диоксида титана в качестве носителя позволяет увеличить стабильность электрокатализаторов по сравнению с Pt/С.

3. Использование композиционного носителя  $\text{SnO}_2/\text{C}$ , полученного методом электрохимического осаждения, вместо углеродной сажи (Vulcan XC72) позволяет повысить активность платины в РВК и устойчивость катализатора к деградации за счет влияния  $\text{SnO}_2$ .

4. Платиновые электрокатализаторы на основе композиционных носителей  $\text{SnO}_2/\text{C}$  обладают более высокой активностью в реакциях электроокисления спиртов и CO по сравнению со стандартными Pt/C образцами.

**Личный вклад соискателя** в работу заключается в разработке оригинальной методики получения композиционных носителей и электрокатализаторов, в изучении их состава, структуры и электрохимического поведения. Автором сформулированы задачи и выбраны методы исследования, получены Pt/C,  $\text{SnO}_2/\text{C}$ , Pt/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) материалы, изучены структурные характеристики трехкомпонентных катализаторов, кинетика реакций электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов, выполнены коррозионно-морфологические испытания, а также произведена интерпретация полученных результатов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность результатов исследования обеспечивается использованием комплекса современных физических и физико-химических методов исследования и согласованием результатов, полученных этими методами. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. В целом полученные экспериментальные данные согласуются с данными, известными из литературы.

Материалы диссертации доложены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2017, 2019); VI и VII Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж,

2015; 2018); Международной конференции молодых ученых «Менделеев-2017» (СПб, 2017); 14-м Международном совещании "Фундаментальные проблемы ионки твердого тела" (Черноголовка, 2018); Международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов - 16" (СПб, 2016), 14-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2018); 10-ой Конференции «Физико – химические проблемы возобновляемой энергетики» (СПб, 2013).

### **Публикации**

Основное содержание работы изложено в 5 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК. По результатам исследования получены 3 авторских свидетельства: 2 патента на изобретения и 1 программа для ЭВМ. Основные положения работы представлены на 9 конференциях всероссийского и международного уровней.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 129 страницах, состоит из введения, 7 глав, выводов, содержит 39 рисунков, 7 таблиц и список литературы (157 наименований).

## 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Топливные элементы

В настоящее время основными энергоносителями являются ископаемые источники энергии: природный газ, нефть и уголь. С текущими темпами развития производства и потребления энергии эти источники энергии будут истощены через несколько сотен лет [1]. Кроме того, все большие экологические проблемы создают вредные вещества, образующиеся в результате сгорания топлив, так же, как и растущее содержание углекислого газа в атмосфере. На этом фоне большую популярность набирают разработки в области возобновляемой энергетики [1]. Одним из перспективных направлений развития альтернативной (водородной) энергетики являются топливные элементы (ТЭ).

Топливные элементы – это электрохимические устройства, позволяющие преобразовать химическую энергию непосредственно в электрическую и тепловую энергии. Основными компонентами ТЭ являются электролит, контактирующий с пористыми электродами, на которые подаются реагирующие вещества [2-4]. В результате на электродах возникают токообразующие полуреакции: на аноде протекает процесс окисления, на катоде – восстановления. Электрический ток вырабатывается до тех пор, пока подаются реагирующие вещества.

В отличие от аккумуляторных батарей ТЭ не требует длительной перезарядки, в результате чего устройства на основе ТЭ обладают большей мобильностью [2-4].

В зависимости от типа электролита, материала катода и анода, рабочей температуры выделяют низкотемпературные, твердооксидные, щелочные, фосфорнокислые топливные элементы, топливные элементы на основе

расплава карбонатов и топливные элементы для прямого окисления спиртов [5].

Общую концепцию низкотемпературного топливного элемента (НТЭ) впервые представил в 1839 году Уильям Гроув [6]. НТЭ Гроува представлял собой платиновые электроды, погруженные в растворы кислоты, сквозь которые пропускаться водород и кислород. Несмотря на то, что плотность тока была достаточно низкой вследствие малой площади соприкосновения между электродом и реагирующими веществами, эксперимент У. Гроува показал возможность работы топливного элемента. С тех пор топливные элементы прошли путь от концептуальной возможности до коммерчески реализованного продукта. Классифицируя низкотемпературные топливные элементы по природе восстановителя, в качестве наиболее востребованных можно выделить водородо-воздушные и метанольные ТЭ. В результате работы водородо-воздушных НТЭ образуется вода и некоторое количество тепла, как следствие протекания необратимых процессов. Продуктом окисления метанола в метанольных топливных элементах является  $\text{CO}_2$ .

Современные НТЭ представляют собой более сложное устройство по сравнению с прототипом 1839 года. Центральной частью единичного мембранно-электродного блока НТЭ является полимерная ионообменная мембрана. С обеих сторон мембраны находятся пористые электроды, в роли которых чаще всего выступают композиционные материалы, содержащие наночастицы платины. Общая схема, характеризующая устройство и принцип работы водородо-воздушного НТЭ, представлена на рисунке 1.1. Аналогичное устройство имеет мембранно-электродный блок метанольного ТЭ, однако в этом случае на аноде протекает окисление метанола.

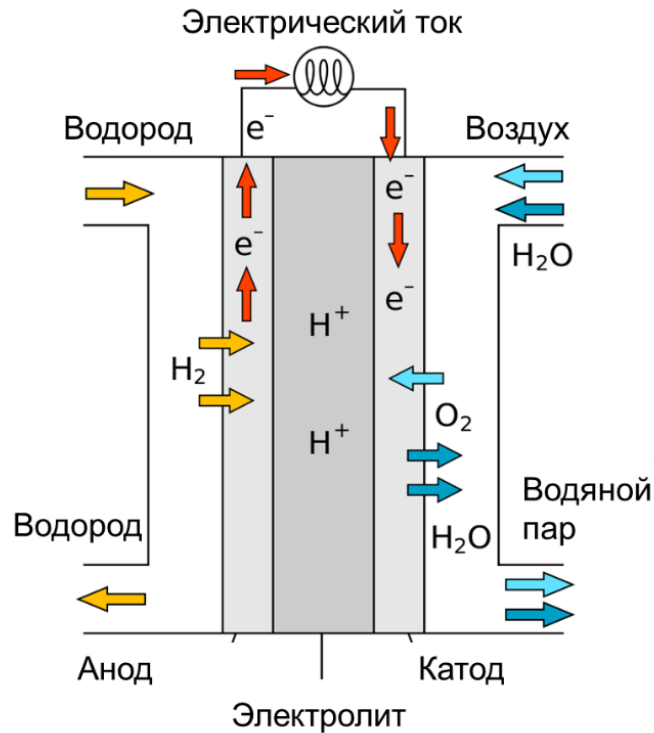
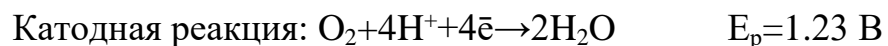
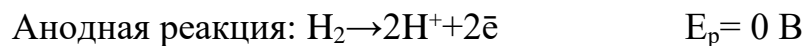


Рисунок 1.1 – Схематическое изображение мембранно-электродного блока водородо-кислородного топливного элемента. Боковой срез [7]

Водород в процессе работы ТЭ каталитически окисляется на аноде, превращаясь в протоны. Электроны, образовавшиеся в ходе окисления, переходят во внешнюю цепь. В свою очередь через мембрану происходит перенос протонов в прикатодное пространство. На катоде подаваемый кислород воздуха диссоциирует на атомы, которые принимают электроны, образовавшиеся на аноде. В результате реакции образуется отрицательно заряженный ион кислорода, присоединяющий протоны с образованием воды. Реакции, протекающие в ТЭ, представлены ниже.



Теоретически рассчитанное значение ЭДС водородно-воздушного ТЭ составляет 1.23 В. Однако, на практике разность потенциалов между катодом и анодом ниже. Наблюдаемое снижение ЭДС в значительной степени

обусловлено замедленной кинетикой реакции восстановления кислорода (РВК). Незначительная доля перенапряжения относится к реакции окисления водорода. Существует также омическое падение напряжения, обусловленное внутренним сопротивлением топливного элемента. В отличие от РВК окисление водорода – быстрый процесс, который протекает на платиновом катализаторе практически без потерь. Поэтому в течение длительного времени основное внимание уделяется исследованиям реакции восстановления кислорода.

Связь в молекуле кислорода (O=O) достаточно стабильна (498 кДж/моль), вследствие чего её разрыв затруднен [8]. Кроме того, восстановление кислорода – сложный многостадийный процесс, который может протекать с образованием побочных продуктов. Механизм реакции восстановления кислорода описывается упрощенной схемой [9-10], представленной на рисунке 1.2.

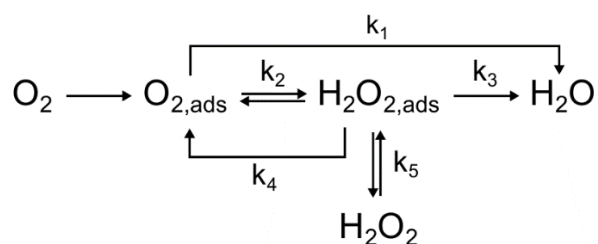
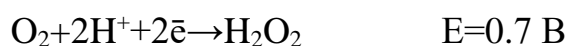


Рисунок 1.2 – Механизм протекания реакции электровосстановления кислорода на платине [9]

При подаче газа на электрод происходит диффузия кислорода к поверхности катализатора, на который происходит их ( $\text{O}_{2,\text{ads}}$ ) адсорбция. Электрохимическое восстановление кислорода после этого может произойти непосредственно по четырехэлектронному механизму (константа скорости  $k_1$ ). При реализации этого механизма образования пероксида водорода не происходит. Второй механизм заключается в превращении кислорода в воду с образованием промежуточного продукта – пероксида водорода по двухэлектронному механизму. Адсорбированная молекула пероксида

водорода ( $\text{H}_2\text{O}_{2,\text{ads}}$ ) может вновь окисляться в кислород ( $\text{k}_2$ ) или восстанавливаться далее до воды ( $\text{k}_3$ ). Также может протекать каталитическая диссоциация перекиси ( $\text{k}_4$ ) и десорбция с поверхности металла ( $\text{k}_5$ ) [9]. Потенциал реакции восстановления кислорода до пероксида водорода составляет 0.7 В, что, в конечном итоге, приводит к снижению ЭДС топливного элемента.



Прямое восстановление кислорода до воды по четырехэлектронному механизму более предпочтительно еще и потому, что образование пероксида водорода может привести к окислению катализатора и мембраны, что, в свою очередь, снижает долговечность НТЭ [11].

Весьма перспективным типом низкотемпературных топливных элементов являются топливные элементы прямого окисления спиртов, использующие в качестве топлива органические спирты вместо водорода. Подобные системы чаще всего применяются в портативных источниках энергии и обладают рядом преимуществ по сравнению с водородно-воздушными ТЭ. Спирты – перспективный источник энергии, обладающий сопоставимой с бензином и другими углеводородами энергоемкостью [12]. Топливные элементы прямого окисления спиртов используют в качестве топлива жидкие спирты, которые гораздо практичнее в хранении по сравнению с водородом. Кроме того, использование спиртов в качестве топлива экономически более выгодно, т.к. их крупномасштабное производство уже имеется и не требует дополнительных затрат на создание новых производственных линий.

Устройство топливных элементов прямого окисления спиртов сходно с представленным на рис.1.1. Отличие заключается лишь в том, что в анодную часть подается спирт, который окисляясь, дает электроны во внешнюю цепь. В случае использования метанола на аноде протекает процесс по реакции:



$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 6\bar{e} + 6\text{H}^+$ . В отличие от метанола, механизм окисления этанола включает отдачу суммарно 12 электронов:  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 12\bar{e} + 12\text{H}^+$  [13-18]

В качестве топлива для спиртовых топливных элементов применяют метанол, но пытаются найти условия и материалы, позволяющие использовать в этих целях этанол, 1-пропанол, 2-пропанол, этиленгликоль. Наиболее экономически обоснованным является использование метанола и этанола [19]. ЭДС метанольно-воздушного (1.21 В) и этанольно-воздушного (1.14 В) ТЭ близки к значению таковой для водородно-воздушного ТЭ. К сожалению, несмотря на некоторые преимущества спиртов перед водородом, имеются определенные трудности, связанные с недостаточно высокой активностью анодных катализаторов. Диффузия спиртов через мембрану (crossover) приводит к отравлению катодного катализатора, снижает потенциал катода. В результате возникает необходимость в использовании большего количества катализаторов, что в свою очередь обуславливает дополнительные диффузионные ограничения в слое катализатора.

Окисление метанола протекает значительно медленнее по сравнению с реакцией окисления водорода, поэтому необходимо обеспечить высокую концентрацию спирта в прианодном пространстве. Анод должен обладать достаточной пористостью, высокими каталитической активностью и электропроводностью [20-23]. В связи с этим необходимо тщательно подходить к выбору металла-катализатора, на котором будет происходить электроокисление спирта.

## **1.2. Платиноуглеродные электрокатализаторы для водородо-воздушных и спиртовых ТЭ**

На современном этапе технологического развития наночастицы на основе платины, нанесенные на пористый углеродный носитель, - единственные катализаторы, используемые в коммерческих НТЭ [24],

поскольку среди всех *чистых* металлов платина имеет самую высокую активность в РВК [25-26]. К числу важнейших характеристик катализаторов относятся размер наночастиц металла, площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) платины, удельная активность в реакциях восстановления кислорода, электроокисления спиртов и водорода, а также стабильность катализатора в процессе работы. Все параметры находятся в тесной взаимосвязи между собой. При этом во многих работах отмечается, что некоторые характеристики находятся в антибатной зависимости [27-31]. Так, например, увеличение ЭХАП платины приводит к повышению активности и снижению стабильности катализатора.

Очевидно, что оптимизация состава и иерархически организованной структуры нанесенных платиносодержащих катализаторов является насущной задачей. Это обуславливает непрекращающийся поиск новых и оптимизацию известных методов их синтеза.

### **1.2.1. Методы получения катализаторов**

Высокая стоимость и лимитированные запасы платины в природе ограничивают использование электрокатализаторов на ее основе [32]. В этой связи проводится большое количество исследований, посвященных повышению активности, долговечности платины и снижению стоимости катализаторов. Одним из направлений таких исследований является поиск оптимальных методов получения таких материалов [33].

Для нанесения наночастиц платины на поверхность носителя используются различные методы химического синтеза, которые условно можно разделить на химические и электрохимические. К химическим относятся методы получения, в основу которых заложен окислительно-восстановительный процесс взаимодействия химических реагентов, причем в качестве окислителя используется прекурсор платины. При проведении синтеза добиваются формирования наночастиц металлической платины на развитой поверхности углеродного, как правило, носителя. Варьируя природу

восстановителя, состав растворителя, рН среды, температурные условия синтеза получают различные по своим характеристикам материалы [33]. В настоящее время известно большое количество химических методов получения металл-углеродных наноструктурированных композиционных материалов [34-36]. Каждый метод обладает своими достоинствами и недостатками, о которых будет рассказано ниже, поэтому способ синтеза выбирается исследователем в зависимости от поставленных задач.

Для получения платиноуглеродных наноструктурированных электрокаталитических материалов в лабораторных условиях в качестве одного из распространенных вариантов синтеза используется «боргидридный метод» [37]. Его суть заключается в том, что восстановление металла из углеродной суспензии на основе растворов солей металлов проводится с помощью восстановителя – боргидрида натрия или калия. Для этого углеродный носитель определенной коммерческой марки пропитывается солью платины. Восстановление проводится водным раствором боргидрида натрия. При этом на процесс восстановления влияют такие факторы, как состав и природа водно-органической среды, температура, рН-раствора [34]. Вследствие плохой смачиваемости графитизированного порошка углерода водой в состав раствора часто вводятся различные органические добавки, такие как этиленгликоль, диметилсульфоксид, диметилформамид, тетрагидрофуран и другие. Исследования показывают, что положительное влияние на процесс восстановления оказывает этиленгликоль [38]. В то же время тетрагидрофуран и диметилформамид затрудняют процесс восстановления некоторых металлов, либо адсорбцию металлических наночастиц на поверхности углеродного носителя [39]. Также следует отметить, что средний диаметр кристаллитов, образующихся на поверхности углеродного носителя при синтезе в присутствии тетрагидрофурана или диметилформамида, увеличивается, по сравнению с наночастицами, полученными из водно-этиленгликольного раствора. Варьируя соотношения

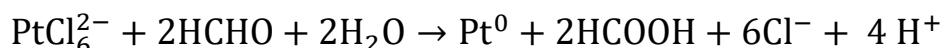
водной и органической фаз, можно оказывать влияние на средний диаметр формируемых наночастиц (кристаллитов) металлов [39]. Так, например, в растворах содержащих более 50% органической фазы получают кристаллиты платины, размер которых, по данным рентгенофазового анализа, значительно меньше, чем в растворах с невысоким содержанием органических растворителей [37,39,40].

Повышение температуры боргидридного синтеза также негативно влияет на процесс осаждения некоторых металлов. Так, в случае совместного осаждения платины и никеля при температуре 60°C преимущественно оседают наночастицы платины. Понижение рН среды при синтезе уменьшает массу металла, осажденного на углерод. Поэтому синтез предпочтительно вести в щелочной среде [39-41]. Описанная методика демонстрирует возможность получения таким образом качественных осадков наночастиц металлов, обладающих диаметром наночастиц 2-10 нм и высокоразвитой поверхностью.

Широкое распространение получила так называемая «полиольная» методика синтеза, в рамках которой этиленгликоль выступает в качестве и растворителя, и восстановителя. Этот метод предполагает приготовление суспензии, содержащей этиленгликоль, прекурсора металл и углеродный носитель, которая иногда выдерживается при комнатной температуре в течение суток, а затем нагревается и выдерживается при повышенной температуре (100 – 120 °С) около 3-5 часов [36]. При таких условиях первоначально происходит частичная сорбция прекурсора углеродом с последующим восстановлением как сорбированного, так и находящегося в растворе прекурсора (с последующим формированием частиц катализатора на носителе). Следует отметить, что этиленгликоль является довольно слабым восстановителем. Обладая поверхностно-активными свойствами этиленгликоль позволяет исключить автокаталитический рост и агрегацию синтезируемых наночастиц [36]. Процесс проводится при температурах

порядка 100-120°C. Реакция проводится в щелочной среде, а в состав растворителя может быть введен ацетон [36]. В результате получают наночастицы со средним диаметром (по данным рентгенофазового анализа) от 2 до 7 нм [42].

Еще одним распространенным методом химического синтеза является, так называемый, формальдегидный метод. Он основан на реакции восстановления формальдегида:



В процессе синтеза, как и в предыдущем случае, требуется тщательный контроль скорости нагрева, температуры раствора, показателя кислотности, времени импрегнирования и концентрации реагентов [35]. Синтез проводится при температуре 90-100°C. Стадия импрегнирования, т.е. пропитки углеродного носителя солями, в некоторых случаях занимает до 36 часов и, как правило, проводится в сильнощелочном растворе [35].

В некоторых работах исследуется влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на процесс восстановления металлов формальдегидным способом [43]. Адсорбируясь на поверхности растущих наночастиц, ПАВы блокируют их поверхность, тем самым уменьшают средний диаметр наночастиц и за счет этого увеличивают площадь электрохимически активной поверхности [43].

Для контроля роста наночастиц металлов широкие возможности представляет электроосаждение. Хорошо известно, что изменение потенциала (перенапряжения) или плотности пропускаемого тока оказывает существенное влияние на процессы нуклеации-роста новой фазы [44]. На сегодняшний день электроосаждение широко и успешно используется для синтеза наноразмерных частиц металлов, сплавов, оксидов и т.д. Электрохимические процессы могут осуществляться в двух-, трех- или четырехэлектродных ячейках с применением различных режимов: гальваностатического, потенциостатического, импульсного, режима переменного тока и т.д. Кроме

того, пропуская переменный электрический ток через металлические электроды в растворах определенного состава можно добиваться их разрушения с образованием наночастиц. Основанный на этом явлении способ получения наноструктурированных материалов был описан в работах Н.В. Смирновой с сотр. [45-48].

Согласно [46], под действием электрического тока переменной полярности происходит разрушение платины на наночастицы. Процесс осуществляется в 2-6 М растворах гидроксидов щелочных металлов. В ячейку погружаются два одинаковых электрода, изготовленных из платиновой фольги, и углеродный носитель различных коммерческих марок, находящийся при перемешивании. На систему накладывается переменный ток частотой 50 Гц, под воздействием которого и происходит разрушение платины. Авторы методики отводят основную роль в разрушении платины интеркаляции катионов щелочных металлов в дефекты решетки платины. Образующиеся наночастицы закрепляются на поверхности углеродного носителя и имеют средний размер от 5 до 80 нм [46]. Разрушаясь, платина образует частицы кубической формы, т.е. превалирующая кристаллографическая ориентация Pt(100) [45]. Следует отметить, что, скорость РВК сильно зависит от структурной ориентации наночастиц платины: активность граней платины изменяется в ряду Pt (100)  $\ll$  Pt (111)  $\approx$  Pt (110) [49].

На скорость разрушения электродов и размер образующихся частиц сильно влияет плотность переменного тока [46]. Так, при увеличении плотности тока в 7 раз, скорость разрушения металлов возрастает также приблизительно в 7 раз, в то время как средний размер наночастиц может достигать шестидесятикратного уменьшения.

Другой методикой получения Me/C наноструктурированных композиционных материалов является метод электроосаждения металлов на закрепленный носитель. В рамках такой методики в работе [50] на поверхности стеклографитового электрода после предварительной пропитки с

помощью полимерного связующего Nafion был закреплен пористый слой углеродного носителя. Последующее осаждение платины на вращающийся дисковый катод с нанесенным на стеклографит слоем углеродного порошка проводится в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. Электролитом при этом являлся раствор, представляющий собой смесь 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 5 мМ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . При пропускании электрического тока на катоде происходило формирование наночастиц платины. Следует отметить, что осаждение протекало только на поверхности пористого углеродного слоя. В глубине закрепленного носителя рост наночастиц не наблюдался.

Одной из проблем формирования Pt/C катализаторов методом электроосаждения является обеспечение требуемой морфологии получаемых осадков [51]. Кроме того, электроосаждение платины на углеродный носитель из водных растворов в режиме постоянного тока приводит к тому, что наночастицы растут в виде дендритов. По-видимому, это связано с перенапряжением, возникающим на границе раздела фаз. В начальные моменты времени, т.е. в отсутствие наночастиц платины на поверхности углерода, рост происходит на поверхности углерода. После появления наночастиц платины в системе появляется два вида перенапряжения: перенапряжение на границе углерод-раствор и перенапряжение на границе платина-раствор. Очевидно, что на границе металл-раствор величина перенапряжения осаждения платины меньше, вследствие чего образуются дендриты. Избежать такой ситуации удастся в импульсном режиме электролиза, который подразумевает изменение полярности рабочего электрода в процессе электролиза. Таким образом, варьирование режима электролиза позволяет в определенной степени управлять микроструктурой поверхности получаемых катализаторов.

Другим инструментом управления процессом роста является состав электролита. Так, например, согласно результатам [50], введение в состав раствора добавок этиленгликоля приводит к изменениям формы растущих

частиц платины от сферической до хлопьевидной. Такие изменения связаны с ростом перенапряжения электроосаждения платины за счет блокировки поверхности и увеличением диффузионных затруднений. Совмещение этих «рычагов» управления приводит к уменьшению размеров частиц и увеличению их количества.

### **1.2.2. Направления совершенствования электрокатализаторов**

Помимо варьирования условий получения материалов, увеличения активности катализаторов также можно достигнуть за счет сплавления платины с 3d-металлами (Ni, Co, Cu, Fe, Ti, V). Биметаллические катализаторы имеют более высокую активность в РВК за счет изменения атомного состава поверхности [52,53], структурных и электронных эффектов [54,55]. Эти эффекты проявляются, в частности, для частиц со структурой «оболочка-ядро», в которых частица из неблагородного d-металла покрыта платиновой оболочкой [56]. Кроме того, в последние годы были предложены методы получения электрокатализаторов различной формы: стержень, проволока, многогранник, дендрит и т.д. [57].

В качестве носителя для наночастиц платины чаще всего используется углерод. В платиносодержащих каталитических системах с высокоразвитой поверхностью углерод используется в качестве электропроводящего носителя и едва ли влияет на удельную каталитическую активность наночастиц платины. При нанесении наночастиц платины на оксидный носитель активность катализатора в РВК может возрастать благодаря взаимодействию металл-носитель (англ. strong metal support interactions-SMSI) [58-59]. Эти взаимодействия наблюдаются в различных комбинациях благородных металлов и оксидного носителя [58-59]. Увеличение активности электрокатализатора происходит благодаря, так называемому, «электронному эффекту», при котором валентные орбитали материала-носителя взаимодействуют с d-орбиталями платины [58-59]. В результате происходит ослабление связи между платиной и адсорбированным кислородом [58-59].



Кроме того, благодаря имеющимся на поверхности оксидного носителя кислородным и/или гидроксогруппам, взаимодействующим с НЧ металла, может происходить отталкивание ОН-групп от поверхности платины [60-63]. Указанные эффекты могут приводить к ослаблению связи Pt-ОН, либо предотвращать образование таковых. В результате, взаимодействие металл-носитель приводит к увеличению активности платины в РВК, т.к. имеющиеся на поверхности платины ОН-группы снижают эффективность реакции.

В некоторых работах показано, что взаимодействие Pt-SnO<sub>2</sub> или Pt-Sn проявляется в виде бифункционального механизма электроокисления СО [64]. Предполагается, что окисление адсорбированного на поверхности платины монооксида углерода облегчается за счет участия в реакции ОН-групп, адсорбированных на поверхности SnO<sub>2</sub> [64]. Отметим, если диоксид олова, используемый в качестве носителя, будет повышать толерантность платины к СО, то он может иметь преимущество в качестве носителя для топливных элементов прямого окисления спиртов или катализатора окисления водорода, содержащего следы СО.

### **1.3. Стабильность электрокатализаторов**

Увеличение долговечности работы электрокатализатора и снижение загрузки платины в каталитическом слое – одни из самых активно развивающихся направлений исследований в области топливных элементов. Оба показателя тесно связаны между собой, поскольку, зачастую, снижение загрузки платины на электроде приводит к уменьшению срока эксплуатации топливного элемента. При этом в качестве причин, влияющих на срок службы топливного элемента рассматривают деградацию мембраны, биполярных плат и уплотнений, величину влажности газов, концентрацию агрессивных примесей в газах и др. [65-67].

Особое место среди причин снижения срока службы топливного элемента занимает деградация электрокатализатора. В результате коррозии

наночастиц платины и материала-носителя снижается площадь электрохимически активной поверхности катализатора и, как следствие, активность в токообразующих реакциях [68-70]. Коррозия катализатора обусловлена агрессивными условиями, возникающими при работе НТЭ, в первую очередь, в прикатодном пространстве: высокими потенциалами, влажностью, наличием кислорода и промежуточных продуктов его превращений, температурой, низким рН. Подчеркнем, что деградация катализатора является прежде всего проблемой катода, а не анода. Так, например, в работе [71] было показано, что после 2250 часов испытаний Pt/C катализаторов в мембранно-электродных блоках (МЭБ) ТЭ на катоде наблюдается более интенсивное увеличение размера наночастиц платины и степени деградации углерода, чем на аноде.

Укрупнение размера наночастиц является одной из причин снижения активной поверхности катализатора в МЭБ [65]. Рост наночастиц («созревание Оствальда») происходит в результате растворения платины с мелких частиц и преимущественного осаждения её ионов на более крупных частицах. Кроме того происходит агломерация мелких наночастиц, слабо закрепленных на поверхности углерода. Ионы платины, образующиеся в результате растворения наночастиц, могут диффундировать через мембрану в анодное пространство, где восстанавливаются поступающим водородом. В результате в глубине и на поверхности мембраны могут образовываться платиновые вкрапления [72, 73], что приводит к уменьшению ЭХАП платины. Отметим, что растворение платины, приводящее к созреванию Оствальда и образованию вкраплений, связано с образованием на поверхности этого металла оксида и его последующего восстановления при изменении потенциала. Механизм этих процессов до сих пор не вполне понятен [65, 66, 74].

Другой важной причиной деградации катодного катализатора являются явления, протекающие при высоких положительных потенциалах. При запуске ТЭ потенциал катода может достигать значения 1.4 В и более, т.к. кислород при отсутствии потока водорода может попадать на анод из воздуха или посредством диффузии через мембрану. При таких потенциалах может происходить электролиз воды, либо окисление углерода, которое можно описать следующим уравнением:



По мнению Киношиты [75], реакция уже происходит при потенциале 0.207 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Однако, замедленная кинетика предотвращает окисление при низких потенциалах, а поверхностное окисление при комнатной температуре наблюдается только при потенциалах > 1.0 В (ОВЭ), а при температуре 65 °С - при потенциалах > 0.8 В (ОВЭ) [76]. При наличии платины образование  $\text{CO}_2$  происходит уже при достижении потенциала 0.6 В (ОВЭ), а процесс окисления углерода-носителя наночастиц платины катализируется самой платиной [77]. В результате коррозии носителя изменяется пористость электрода, а частицы платины отделяются от поверхности и агломерируют [78, 79]. Шуленбург с соавторами [80] при помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии описали структуру электрода МЭБ после 1000 циклов в режиме «старт-стоп». Коррозия углеродного носителя привела к частичному разрушению и уменьшению толщины каталитического слоя, а более компактный слой с изолированными порами снизил эффективность массопереноса, что привело к резкому снижению мощности ТЭ.

Отметим также, что при работе ТЭ в режиме «старт-стоп» значение катодного потенциала может достигать равновесного, что, в свою очередь,

может привести к увеличению скорости растворения платины и, как следствие, снижению ЭХАП [81].

#### **1.4. Платиновые электрокатализаторы на оксидных носителях**

Простой способ предотвратить коррозию носителя на катоде заключается в замене сажи альтернативными материалами, более устойчивыми к деградации. В качестве альтернативы рассматриваются некоторые углеродные материалы с более высокой стойкостью к окислению, а также керамика, карбиды, нитриды, оксиды или проводящие полимеры [82-86].

Термохимические расчеты, проведенные по диаграммам Пурбе для температуры 80 °С, потенциала 1.0 В и  $pH=0$ , которые характерны для катодной стороны МЭБ, показали, что в данных условиях наиболее устойчивыми являются оксиды и гидроксиды таких элементов, как Sn, Ti, Nb, Ta, W и Sb [87]. Судя по количеству публикаций последнего времени, оксид олова (IV) рассматривается в качестве наиболее перспективного оксидного носителя для платиновых катализаторов НТЭ [88-93]. Стехиометрический оксид олова обладает полупроводниковыми свойствами, однако отклонение от стехиометрии связанное с присутствием дефектов в кристаллической решетке может приводить к появлению (увеличению) поверхностной электронной проводимости [94].

#### **1.5. Активность и стабильность катализаторов на оксидных носителях**

Как уже отмечалось ранее, оксидные носители являются перспективными не только вследствие высокой коррозионно-морфологической стабильности, но и благодаря взаимодействию с

наночастицами металлов, закрепленными на их поверхности. Так, при нанесении наночастиц золота на поверхность гидроксида олова (II) происходит увеличение активности золота в РВК [95]. При этом использование гидроксида олова позволило «направить» восстановление кислорода по четырехэлектронному механизму, в то время как в кислой среде восстановление кислорода на наночастицах золота, нанесенных на неоксидные носители, протекает, как правило, по двухэлектронному механизму [95]. В работе [96] показано, что диоксид олова подавляет процессы образования оксида платины и *восстановления кислорода*. Объяснения причин снижения активности катализаторов не было приведено. Высокая устойчивость Pt/SnO<sub>2</sub> катализаторов к деградации была продемонстрирована в работе [97]. Так в [97] показано, что при циклировании катализаторов в трехэлектродной ячейке в диапазоне потенциалов 0.6-1.3 В (ОВЭ) 10000 циклов ЭХАП Pt/SnO<sub>2</sub> катализатора практически не изменилась. При этом Pt/C материал полностью продеградировал уже через 4000 циклов. В то же время при сравнении поляризационных кривых, полученных в МЭБ, для Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/C материалов не было установлено почти никаких различий. Однако, в зоне диффузионного контроля производительность Pt/SnO<sub>2</sub> уменьшалась быстрее. Авторы [97] объяснили это различной пористостью и распределением отдельных компонентов внутри электрода, а также агломерацией наночастиц оксида олова, обусловленной методикой синтеза.

Использование в качестве носителя для наночастиц платины диоксида титана известно с 70-х годов XX столетия [98, 99]. В работе [100] было обнаружено, что процесс восстановления кислорода на таких катализаторах происходит по 4-х электронному механизму. Позже Ким и соавт. [100] получили TiO<sub>2</sub> катализатор путем термообработки титана при 900 °С и обнаружили, что диоксид титана в чистом виде проявляет активность в РВК:

потенциал полуволны составил 0.65 В относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Наивысшей активностью при этом обладает оксид титана со структурой рутила. В некоторых работах [101-105] отмечается, что Pt/TiO<sub>2</sub> проявляет более высокую активность в РВК и более устойчив к деградации, чем Pt/C. Тем не менее низкая электронная проводимость ограничивает его широкое применение в качестве катализатора для НТЭ. Для увеличения электропроводности диоксида титана, используемого в качестве носителя, зачастую используют его композиты с углеродом. Добавка углерода в состав катализатора может осуществляться как простым механическим смешиванием углерода и Pt/TiO<sub>2</sub> [105], так путем осаждения оксида титана на поверхность углерода с последующим восстановлением на их поверхности платины [106, 107]. К сожалению, второй способ не гарантирует, что вся поверхность углерода будет покрыта оксидом титана, а, следовательно, наночастицы платины могут быть сформированы не только на поверхности TiO<sub>2</sub>. В результате повышение стабильности будет не столь очевидным [107].

Добавление углерода в качестве электропроводящего компонента практикуется и при использовании других оксидов. Так использование композитов SnO<sub>2</sub>/C в качестве носителя наночастиц платины позволило увеличить как активность, так и стабильность электрокатализаторов. В работе [108] авторы отмечают, что наночастицы Pt расположены на стыках между частицами SnO<sub>2</sub> и углеродом (т.е. наночастицы платины связаны как с C, так и SnO<sub>2</sub>) и образуют уникальные наноструктуры Pt/SnO<sub>2</sub>/C с тройным контактом (Рисунок 1.3).

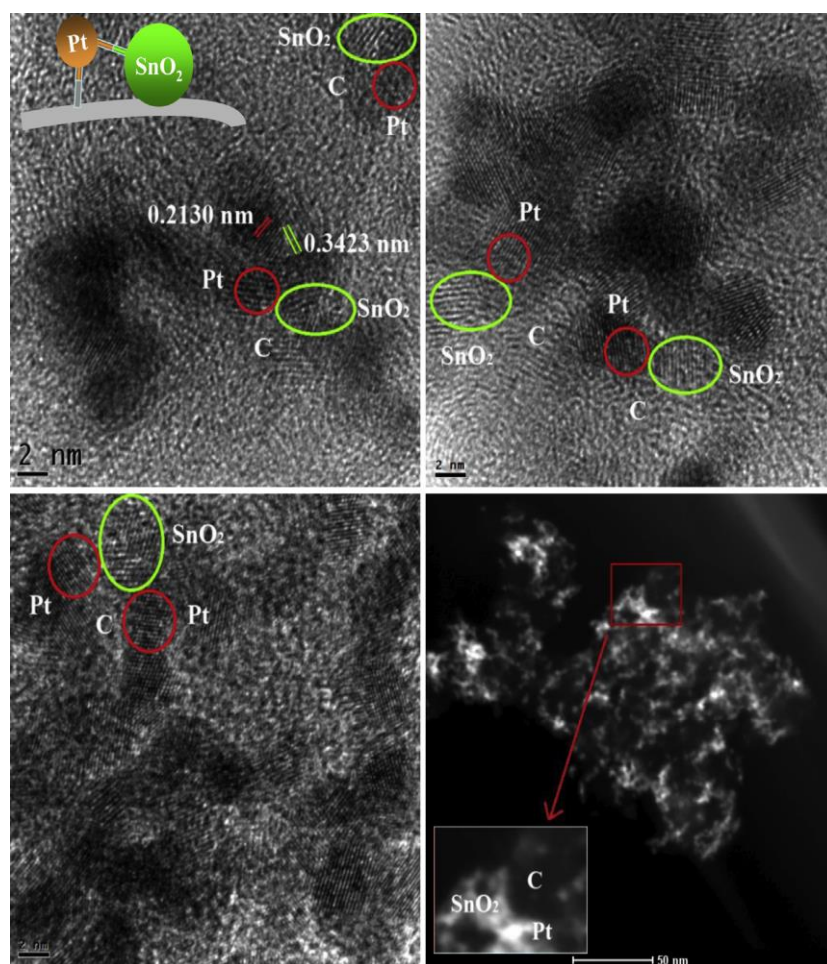


Рисунок 1.3 – Схема тройных наноструктур Pt/SnO<sub>2</sub>/C [108]

О позитивном влиянии диоксида олова на активность Pt в реакции электроокисления метанола (РЭОМ) сообщалось как в ранних, так и в недавних работах [109-117]. Авторы [109] обнаружили, что электроосажденная платинооловянная смесь обладает более высокой активностью в реакции окисления метанола, формальдегида и муравьиной кислоты по сравнению с платиновой чернью. Увеличение активности объяснялось непосредственным окислением органических соединений на поверхности Sn(OH)<sub>4</sub>. Катаяма [112], напротив, утверждает, что соединения олова самостоятельно не склонны к увеличению активности в РЭОМ, а платина, благодаря наличию электронных эффектов в присутствии SnO<sub>x</sub>, вероятно, повышает каталитическую активность. Утверждение Катаяма [112] было поддержано в работе [113] по исследованию активности M–Sn (M = Pt,

Rh и Ir) в РЭОМ. В работах [111, 114] сообщается, что воздействие адсорбированного олова на платину обусловлено присутствием ионов Sn(II). С учетом электронной конфигурации Sn(II) и Pt представляется вполне возможным, что Sn(II) образует гидроксокомплекс, способный предоставлять атомы кислорода для окисления адсорбированного метанола до CO<sub>2</sub>. При наличии соединений олова адсорбированные CO и метанол начинают окисляться при потенциалах на 0.15 В ниже, чем на чистой платине [114]. Хэйбл и Райтон [118] отметили, что при потенциале <0.5 В, активность катализаторов Pt-SnO<sub>x</sub> в РЭОМ выше, чем на чистой платине. При потенциалах выше 0.5 В активность оловосодержащих материалов снижается. Во многих работах [119-121] показано, что Pt/Sn<sub>y</sub>O<sub>x</sub> проявляют высокую активность не только в РЭОМ, но и в реакции электроокисления этанола.

### **1.6. Методы получения оксидных носителей**

Для получения порошков оксидов олова и титана чаще всего используют методы химического синтеза [122, 127]. Данные методы, как правило, включают начальный этап подготовки раствора прекурсора с последующим удалением растворителя, а затем разложением высушенного продукта до конечных желаемых нанопорошков. Наиболее часто используются золь-гель-метод, гидротермальный синтез, эмульсионный метод [122, 133, 139].

**Золь-гель метод** является относительно новым методом синтеза наночастиц оксидов металлов. Он предполагает формирование геля оксида/гидроксида в растворе, содержащем соли металлов, и последующее прокаливание, приводящее к образованию наночастиц оксида металла с большой площадью поверхности [122-126]. В типичной процедуре синтеза рассчитанное количество 25% раствора аммиака добавляется по каплям к водному раствору соли металла при интенсивном перемешивании и при контролируемой скорости добавления (0.01-0.1 мл мин<sup>-1</sup>) [127-128]. После 2 ч перемешивания образующийся таким образом золь выдерживают при



комнатной температуре в течение 24 ч. После промывки (для удаления избытка аммиака и  $\text{Cl}^-$  ионов) и сушки полученный гель прокаливают при 400 °C в течение 2 ч для получения наноразмерных частиц. Установлено, что размер образующихся нанокристаллов оксида зависит от скорости добавления в раствор аммиака и температуры отжига. При уменьшении скорости добавления аммиака размер частиц уменьшается [128], а увеличение температуры отжига приводит к увеличению размера частиц [129]. Золь-гель метод приобрел большой интерес из-за своей простоты, недорогих прекурсоров, низкой температуры обработки, однородности формируемых наночастиц [130]. Существуют, однако, и два основных ограничения этого метода. Во-первых, трудно контролировать стехиометрию продукта, так как  $\text{NH}_3$  имеет тенденцию к образованию растворимых комплексов с ионами металлов, которые при промывке могут вымываться, изменяя тем самым стехиометрию предполагаемых оксидов металлов [131]. Во-вторых, остаточные  $\text{Cl}^-$  ионы не только влияют на стабильность золя, но и замедляют кинетику гелеобразования [132].

**Гидротермальный синтез.** Реакции в водных растворах при температуре выше точки кипения и, следовательно, под давлением называются гидротермальными реакциями. Процесс включает в себя осаждение гидратированного оксида металла путем смешения водных растворов прекурсора металла и гидрокарбоната аммония и последующей гидротермической обработки в автоклаве при ~200 °C в течение 3 ч. В результате образуются однородные, монодисперсные наночастицы оксида металла со средним размером частиц не более 10 нм [133, 134]. Основным преимуществом гидротермической обработки является то, что для образования оксида не требуется высокотемпературное прокаливание, что позволяет легко избежать образования твердых агломератов и значительно повысить дисперсность частиц по сравнению с от золь-гель процессом [135].

Использование различных осадителей [136-138] обеспечивает контроль за размером и агрегацией наночастиц.

**Эмульсионный метод**, представляющий собой получение устойчивой эмульсии водного раствора соли металла в органической фазе, например, в масле. Подобные системы можно рассматривать в качестве микрореакторов для получения наноматериалов [139]. Химические реакции происходят при столкновении капель, содержащих желаемые реагенты. Основная идея этого метода заключается в том, что при соответствующем контроле параметров синтеза можно использовать эти «эмульсионные микрореакторы» для получения различных продуктов в виде частиц наноразмерного уровня с широким спектром морфологического разнообразия и специальных свойств, которые в противном случае являются труднодостижимыми.

Кроме указанных методов в литературе описаны микроволновый [140], сонохимический [141], медиаторный [142], твердотельный [143] и другие [144-146] методы получения наночастиц оксида олова и титана. Однако, не все методы могут обеспечить достаточную проводимость и пористость материалов.

Нанесение платины на поверхность наночастиц носителя производят по одному из ранее описанных методов (раздел 1.2.1).

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Материалы

Для синтеза Pt/C и PtCu/C использовали следующие реактивы: гексагидрат платинохлористоводородной кислоты  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  (Аурат, Россия, массовая доля патины 37.6%), медь (II) сернокислая, 5-водная  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ч.д.а.), этиленгликоль (х.ч.), муравьиная кислота HCOOH (х.ч.), формальдегид HCHO (х.ч.), боргидрид натрия  $NaBH_4$  (х.ч.), гидроксид натрия NaOH (х.ч.), хлорид натрия NaCl (ч.д.а.), изопропиловый спирт (о.с.ч.), этанол  $C_2H_5OH$  (х.ч.), вода бидистиллированная, углеродный носитель Vulcan XC72 (Cabot Corporation).

Гомогенизацию реакционной смеси проводили в ультразвуковом диспергаторе 750 Вт, Cole-Parmer (Sonics Material). Постоянное равномерное перемешивание реакционной смеси в процессе синтеза обеспечивали использованием магнитной мешалки ИКА RT 5 с контролем вращения и температуры и магнитными якорями соответствующего размера.

В работе использовали следующие газы: аргон (99,99%), монооксид углерода (получали разложением муравьиной кислоты (х.ч.) в горячей концентрированной серной кислоте (х.ч.), кислород (получали с помощью кислородного концентратора «АРМЕД»).

Электрохимические измерения проводили в кислых средах, для приготовления которых использовали концентрированную хлорную кислоту (о.с.ч.) и, при необходимости, метанол (о.с.ч.). Рабочий электрод - вращающийся дисковый электрод (Pine Research Instrumentations) с диаметром стеклоуглеродного диска – 5 мм. Для приготовления суспензии каталитических чернил всех образцов использовали 5% раствор Nafion® (DuPont) и изопропанол (о.с.ч.). Гомогенизацию чернил проводили в ультразвуковой бане «Сапфир».

Для сравнения функциональных характеристик полученных материалов использовали Pt/C электрокатализатор и коммерческий аналог - HiSPEC 3000 (Johnson Matthey, 20% Pt).

## **2.2. Методика электролитического получения Pt/C**

Для получения Pt/C электрокатализаторов электролиз проводили в гальваностатических условиях при интенсивном перемешивании углеродной суспензии в платиносодержащем электролите (раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ). В процессе перемешивания микрочастицы углерода время от времени (вероятностный процесс) соприкасались с поверхностью катода. Суспензию получали путем смешения 0.5 г углеродной сажи Vulkan XC72 (Cabot Corporation, удельная площадь поверхности  $270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и 20 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим диспергированием на ультразвуковом гомогенизаторе Sonics в течение 1.5 мин, после чего для сохранения однородности суспензии непрерывно перемешивали на магнитной мешалке. Непосредственно перед началом электролиза суспензию переносили в двухэлектродную ячейку с разделенными электродными пространствами, продолжая перемешивание с помощью магнитной мешалки. Анодное пространство заполняли 1М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Далее в катодное пространство вносили 2 мл 0.01 М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . В качестве катода использовали медную проволоку, в качестве анода - графитовый стержень. Электролиз вели в режиме постоянного тока. Для поддержания постоянства концентрации Pt(IV) в растворе в прикатодное пространство в течение электролиза периодически добавляли по 2 мл 0.01 М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Общее количество 0.01 М раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , добавленного в процессе электроосаждения, составляло 8 мл.

После окончания электролиза суспензию Pt/C фильтровали, затем многократно промывали бидистиллированной водой. Осушку вели в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  при комнатной температуре.

### 2.3. Методика электролитического получения SnO<sub>2</sub>/C

Электродное пространство двухэлектродной электрохимической ячейки заполняли суспензией дисперсного углеродного материала на основе раствора хлорида олова (II). Суспензию получали путем смешения углеродной сажи Vulcan XC72 (Cabot Corporation, США; удельная площадь поверхности 270 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>) и 1М раствора хлорида олова (II) (ХЧ), приготовленного на основе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученную смесь диспергировали в ультразвуковом гомогенизаторе Sonics в течение 2 мин, после чего непрерывно перемешивали на магнитной мешалке для сохранения однородности суспензии. В суспензию погружали электроды: в качестве катода использовали медную проволоку с площадью рабочей поверхности 0.5 см<sup>2</sup>, в качестве анода - графитовый стержень. Электролиз вели при интенсивном перемешивании суспензии, пропуская постоянный ток, силой 9 А.

Микрочастицы углерода, соприкасаясь с катодом в процессе перемешивания, фактически становились частью катода. На таких микрочастицах происходил процесс электровосстановления ионов олова с формированием наноразмерных кристаллов этого металла. За время электролиза множество частиц углеродного носителя неоднократно соприкасались со стационарным катодом, в результате чего на их поверхности происходили процессы нуклеации/роста частиц олова. Постоянное обновление микрочастиц углерода в электропроводящем прикатодном слое, обусловленное искусственной конвекцией, привело к более или менее равномерному распределению электроосажденного олова по поверхности микрочастиц углеродного носителя. По-видимому, уже в процессе получения часть наночастиц олова окислялась растворенным кислородом и превращались в наночастицы оксида олова IV.

После окончания электролиза суспензию фильтровали, затем многократно промывали бидистиллированной водой до нейтральной реакции

среды. Сушку проводили в сушильном шкафу при 80 °С в течение суток. В процессе фильтрования и высушивания нанесенные на углеродный носитель НЧ олова, оставшиеся неокисленными, окислялись с образованием НЧ диоксида олова.

Суспензию углеродного носителя Vulcan XC72 подвергли аналогичной обработке в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> путем пропускания постоянного тока силой 9А.

#### **2.4. Методика получения Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)**

Синтез Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) и Pt/C катализаторов проводили посредством химического восстановления H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> из жидкой фазы, как это описано в [36], в суспензии, содержащей частицы углерода или композиционного SnO<sub>2</sub>/C носителя. Расчетная массовая доля Pt в Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) - 20%. Для этого порошкообразный носитель, полученный после проведения электролиза, помещали в 20 мл этиленгликоля, после чего добавляли необходимое количество H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком, затем последовательно добавляли 0.5 мл 37% HCl и 1М раствор NaOH в смеси вода-этиленгликоль (1:1) до достижения pH=11. После 2 часовой выдержки при 90°С и самопроизвольного охлаждения перемешиваемой суспензии добавляли к ней 20 мл седиментационного агента – 1 М раствора NaCl.

Через 30 минут проводили фильтрование смеси на воронке Бюхнера, 5-6 раз последовательно промывали продукт бидистиллированной водой и этиловым спиртом, затем сушили при 80°С.

#### **2.5. Методика получения SnO<sub>2</sub> и Pt/ SnO<sub>2</sub>**

Для синтеза SnO<sub>2</sub> носителя использовали двухводный хлорид двухвалентного олова (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), мелкокристаллическую мочевины

( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ), насыщенный раствор аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 35% масс.) и концентрированный водный раствор пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30% масс.) марки «ч». Растворы готовили на бидистиллированной воде.

При синтезе образца 1 к 10% масс. раствору дихлорида олова при постоянном перемешивании на магнитной мешалке в течении 30 минут добавляли двукратный избыток раствора аммиака. После формирования осадка добавляли десятикратный избыток раствора перекиси водорода, продолжая перемешивание в течение часа. Затем осадок многократно промывали бидистиллированной водой, отделяли раствор декантированием, а на последней стадии - центрифугированием (10000 об/мин, 5 минут). Для получения образца 2 в круглодонной колбе с обратным холодильником смешивали при комнатной температуре водный раствор  $\text{SnCl}_2$  (10% по массе) и 10-кратный избыток мочевины, а затем суспензию нагревали при  $90^\circ\text{C}$  на воздухе, на водяной бане при постоянном перемешивании (15 часов). Осадок отделяли декантированием, промывали бидистиллированной водой, после чего центрифугировали (10000 об/мин, 5 минут). Оба образца после центрифугирования сначала сушили на воздухе (двое суток), затем - в эксикаторе с  $\text{P}_2\text{O}_5$  (в качестве осушающего реагента) до постоянной массы. Платиносодержащие материалы получали химическим восстановлением Pt(IV) в суспензии  $\text{SnO}_2$ . Для приготовления суспензии использовали полученные на предыдущем этапе образцы 1 или 2, которые в количестве (0.15г) диспергировали в смеси воды (60мл) и этиленгликоля (60мл). Затем добавляли необходимый (для получения расчетной загрузки платины) объем водного раствора хлорплатиновой кислоты ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aurat, Russia), после чего водным раствором аммиака ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 35% масс.) доводили pH до значения 10. Далее при интенсивном перемешивании к суспензии добавляли 4х кратный избыток раствора боргидрида натрия ( $\text{NaBH}_4$ ), после чего суспензию еще 20 минут перемешивали на магнитной мешалке и лишь затем - отделяли твердую фазу центрифугированием. Продукт сушили над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до

достижения постоянной массы. Полученные платиносодержащие материалы далее маркированы, как образцы Pt1 и Pt2.

## 2.6. Методика получения $\text{TiO}_2$ и $\text{Pt/TiO}_2$

Для синтеза  $\text{TiO}_2$  использовали следующие исходные вещества:  $\text{TiCl}_4$  (х. ч.), 25%-ный раствор аммиака (ч. д. а.), 5%-ный раствор глюкозы, дистиллированную воду. На первой стадии получали очищенный гель гидроксида  $\text{Ti(IV)}$  по методике, выбранной на основании проведенных ранее исследований [35]. Затем его высушивали при  $120^\circ\text{C}$  в течение 48 ч и перетирали. Полученный порошок помещали в ячейку гидротермального синтеза, вводили раствор глюкозы, исходя из мольного соотношения  $\text{C}:\text{TiO}_2 = 0.2:1$ . Далее при температуре  $160^\circ\text{C}$  в течение 24 ч с загрузкой ячейки на 80% проводили стадию гидротермального синтеза. Полученный материал высушивали и прокаливали при  $600^\circ\text{C}$ .

$\text{Pt}$ -содержащие катализаторы получали химическим восстановлением  $\text{Pt(IV)}$  в суспензии носителя. Для приготовления суспензии полученные образцы носителя диспергировали ультразвуком в смеси вода-этиленгликоль в соотношении 1:1. Затем добавляли  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из расчета массовой доли  $\text{Pt}$  в  $\text{Pt/TiO}_2$  40%. При постоянном перемешивании магнитной мешалкой в суспензию вносили последовательно 2 мл 37%  $\text{HCl}$  и 1М раствор  $\text{NaOH}$  в смеси вода-этиленгликоль (1:1) до достижения  $\text{pH}=11$ . После 2 часовой выдержки при  $90^\circ\text{C}$  и самопроизвольного охлаждения перемешиваемой суспензии добавляли к ней 20 мл седиментационного агента – 1 М раствора  $\text{NaCl}$ . Через 30 минут отделяли твердую фазу фильтрованием. Осадок сушили в сушильном шкафу при  $80^\circ\text{C}$  до достижения постоянной массы.



## **2.7. Методики определения химического состава полученных катализаторов**

### **2.7.1. Определение массовой доли металлов методом гравиметрии**

Массовую долю платины в исследуемых образцах платиноуглеродных материалов определяли методом гравиметрии. Для этого в прокаленный до постоянной массы тигель помещали навеску материала ~0.02 г и выдерживали в течение сорока минут в муфельной печи, предварительно прогретой до температуры ~800°C. По несгораемому остатку определяли процентное содержание металла в образце. Для этого использовали формулу:

$$\omega = \frac{(m_2 - m_1)}{m_H} * 100\%,$$

где  $m_1$  – масса тигля, доведенного до постоянной массы;

$m_2$  – масса тигля после сжигания материала;

$m_H$  – масса навески Pt/C материала.

В материалах, содержащих наночастицы на оксидно-углеродном носителе несгораемый остаток, состоял из платины и оксида металла.

Погрешность определения массовой доли металлов методом гравиметрии – 4%.

### **2.7.2. Определение соотношения металлов в Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> образцах методом рентгенофлуоресцентного анализа**

Соотношение олова и платины, титана и платины в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Диапазон определяемых химических элементов по периодической системе химических элементов от Al до U. Время экспозиции образцов - 300 сек. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ).

## 2.8. Методики изучения структурных характеристик материалов

### 2.8.1. Рентгенографическое исследование

рентгенограммы регистрировали на автоматическом дифрактометре ARL X'TRA с использованием медного K $\alpha$  излучения ( $\lambda_{\text{cp}}=1.5418\text{\AA}$ ). Широкий диапазон углов  $2\Theta$  10-90 градусов использовался для большинства образцов, шаг сканирования 0.02° или 0.08° выбирался в зависимости от задачи. Типичные установки: 40кВ, 30мА, скорость съемки варьировали от 2-8 (фазовый анализ) до 0.5 (прецизионные измерения) градусов в минуту. Для фильтрации K $\beta$  и отделения флуоресцентного излучения использовался Si(Li)-твердотельный детектор. В качестве калибровочного стандарта применяли пластину поликристаллического альфа-кварца. Пакет ThermoScientific© WinXRD был использован для сбора данных, для полнопрофильного анализа (определение параметров отражений фаз) – пакет WinPlotr (Fullprof), для общей обработки данных – SciDAVis. Размер полученных нанокристаллитов оценивали по уширению дифракционных максимумов (отражений): подход включает в себя определение ширины пика на половине высоты (англ. FWHM) и последующий расчет среднего размера  $D$  по формуле Шеррера [147]:

$$D = K\lambda / (FWHM \cos\theta),$$

где  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения (в  $\text{\AA}$ ),  $FWHM$  – полуширина рефлекса на половине высоты (в радианах),  $K=0.89$  – постоянная Шеррера,  $D$  – средняя толщина «стопки» отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния (в  $\text{\AA}$ ),  $\theta$  – угол падения пучка рентгеновского излучения (в радианах). На рисунке 2.1 наглядно представлен пример обработки рентгенограммы платиноуглеродного материала для определения среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера.

Погрешность при расчете среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера – 3%.

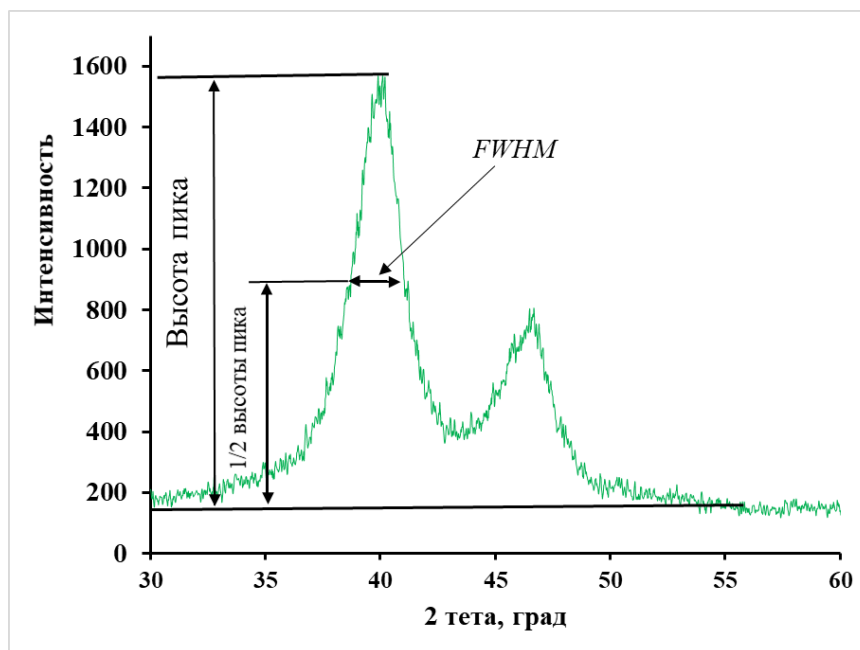


Рисунок 2.1 – Определение среднего размера наночастиц с помощью уравнения Шеррера

### 2.8.2. Электронно-микроскопические исследования

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии. Фотографии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком, после чего наносили полученную суспензию на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, и в течение 20 минут высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Анализ элементного состава методом EDX проводился путем идентификации на спектре вторичного рентгеновского излучения, полученном в данной точке (области), положений по шкале энергий характеристических линий элементов и сопоставления их с табличными данными. Далее с помощью программного алгоритма eZAF (MThin), реализованного в ПО «TEAM EDAX» рассчитывались концентрации элементов с учетом их интенсивности и сечения выхода вторичного рентгеновского излучения для данной линии данного элемента.

Карты распределения фазового состава получены с использованием ПО «TEAM EDAX», путем объединения областей на карте элементного состава, имеющих одинаковые значения концентрации обнаруженных элементов (в пределах заданных величин), и помечаются на изображении определенным цветом как одна фаза.

## **2.9. Электрохимические методы исследований**

Для проведение электрохимических исследований, полученных образцов использовались бипотенциостат Pine AFCBP1 (Pine Research Instruments, USA) и потенциостат-гальваностат VERSASTAT. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода - платиновую проволоку. Значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода.

### **2.9.1. Методика подготовки электродов для электрохимических измерений**

Для получения суспензии металлуглеродных катализаторов (каталитических «чернил») к 0.0060 г каждого образца добавляли 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% водной эмульсии полимера Nafion®. Далее суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 минут. При непрерывном перемешивании с помощью микродозатора отбирали аликвоту «чернил» объемом 6 мкл и наносили на торец отполированного и обезжиренного стеклоуглеродного диска площадью 0.196 см<sup>2</sup>, регистрируя точный вес капли. Для закрепления катализатора поверх слоя, остающегося на электроде после высыхания капли, наносили 7 мкл 0.05% эмульсии Nafion®, после чего электрод высушивали на воздухе в течение 15 минут.

## **2.9.2. Стандартизация поверхности материалов в ходе предварительного циклирования**

Перед измерением электрохимически активной площади поверхности катализатора электролит насыщали аргоном в течении 30 минут. Для стандартизации электродов перед дальнейшими измерениями регистрировали 100 циклов в диапазоне от 0.03 до 1.26 В со скоростью развертки потенциала 200 мВ/с.

## **2.9.3. Определение электрохимически активной площади поверхности катализаторов методом циклической вольтамперометрии**

Оценку площади электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) производили с использованием двух методов: по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода, и по количеству электричества, затраченному на окисления монослоя хемосорбированного СО.

Метод адсорбции/десорбции атомарного водорода. После стандартизации проводили регистрацию 2-х циклических вольтампераграмм для определения площади ЭХАП катализатора в диапазоне от 0.03 до 1.26 В со скоростью развертки 20 мВ/с. Величину электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) рассчитывали по количеству электричества, затраченного на десорбцию  $Q'$  или адсорбцию  $Q''$  водорода по формуле.

$$ЭХАП = \frac{(Q'+Q'')/2}{210 * m(Pt) * 10000} ,$$

где, ЭХАП – площадь активной поверхности платины ( $m^2/g(Pt)$ ),  $Q'$  и  $Q''$  – количество электричества, затраченного на электрохимическую десорбцию и адсорбцию соответственно (мкКл), 210 - заряд, необходимый для образования монослоя водорода на  $1\text{ см}^2$  поверхности платины (мкКл/ $cm^2$ ),  $m(Pt)$ - загрузка платины на электроде (г).

Величину количества электричества определяли при регистрации циклических вольтамперограмм, как площадь под пиком за вычетом вклада

двойнослойной области (рисунок 2.2). Скорость регистрации ЦВА составляла 20 мВ/с, диапазон потенциалов – 0.03 – 1.26 В (относительно обратимого

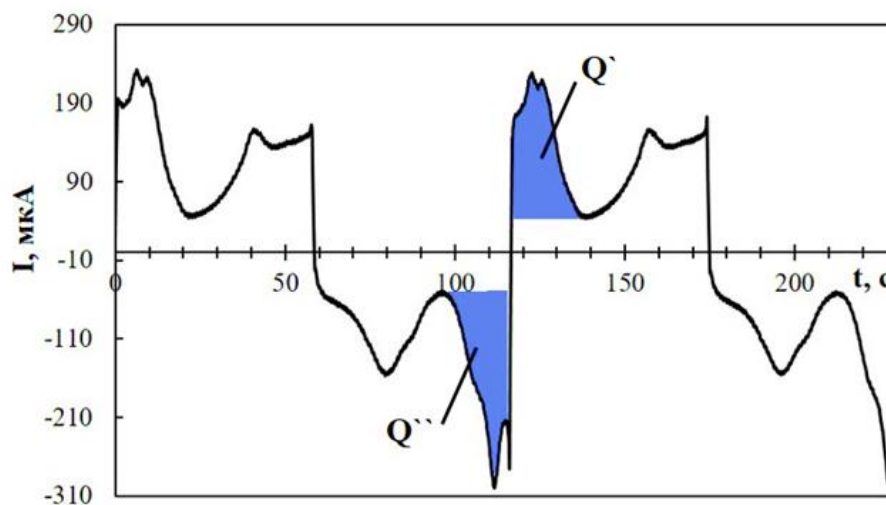


Рисунок 2.2 – Циклическая вольтамперограмма, представленная в координатах ток-время. Площадь заштрихованных участков -  $Q'$  и  $Q''$  тождественна количеству электричества, затрачиваемому, соответственно, на электрохимическую десорбцию и адсорбцию атомарного водорода

Погрешность в определении ЭХАП методом циклической вольтамперометрии по адсорбции/десорбции водорода составляет 10%.

Метод окисления монооксида углерода. Электрохимически активная площадь поверхности была также определена по адсорбции СО. В этом случае при потенциале 0.1 В в течение 20 минут продували электролит оксидом углерода (II), а затем 40 минут – аргоном. Циклические вольтамперограммы регистрировали в диапазоне 0.04-1.27 В со скоростью развертки 20 мВ/с (3 цикла). Расчет электрохимически активной площади поверхности платины ( $ЭХАП_{СО}$ ) вели по формуле (2.4), используя значение  $R$  для СО, равное 420 мкКл/см<sup>2</sup> Pt. Погрешность в определении ЭХАП методом циклической вольтамперометрии по десорбции СО составляет 10%.

#### 2.9.4. Оценка каталитической активности в реакции электровосстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде

Для измерения активности катализаторов регистрировали серию потенциодинамических кривых на вращающемся дисковом электроде в диапазоне потенциалов 0.1 – 1.2 В со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с при различных скоростях вращения электрода (400, 900, 1600, 2500 об/мин.). Измеренные кривые нормировали с учетом омического падения напряжения и вычитали фоновую кривую, измеренную в электролите, насыщенном Ar; далее проводили анализ зависимости тока от скорости вращения дискового электрода.

Для учета омического падения напряжения в используемой ячейке были скорректированы значения потенциалов (E) по формуле:

$$E = E_{\text{изм}} - IR,$$

где  $E_{\text{изм}}$  – измеряемое значение потенциала, В;

$I$  – значение силы тока при данном потенциале, А;

$R$  – сопротивление электролита между электродом сравнения и исследуемым электродом, Ом.

Величина сопротивления электролита в данной системе составила 25 Ом. Для расчета количества электронов, участвующих в реакции, использовали уравнение Коутецкого – Левича [38]:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d,$$

где  $i$  – ток на дисковом электроде, А/см<sup>2</sup>;

$i_k$  – кинетический ток, А/см<sup>2</sup>;

$i_d$  – диффузионный ток.

Величина диффузионного тока в условиях вращающегося дискового электрода описывается формулой:

$$i_d = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c\omega^{0.5},$$

где  $i_d$  – диффузионный ток, А/см<sup>2</sup>;

$\omega$  – скорость вращения дискового электрода (рад/с);

$n$  – количество электронов, участвующих в реакции электровосстановления молекулы кислорода;

$F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;

$D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;

$\nu$  – кинематическая вязкость электролита, см<sup>2</sup>/с;

$c$  – концентрация кислорода в растворе, моль·см<sup>-3</sup>.

Уравнение Коутецкого-Левича представляли в виде  $1/i = 1/i_k + 1/Z\omega^{0.5}$ , где  $Z = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}c$ . Далее строили прямолинейную зависимость тока от угловой скорости вращения электрода при постоянном потенциале 0.9 В (относительно ОБЭ) в координатах  $1/i - 1/\omega^{0.5}$ . По величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, определяли значение кинетического тока, а по величине угла наклона прямой, соответствующего значению  $1/Z$ , рассчитывали количество электронов ( $n$ ), участвующих в реакции электровосстановления молекулы кислорода.

### **2.9.5. Оценка степени деградации электрокатализаторов в процессе длительного циклирования**

Стабильность оценивали методом вольтамперометрического циклирования в трехэлектродной ячейке в диапазоне потенциалов 0.6—1.4 В



со скоростью развертки 100 мВ/с. Циклирование проводили в 0.1 М растворе  $\text{HClO}_4$  в атмосфере  $\text{Ar}$  при 25 °С в течение 1000 циклов, при этом после каждых 100 циклов регистрировали две циклические вольтамперограммы (при скорости развертки потенциала 20 мВ/с, диапазон потенциалов — 0.03 до 1.26 В). По второй ЦВА проводили расчет ЭХАП так, как это описано ранее. Стабильность оценивали по изменению соотношения  $\text{ЭХАП}_j / \text{ЭХАП}_0$ , где  $j$  – число проведенных циклов стресс-теста ( $\text{ЭХАП}_{1000} / \text{ЭХАП}_0$ ).

Погрешность при расчете относительной стабильности (степени деградации) в ходе стресс-теста не превышает 7%.

#### **2.9.6. Оценка каталитической активности в реакции электроокисления спиртов**

Поведение катализаторов в реакции окисления метанола (РЭОМ) изучали методом циклической вольтамперометрии в электролите, содержащем 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$  на фоне 0.1М раствора  $\text{HClO}_4$  насыщенного  $\text{Ar}$ . Диапазон потенциалов от 0.027 до 1.26 В. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Активность в РЭОМ оценивали по значениям максимального тока и количества электричества, затраченного на окисление метанола при прямом ходе ЦВА.

Устойчивость катализатора к отравлению продуктами электроокисления метанола оценивали в режиме потенциостатической хроноамперометрии ( $E=0.8$  В) в течение 30 минут. Оценку производили по величине начального тока и значению тока через 30 минут после начала испытания.

Для изучения активностей катализаторов в реакции окисления этанола (РОЭ) к 100 мл 0.1 М раствора  $\text{HClO}_4$  добавляли 6.1 мл 95% раствора  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  и регистрировали вольтамперограммы прямого и обратного хода в диапазоне от 0.027 В до 1.26 В со скоростью 20 мВ/с. Электрохимические

измерения проводились при комнатной температуре в электролите, насыщенном аргоном при атмосферном давлении.

Устойчивость катализатора к отравлению продуктами электроокисления этанола оценивали в аналогичных с метанолом условиях.

### 3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ Me/C И Me<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/C МАТЕРИАЛОВ

Электрохимические способы получения наноструктурных Me/C и MeO<sub>x</sub>/C композитов представляют интерес как с точки зрения широких возможностей управления составом/структурой материалов, так и с точки зрения локализации процессов нуклеации/роста новой фазы на поверхности, а не в порах микрочастиц дисперсных углеродных материалов (см. раздел 1.2.1 Литературного обзора). Тем не менее, до выполнения настоящей работы, практически не были известны способы электроосаждения металлов на поверхность дисперсных частиц углеродного носителя, не объединенных в форме пористого слоя. В то же время электроосаждение металлов в/на пористые слои не позволяет получить равномерное распределение осаждаемого металла по толщине слоя [50].

Отметим, что дисперсные M/C материалы могут найти разнообразные применения, включая использование в качестве электрокатализаторов. Наноструктурные композиты «оксид металла – углерод» могут быть интересны для использования в электрохимических конденсаторах, в фотокатализе, многих других применений, а также - в качестве носителей наночастиц платины в электрокатализе (см. раздел 1.4 Литературного обзора).

При разработке нового метода получения Me/C и MeO<sub>x</sub>/C композитов, базирующегося на электролитическом формировании наночастиц металлов на микрочастицах дисперсных углеродных материалов, в качестве основного требования к получаемым композитам рассматривалась равномерность распределения металлической (или оксидной) компоненты в фазе носителя. В соответствии с поставленной задачей был разработан метод проведения электролиза в суспензии углеродного материала, приготовленной на основе раствора прекурсора осаждаемого металла.

Идея метода заключалась в следующем: при электролизе водных растворов солей (соединений) металлов на катоде одновременно могут происходить три процесса. Первый – реакция электровосстановления водорода. Второй - реакция электровосстановления металла непосредственно на металлическом или углеродном электроде. Третий – реакция электровосстановления металла на частицах углеродного носителя, соприкасающихся в данный момент времени с поверхностью стационарного катода. В рамках разрабатываемой методики первые два процесса являются негативными, и только третий может привести к желаемому результату. Вклад каждого процесса в суммарную силу тока определяется величиной перенапряжения, зависящей от природы соответствующего электрода, и площадью его поверхности. В условиях перемешивания суспензии микрочастицы углерода время от времени (вероятностный процесс) соприкасаются с поверхностью стационарного катода. В момент соприкосновения частицы углерода «превращаются» в часть катода, и на их поверхности протекает процесс восстановления ионов металла. Суммарная сила тока определяется скоростями протекания трех процессов, зависящими от состава раствора, потенциала катода (напряжения), материала и площади поверхности стационарной и «дисперсной» углеродной частей катода. Вследствие интенсивной конвекции электролита, контактирующие с катодом микрочастицы углерода постоянно обновляются - уходят в глубь раствора, а на их месте «оказываются» новые частицы. Таким образом, за время электролиза каждая частица углеродного носителя многократно соприкасается со стационарным катодом и, следовательно, многократно «превращается» в часть катода. При этом на ее поверхности происходят процессы нуклеации/роста частиц металла, которые могут сопровождаться их последующим окислением в результате взаимодействия с компонентами среды. Получаемый материал может характеризоваться большей или меньшей

равномерностью распределения металла по поверхности частиц углерода. Логично предположить, что, варьируя плотность тока, состав и температуру электролита, условия перемешивания и время электролиза можно управлять микроструктурой осадка. В то же время, неопределенность площади поверхности «дисперсной» углеродной части катода, различие кинетики соответствующих реакций на поверхности его стационарной и подвижной частей не позволяют подобрать оптимальные условия электроосаждения расчетным путем.

Первоначально в качестве металла, осаждение которого позволило бы апробировать методику, была выбрана медь. Учитывая, что электроосаждение меди может протекать с выходом по току близким к 100%, а стоимость этого металла невысока, медь рассматривалась в качестве наиболее удобного объекта для электроосаждения.

Первичная проблема, с которой пришлось столкнуться в процессе синтеза медьсодержащих материалов – это конструкция электрохимической ячейки для проведения синтеза. Изначально предполагалось проводить синтез в электрохимической ячейке с неразделенным электродным пространством, погрузив туда электроды и суспензию углеродного порошка. Первые, неудачные попытки получения Cu/C материалов в такой ячейке подтвердили предположение, что частицы углерода с одинаковой вероятностью могут прикасаться к обоим электродам. В таком случае, после прикосновения к катоду, металлизированная частица углерода может уходить в анодное пространство, где при соприкосновении с анодом должно происходить растворение металла с поверхности носителя. Вследствие этого было решено разделить катодное и анодное пространство.

Проведенное исследование не позволило сформировать на поверхности углерода окристаллизованные наночастицы меди. Тем не менее, при проведении электролиза в определенных условиях, после полного сжигания

извлеченного из суспензии углерода было зафиксировано наличие остатка, количество которого достигало 5% масс. Анализ полученных данных привел к выводу о том, что параллельно с электроосаждением наночастиц меди происходит их окисление. После восстановления на микрочастице углерода некоторого количества ионов меди и формирования металлических кластеров, данная микрочастица, увлекаемая потоками жидкости, уходит вглубь раствора. При этом находящийся в растворе кислород окисляет образовавшиеся кластеры (наночастицы) меди с образованием фрагментов аморфного оксида меди, не обладающего свойствами проводника. В результате при следующем соприкосновении микрочастицы с катодом дальнейшее электроосаждение меди на этих же фрагментах поверхности не происходит, то есть не происходит дальнейшее формирование/рост стабильных зародышей металлической фазы. Кроме того, различия в скоростях реакций, протекающих на «углеродной» и стационарной (неподвижной) частях катода, способствовали преимущественному осаждению меди на металлическом катоде. В результате вариация напряжения на источнике тока, времени электролиза, природы материала стационарного катода не позволили увеличить долю частиц меди, осажденных на углеродный носитель.

Разработка методики далее была продолжена с использованием соединений серебра - металла, характеризующегося более высокой термодинамической стабильностью, чем медь. В качестве электролита применяли азотнокислый раствор нитрата серебра. В результате были получены серебросодержащие материалы (Рисунок 3.1) с массовой долей металла от 8 до 12 %. К сожалению, средний размер кристаллитов серебра, определенный по уширению соответствующего отражения на рентгенограммах Ag/C материалов (Рисунок 3.1), оказался весьма велик и составил около 110 нм.

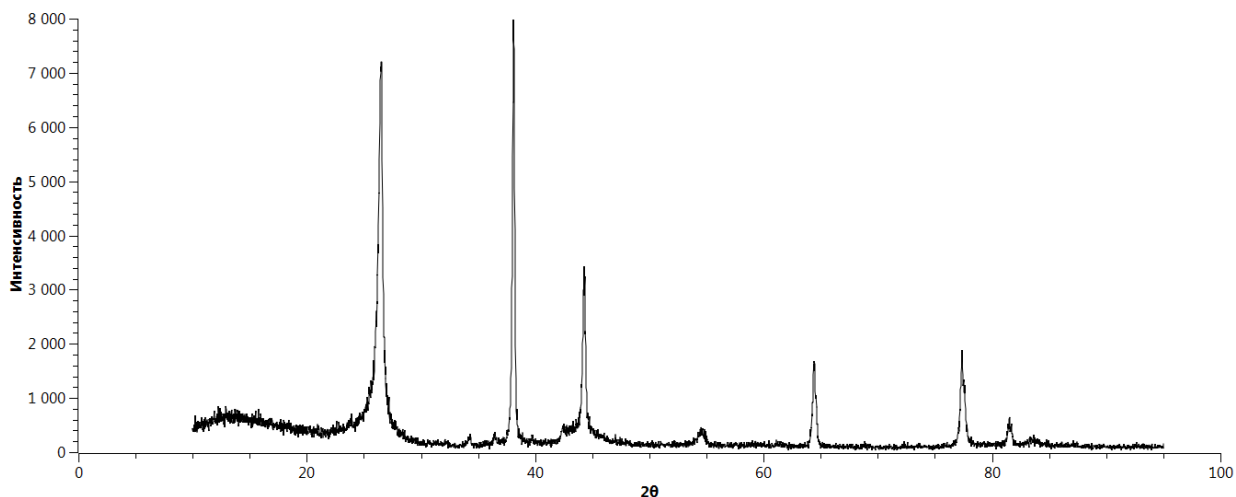


Рисунок 3.1 – Рентгеновская дифрактограмма полученного Ag/C образца

Доказав принципиальную возможность получения дисперсных Me/C материалов методом электроосаждения в суспензии, последующие исследования было решено проводить с использованием платиносодержащих электролитов. Суспензию готовили путем смешения 0.5 г сажи Vulcan XC72 (Cabot Corporation, удельная площадь поверхности  $\sim 270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ) и 20 мл 1 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с последующим диспергированием ультразвуковым гомогенизатором Sonics в течение 1.5 мин. Впоследствии однородность суспензии поддерживали путем её непрерывного перемешивания на магнитной мешалке до начала и в процессе электролиза. Непосредственно перед началом электролиза суспензию переносили в катодную часть двухэлектродной ячейки с разделенными электродными пространствами. Анодное пространство заполняли раствором 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем в катодное пространство вводили 2 мл 0.01 М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . В качестве катода использовали медную проволоку, в качестве анода - графитовый стержень. Электролиз проводили с помощью источника постоянного напряжения. Температуру поддерживали и контролировали с помощью термостата. Так как с повышением температуры электролита от 35 до 60 градусов его сопротивление уменьшалось, значения электрического тока увеличивались,

соответственно, от 4 до 9,5 А (Таблица 3.1). Для поддержания постоянной концентрации Pt (IV) в растворе в катодное пространство при электролизе периодически добавляли 2 мл 0.01 м  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Общее количество 0.01 м раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , добавленного в процессе электроосаждения, составило 8 мл. Процесс формирования Pt/C материала схематически отображен на рисунке Рисунок 3.2. Время электролиза регулировали таким образом, чтобы общее количество пропущенного через суспензию электричества было постоянным и составляло 1080 Кл. После завершения электролиза, суспензию Pt/C фильтровали, затем многократно промывали бидистиллированной водой и сушили при комнатной температуре в эксикаторе над слоем  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

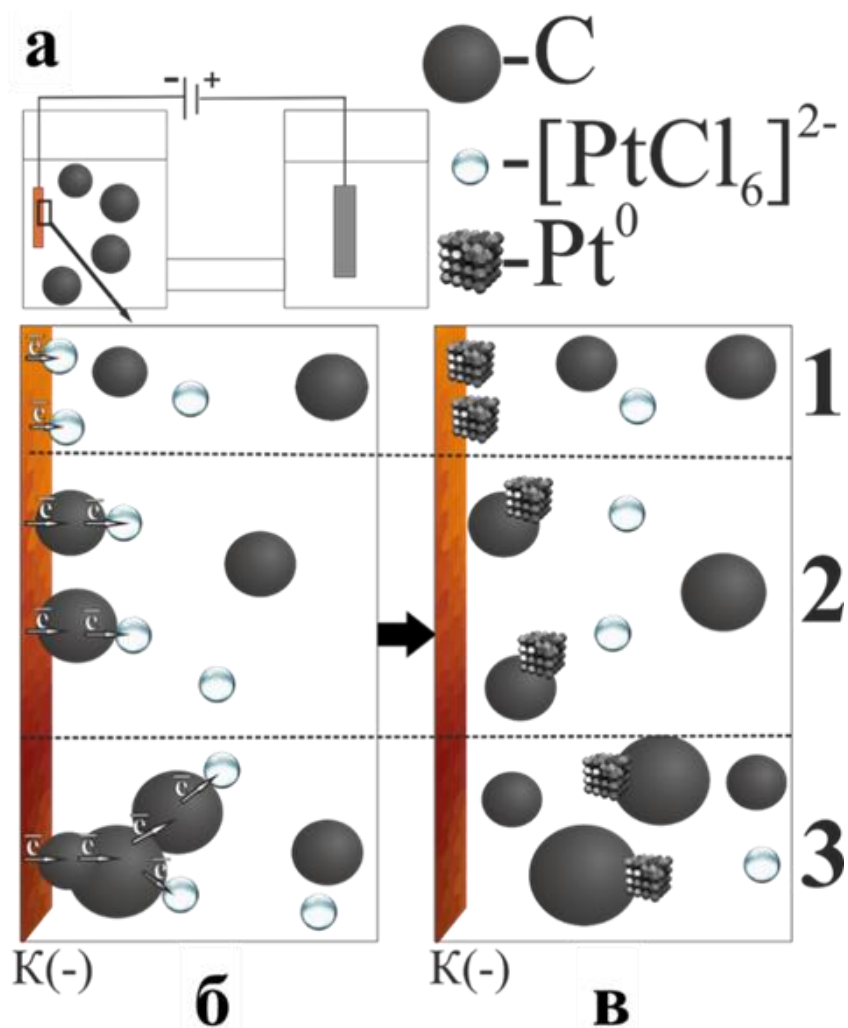


Рисунок 3.2 – Схематическое изображение установки (а) и процесса (б-в) электрохимического получения Pt/C материалов



Для изучения микроструктуры и электрохимического поведения Pt/C материалов были выбраны три образца, полученные при пропускании через ячейку 900 Кл электричества при температурах 35, 50, 65 °С. Выход по току (кулоновская эффективность) процесса электроосаждения платины на поверхность углеродного носителя при получении материалов колебался от 10% до 18%. Отметим, что в процессе электролиза на катоде наблюдалась интенсивное выделение водорода. В то же время, при замене углеродной суспензии суспензией неэлектропроводного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, наночастицы платины на частицах оксида алюминия не осаждались. Это подтверждает электрохимическую природу осаждения платины на углерод и означает, что выделившийся на медном катоде водород не участвует в процессе восстановления Pt (IV). В таблице Таблица 3.1 приведены некоторые характеристики полученных катализаторов.

Таблица 3.1 Некоторые характеристики полученных Pt/C материалов и условий электроосаждения

Температура электролита при электроосаждении платины, °С	I, А	ω (Pt), %	ЭХАП, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> (Pt)	I <sub>к</sub> , A/g(Pt)	D <sub>ср</sub> , нм (XRD)
65	9.5	14	15	30	15
50	6.5	13	23	57	10
35	4	9	29	113	7

Рентгеновские дифрактограммы полученных Pt/C материалов (Рисунок 3.3) демонстрируют типичный набор отражений, характерный для поликристаллической платины [148]. Расчет, проведенный по формуле Шеррера, показал, что средний диаметр платиновых кристаллитов колеблется от 7 до 15 нм в зависимости от условий электроосаждения (температуры и силы тока) (Таблица 3.1).

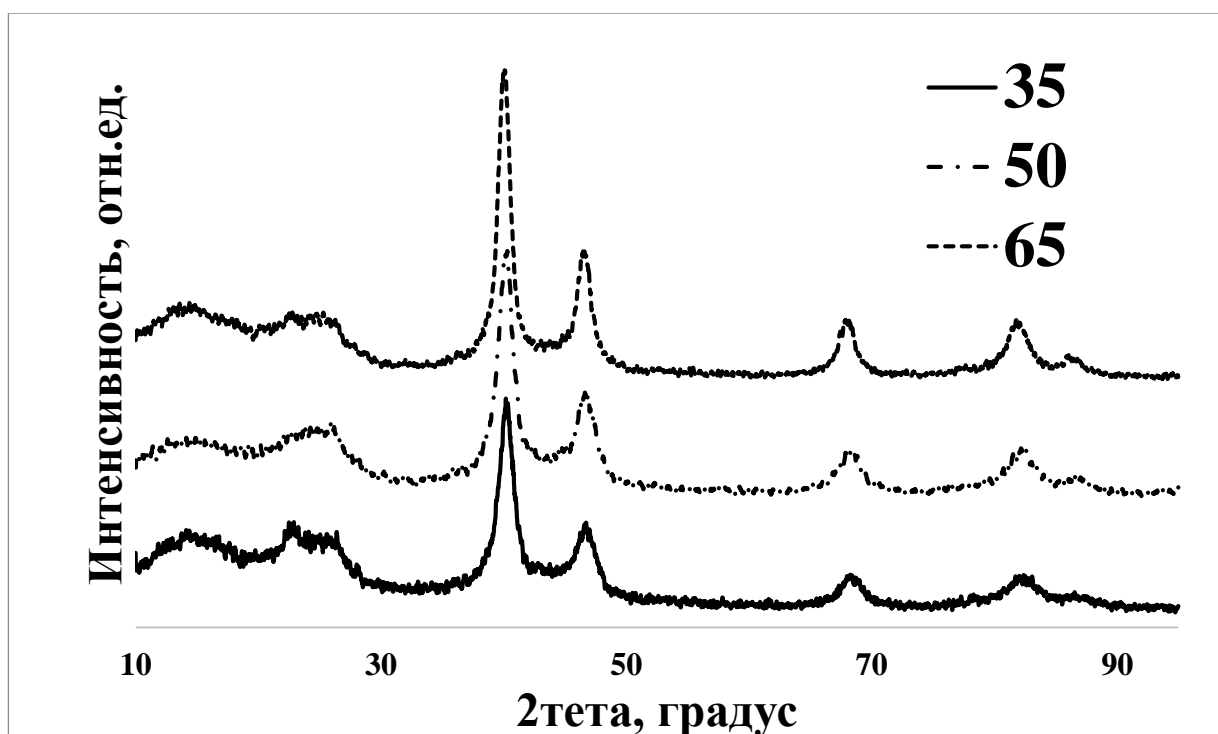
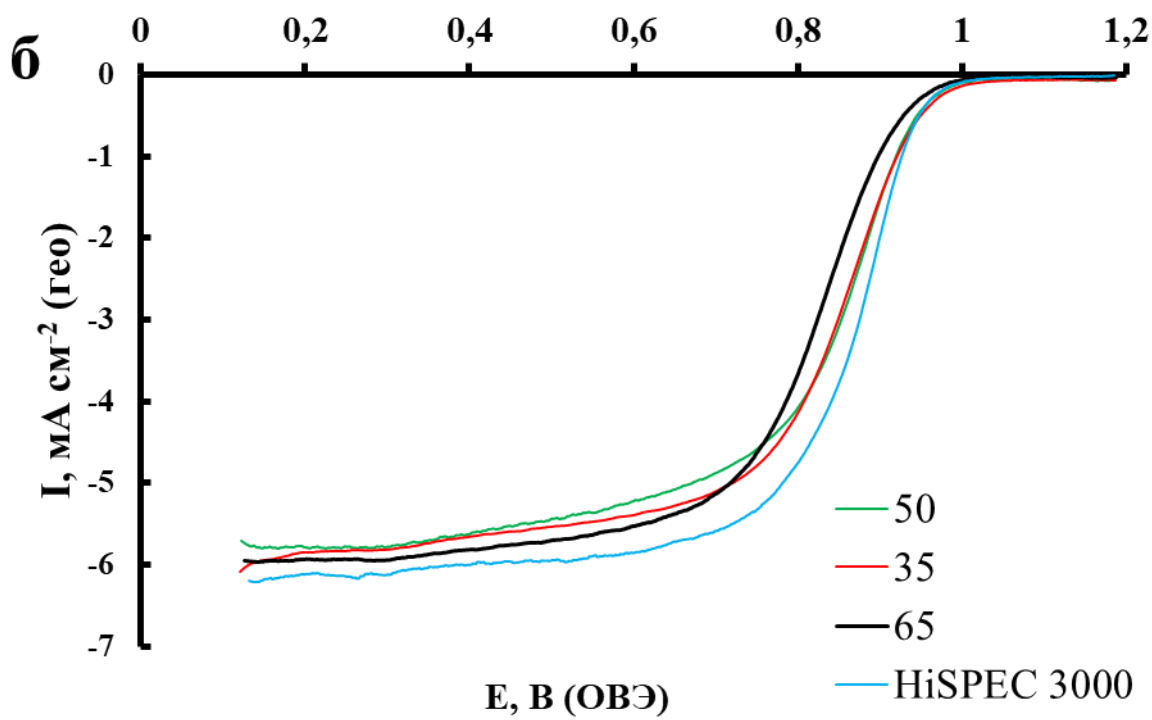
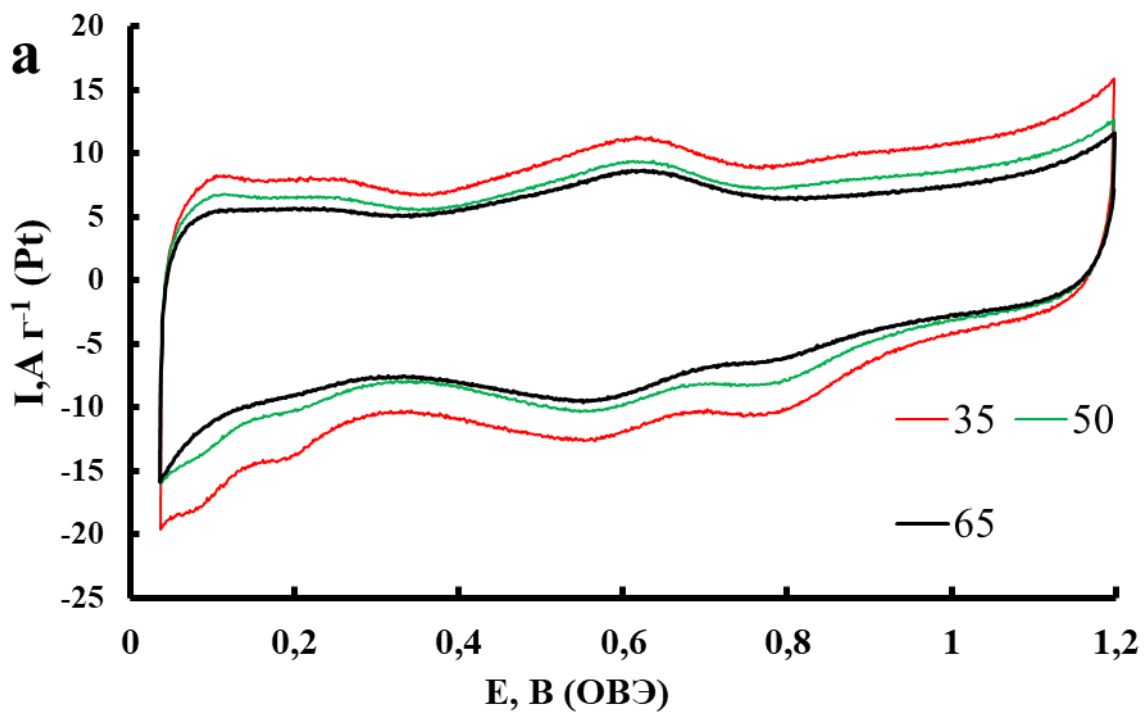


Рисунок 3.3 – Рентгеновские дифрактограммы Pt/C образцов, полученных электролизом в суспензии при температурах 35, 50 и 65 °С

В условиях постоянства количества пропущенного через ячейку электричества увеличение силы пропускаемого тока от 4 до 9,5 А, обусловленное повышением температуры электролита от 35 до 65 °С, приводит к увеличению массовой доли Pt в Pt/C с 9 до 14 % масс. Это может быть вызвано как непосредственным влиянием температурного режима, так и влиянием силы тока на кулоновскую эффективность процесса.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) полученных Pt/C образцов демонстрирует форму, характерную для платиноуглеродных катализаторов, и различаются по абсолютным значениям силы тока (Рисунок 3.4). Относительно низкие значения токов в водородной и кислородной областях ЦВА в сочетании с широкой двойнослойной областью (относительно высокие значения силы тока в диапазоне потенциалов, примерно, от 0.3 до 0.7 В) отчасти обусловлены низкой массовой долей Pt и, следовательно, значительным вкладом в измеряемую силу тока процессов, протекающих на углеводе.



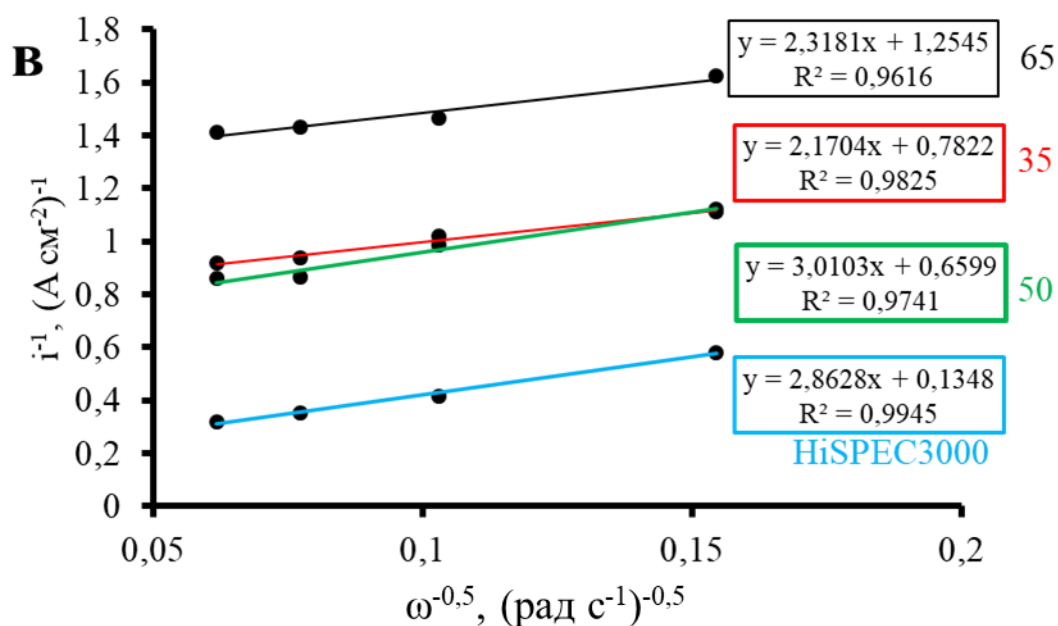


Рисунок 3.4 – (а) - Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на стандартизированной поверхности образцов Pt/C катализаторов. 0.1 М HClO<sub>4</sub>, атм. Ar. Скорость развертки потенциала –20 мВ·с<sup>-1</sup>; (б) – вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала при электровосстановлении кислорода. Скорость вращения дискового электрода - 1600 об·мин<sup>-1</sup>. Скорость развертки потенциала – 20 мВ·с<sup>-1</sup>; (в) - зависимость удельного тока от угловой скорости вращения электрода при потенциале 0.9 В (RHE). 0.1 М HClO<sub>4</sub>, атм. O<sub>2</sub>.

Значения ЭХАП синтезированных Pt/C материалов, рассчитанные по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода, составили от 15 до 29 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> (Pt) в зависимости от условий их получения (Таблица 3.1). Измеренные значения ЭХАП хорошо соответствуют значениям площади поверхности платины, рассчитанным по среднему размеру наночастиц. Как и ожидалось, масс-активность в РВК была максимальна для электрокатализатора с меньшей загрузкой Pt и сравнительно высокой ЭХАП (Рисунок 3.4).

По результатам расчета по уравнению Коутецкого-Левича (см раздел 2.9.4) число электронов (n), соответствующих реакции электровосстановления

кислорода, для всех исследованных катализаторов находится в диапазоне 3.5 – 4. Это подтверждает реализацию 4-электронного механизма электровосстановления кислорода, характерного для платинового катода. Линейное изменение тока при увеличении скорости вращения (Рисунок 3.4в) свидетельствует о корректности произведенных измерений. Значения кинетического тока, рассчитанные по уравнению Коутецкого-Левича при потенциале 0.90 В, составили 2.0, 2.1, 3.8 А/м<sup>2</sup> (Pt) для материалов, полученных при 65, 50, 35 °С, соответственно. Высокие значения удельной активности (А/см<sup>2</sup>) свидетельствуют о высокой активности единицы поверхности платины. Так для Pt/C HiSPEC3000 значение удельной активности составляет 2.1 А/м<sup>2</sup>, что соответствует значению, полученному для Pt/C (50 °С). Увеличение удельной активности катализаторов в ряду Pt/C (65 °С) < Pt/C (50 °С) < Pt/C (35 °С) может быть обусловлено благоприятным изменением формы наночастиц по мере уменьшения их размеров, сопровождающимся увеличением доли граней, более активных в РВК [149].

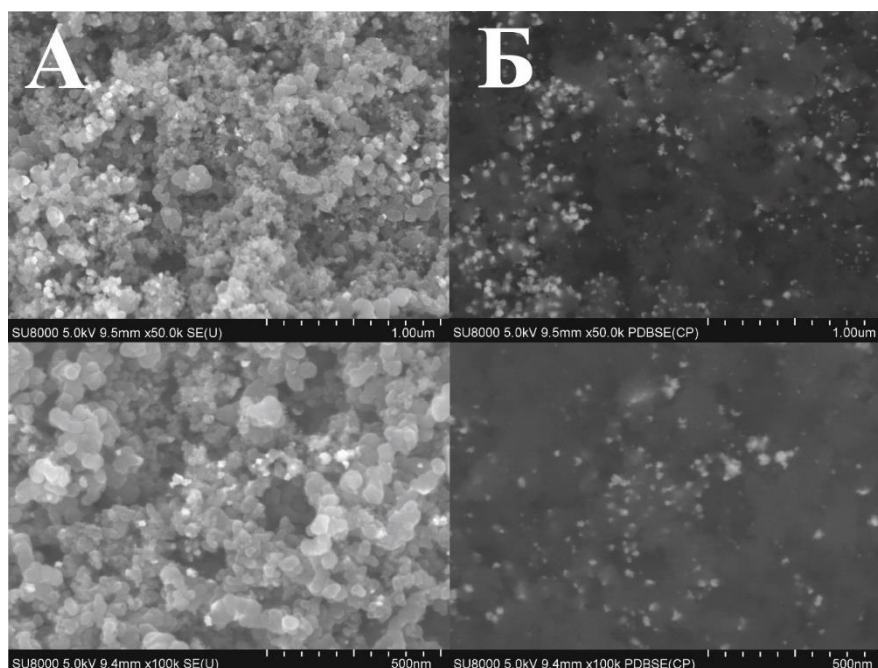


Рисунок 3.5 – Фотографии фрагментов поверхности Pt/C материала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии в режиме съемки вторичных (а) и отраженных (б) электронов

СЭМ изображения фрагментов поверхности материалов, полученных методом электроосаждения (Рисунок 3.5), подтверждают равномерное распределение наночастиц платины на поверхности микрочастиц углеродного носителя. Определить точный размер и размерное распределение платины по данным сканирующей электронной микроскопии затруднительно.

ПЭМ-фотографии, полученные для образца Pt/C 50 (Рисунок 3.6) демонстрируют наличие наночастиц сложной формы, многие из них состоят из нескольких зерен размером более 10-15 нанометров. При этом большинство индивидуальных наночастиц имеют размер около 10 нанометров (Рисунок 3.6). Такой результат хорошо коррелирует с результатами расчета среднего диаметра кристаллитов  $D_{ср}$ , проведенного для этого материала по уравнению Шеррера (см. Таблица 3.1).

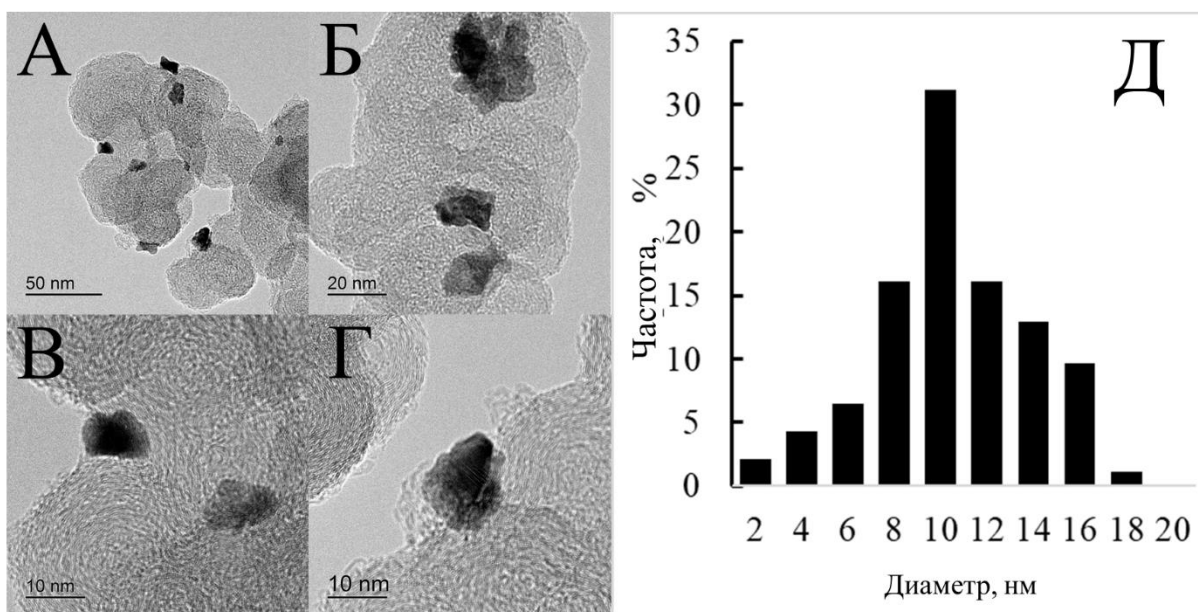


Рисунок 3.6 – Фотография поверхности образца Pt/C, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (А-Г) и распределение наночастиц по размерам (Д)

Очевидно, что в силу низкой величины ЭХАП (относительно высокого размера НЧ платины) полученные Pt/C материалы не следует рассматривать в качестве реальной альтернативы коммерческим Pt/C катализаторам для НТЭ.

Тем не менее, результаты исследования продемонстрировали принципиальную возможность электролитического формирования наночастиц платины на поверхности углеродных микрочастиц.

Учитывая высокую перспективность методов электрокристаллизации для управления процессами нуклеации/роста и, как следствие, морфологией получаемых осадков, описанный метод представляется весьма перспективным для получения не только Pt/C материалов, но и композиционных  $MO_x/C$  носителей.

Учитывая перспективность использования трехкомпонентных Pt/SnO<sub>2</sub>/C электрокатализаторов, в первую очередь, для электроокисления спиртов [86-93], нами была предпринята попытка электролитического получения наноструктурных SnO<sub>2</sub>/C материалов.

Использование в качестве электролита 1М раствор хлорида олова (II) позволило осадить на поверхность коммерческой сажи Vulcan XC72 наночастицы олова. Для уменьшения сопротивления в ячейке суспензию углеродного носителя помещали в ячейку с неразделенным катодным и анодным пространствами. Отсутствие разделения катодного и анодного пространства позволило снизить сопротивление системы и поддерживать постоянную концентрацию ионов олова в растворе. Использование оловянной пластины в качестве анода позволило поддерживать концентрации ионов олова в растворе на постоянном уровне. Электролиз вели при постоянном токе 9А, варьируя его продолжительность. После кристаллизации олова на поверхности углерода происходило окисление наночастиц растворенным кислородом. Окончательное превращение частиц олова в оксид происходило в процессе высушивания полученного электролизом материала в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

В результате электролитического нанесения олова на микрочастицы углеродной сажи были получены SnO<sub>2</sub>/C композиты с массовой долей олова от 4 до 40 % масс. Изучение этих материалов методом рентгенофазового анализа подтвердило наличие в них фазы оксида олова (IV) (Рисунок 3.7).

Увеличение массовой доли  $\text{SnO}_2$  в материале приводит к увеличению интенсивности характерных пиков (Рисунок 3.7). На дифрактограмме образца с 40% масс. загрузкой  $\text{SnO}_2$  присутствуют также узкие пики, свидетельствующие о наличии окристаллизованной фазы олова, которое, по-видимому, осыпалось с поверхности катода в процессе электролиза или отделения суспензии.

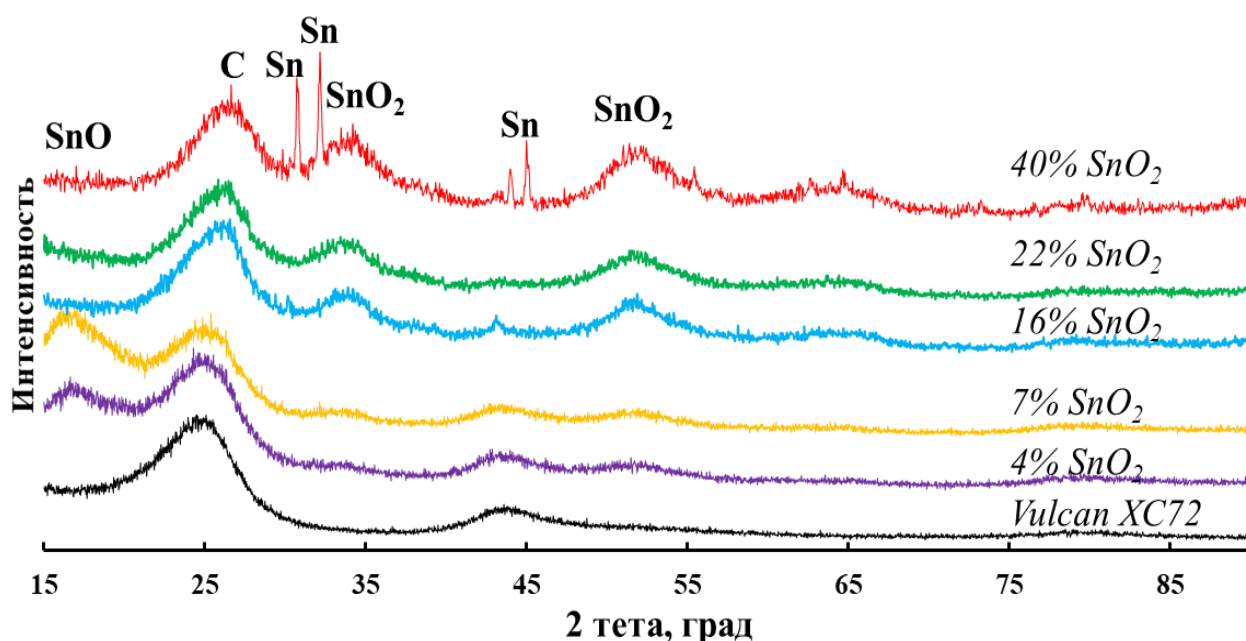


Рисунок 3.7 – Дифрактограммы углеродного носителя Vulcan XC72 и  $\text{SnO}_2/\text{C}$  материалов с разной массовой долей оксида олова (4 - 40% масс.)

Для изучения структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии был выбран образец  $\text{SnO}_2/\text{C}$  с наибольшим содержанием оксида олова - 40 % масс.

Анализ изображений ПЭМ (Рисунок 3.8) показал, что в результате электроосаждения и последующего окисления нанокристаллов олова, на микрочастицах углеродного носителя, действительно, образуются НЧ оксида олова, достаточно равномерно распределенные по поверхности частиц углерода. Средний размер наночастиц диоксида олова в композите, содержащем 40% масс.  $\text{SnO}_2$ , составляет  $2.9 \pm 0.2$  нм. Таким образом, метод электрокристаллизации олова на частицах углерода, разработанный нами для получения  $\text{SnO}_2/\text{C}$  материалов, позволяет получать нанесенные наночастицы



диоксида олова меньшего размера по сравнению с описанными в литературе методами [88, 89, 91, 92]. Учитывая результаты работы [50], мы полагаем, что формирование первичных наночастиц происходит преимущественно на поверхности углеродных частиц, а не в их порах.

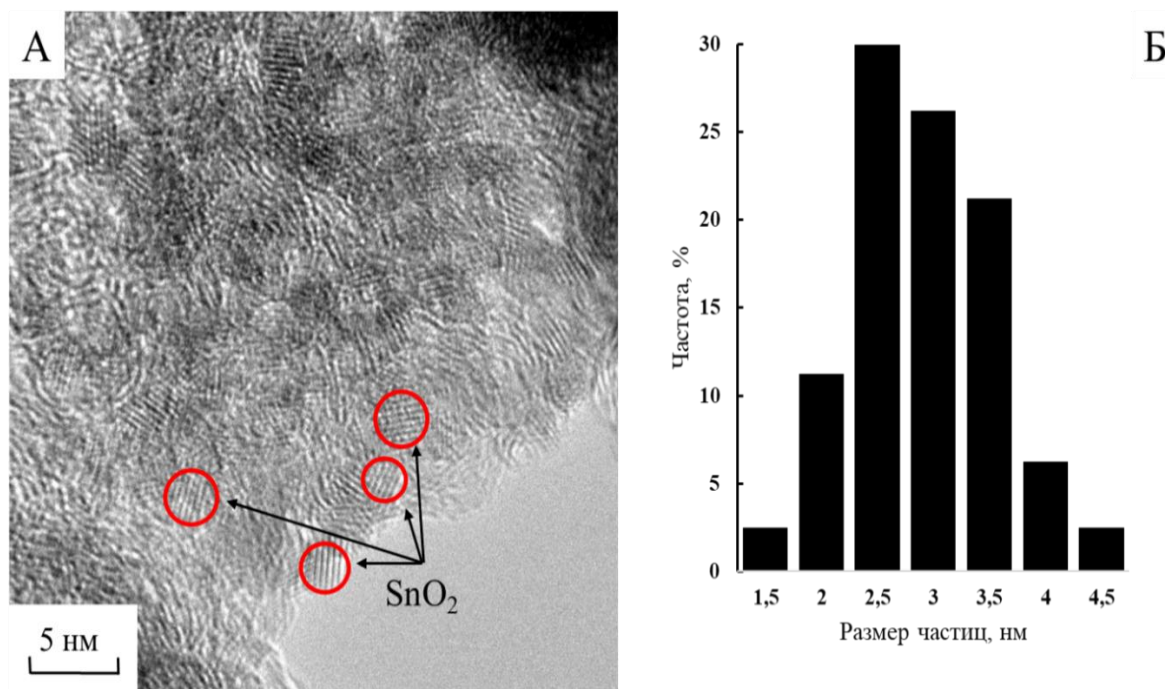


Рисунок 3.8 – Просвечивающая электронная микроскопия. Микрофотография фрагмента поверхности SnO<sub>2</sub>/C материала (А) и гистограмма размерного распределения наночастиц SnO<sub>2</sub> (Б). Массовая доля SnO<sub>2</sub> - 40%

Сравнение циклических вольтамперограмм электродов на основе SnO<sub>2</sub>/C и коммерческой сажи Vulkan XC72 (Рисунок 3.9) в растворе HClO<sub>4</sub> (Ar) показало, что фарадеевские процессы, связанные с окислением остатка металлического олова или восстановлением Sn (IV), на оксидно-углеродных материалах не протекают. Основные отличия в характере ЦВА, наблюдаемые при переходе от углеродного (Рисунок 3.9а) к оксидно-углеродному (Рисунок 3.9б) электроду состоят в увеличении абсолютных значений силы тока. По-видимому, присутствие наноразмерных частиц SnO<sub>2</sub> на поверхности микрочастиц углерода приводит к увеличению общей площади поверхности электрода, в результате чего большее количество электричества затрачивается

на процессы заряда-разряда двойного электрического слоя. Плоские максимумы, наблюдаемые на ЦВА SnO<sub>2</sub>/C в диапазоне потенциалов 0.5-0.8 В (Рисунок 3.9б) характерны для взаимопревращений в системе хинон-гидрохинон [151, 152] и обусловлены окислением поверхности углеродного носителя, происходящим в процессе электролитического нанесения олова.

Таким образом, при электролитическом получении композита олово осаждается на контактирующих с катодом частицах сажи с образованием металлических НЧ. В растворе электролита НЧ олова, находящиеся на поверхности углерода и обладающие низкой термодинамической стабильностью, окисляются до диоксида. При соприкосновении частиц Sn/C и SnO<sub>2</sub>/C с анодом происходит: а) анодное растворение олова, когда и если металлические НЧ еще не успели превратиться в НЧ оксида; окисление фрагментов поверхности углерода (формирование хинонных групп).

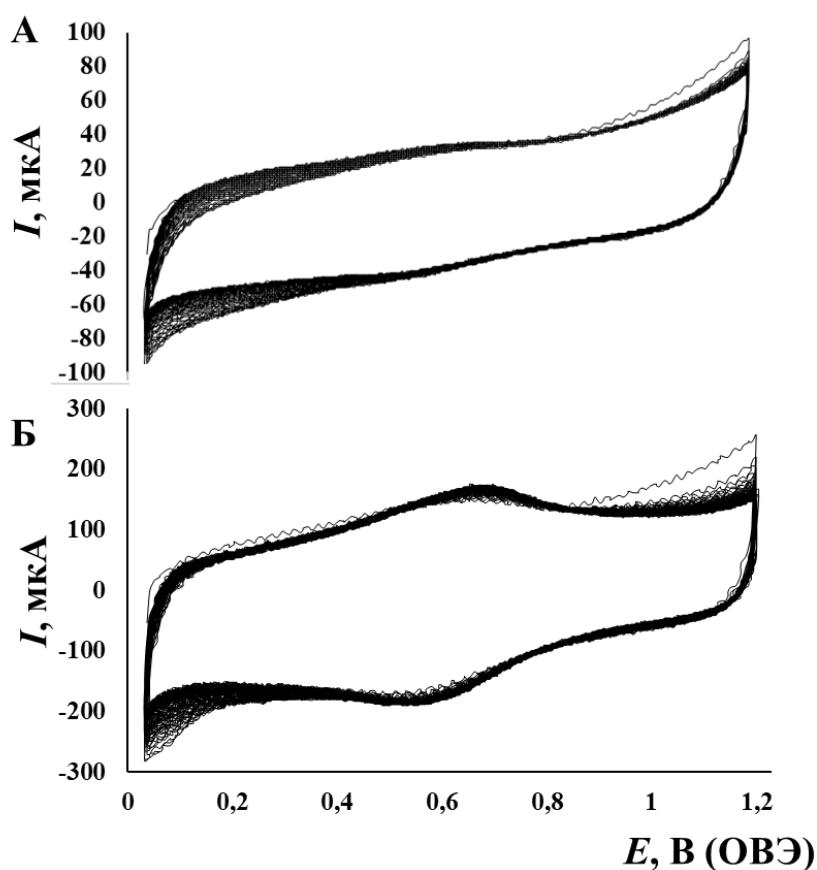


Рисунок 3.9 – Циклические вольтамперограммы Vulcan XC72 (А) и SnO<sub>2</sub>/C (Б) материалов. 0.1 М НСlO<sub>4</sub>, атмосфера Аг. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/с

Резюмируя результаты, полученные в рамках оригинального метода электроосаждения металлов на микрочастицы дисперсного углеродного носителя, следует отметить:

1) в рамках используемой методики получены Pt/C и Ag/C материалы, характеризующиеся макрооднородным (равномерным) составом, но относительно большими размерами металлических НЧ. По этой причине полученные Pt/C материалы сами по себе не представляют интереса для использования в качестве электрокатализаторов в НТЭ. Однако, учитывая возможности развития разработанного нами способа, включая использование импульсных методов электроосаждения и применение ПАВ, структурные характеристики таких металл-композитов могут быть улучшены.

2) Существенный интерес для использования в электрокатализе могут представлять полученные SnO<sub>2</sub>/C материалы. Далее они были использованы в качестве носителей при получении нанесенных платиновых катализаторов. Дело в том, что согласно литературным данным (см раздел 1.5 Литобзора) наличие трехграничных контактов Pt/SnO<sub>2</sub>/C на поверхности катализатора может играть позитивную роль в реакции электроокисления спиртов.

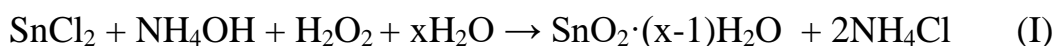
#### 4. Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА ДИОКСИД ОЛОВА

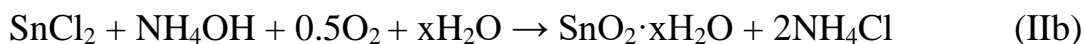
Согласно литературным данным (см. раздел 1.5), использование диоксида олова в качестве носителя наночастиц платины позволяет увеличить стабильность электрокатализаторов. В ряде публикаций сообщается о позитивном влиянии SnO<sub>2</sub> (в качестве носителя) на активность нанесенного платинового катализатора в РВК (см. раздел 1.5), в реакции электроокисления метанола. Важным условием для получения высокоактивных электрокатализаторов является возможность формирования пористого каталитического слоя на основе носителя, обладающего высокоразвитой поверхностью, что требует оптимизации методов синтеза диоксида олова. На сегодняшний день не ясно, возможна ли эксплуатация каталитического слоя, состоящего только из Pt/SnO<sub>2</sub>, или же предпочтительным вариантом формирования пористых слоев, проницаемых для реагентов, является приготовление композиций Pt/SnO<sub>2</sub> + дисперсный углерод.

В рамках настоящей работы получены нанесенные платиносодержащие материалы на основе диоксида олова, отличающиеся высокой долговечностью работы и проявляющие активность в РВК.

##### **4.1. Синтез и структурные характеристики дисперсного диоксида олова**

Для получения диоксида олова из раствора хлорида олова (II) в качестве осадителя использовали аммиак (образец 1) и карбамид (образец 2), гидролизующийся до аммиака по реакции Па. В первом случае в качестве окислителя использовали пероксид водорода (реакция I), во втором - кислород воздуха (реакция Пб), в обоих случаях в конечном итоге (реакция Пв) получался диоксид олова:





Изучение полученных материалов методом РФА показало, что образцы диоксида олова характеризуются отражениями, присущими структуре рутила. Пиков примесных фаз не обнаружено. Уширение отражений обусловлено малым размером кристаллитов ( $D_{av}$ ) (Рисунок 4.1 и Таблица 4.1). При использовании в качестве окислителя кислорода воздуха был получен материал, характеризующийся меньшим размером кристаллитов  $\text{SnO}_2$  (Рисунок 4.1) по сравнению с образцом, где в качестве окислителя использовался пероксид водорода. Таким образом, в результате были получены два материала, имеющие сходный химический состав ( $\text{SnO}_2$ ), но различающиеся по среднему диаметру кристаллитов (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 Некоторые структурные характеристики синтезированных  $\text{SnO}_2$  материалов.

Образец	Пространственная группа	Число идентифицируемых рефлексов	Параметры элементарной ячейки		Ширина пика на середине высоты (FWHM), град	Средний размер кристаллитов, $D_{av}$ , нм
			a, Å	c, Å		
1	$P4_2/mnm$	9	4.757(2)	3.182(3)	2.20	$3.9 \pm 0.1$
2	$P4_2/mnm$	5	4.736(9)	3.169(4)	4,40	$2.8 \pm 0.1$

Полученные материалы характеризуются высокими значениями площади поверхности. Так, по результатам БЭТ площадь поверхности образца 2 составляет  $122 \text{ м}^2/\text{г}$ , что значительно больше площади поверхности аналогов,

описанных в литературе [153]. Суммарная площадь пор в образце 2 составила  $35.5 \text{ м}^2/\text{г}$  при среднем их диаметре  $4.1 \text{ нм}$ .

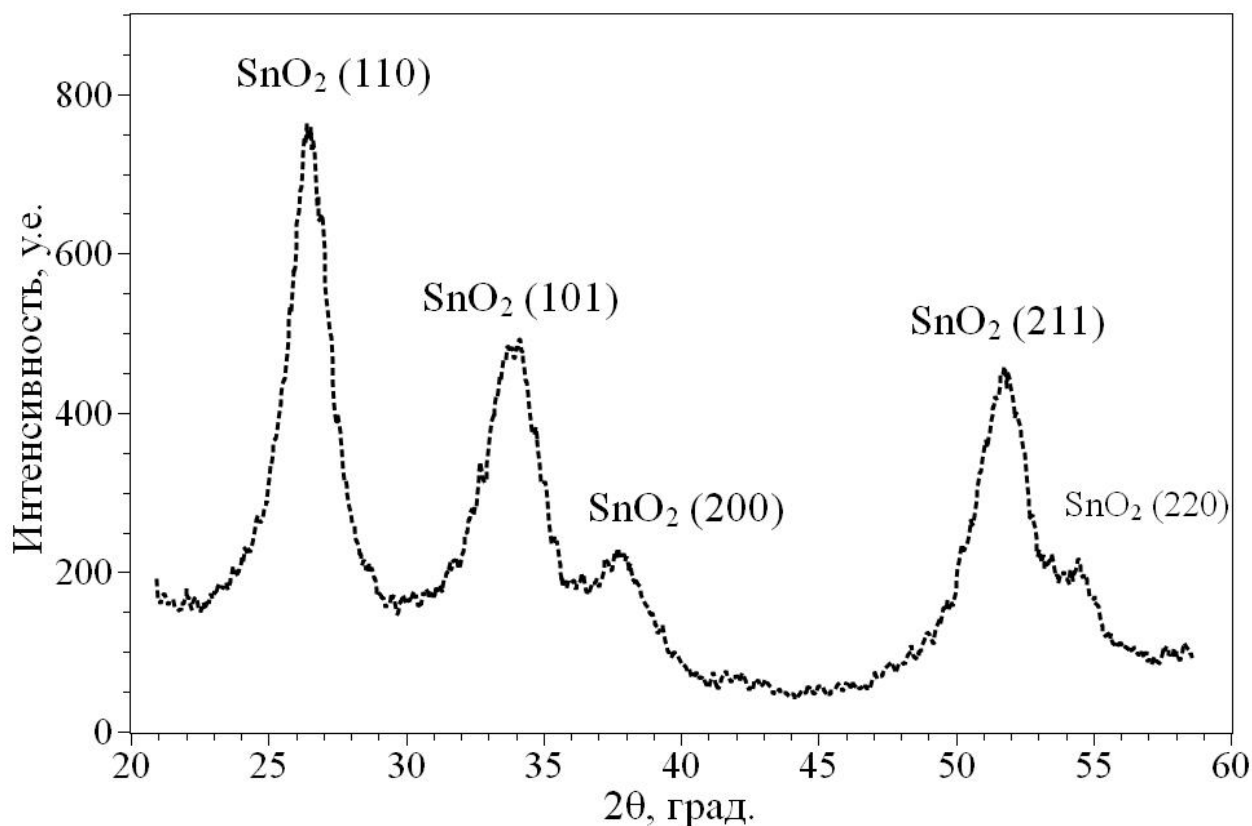


Рисунок 4.1 – Типичная порошковая рентгенограмма для синтезированных образцов диоксида олова

Для нанесения НЧ платины на поверхность SnO<sub>2</sub> носителей использовали боргидридный метод синтеза, способный обеспечить воспроизводимые результаты как в плане размерного распределения наночастиц, так и с точки зрения единообразия их формы. Платиносодержащие материалы Pt1 и Pt2 получали на основе носителей 1 и 2, соответственно.

С учетом низкой электропроводности SnO<sub>2</sub> при получении электрокатализаторов использовали две стратегии. Первая заключалась в том, что увеличение количества НЧ металлической платины на поверхности контактирующих между собой частиц диоксида олова позволит получить

порошковые материалы, с достаточно высокой электропроводностью поверхностного слоя и фактически сделать такой слой непрерывным. Вторая исходила из предположения, что механическая смесь полученного материала и углеродной сажи Vulcan XC72 позволит обеспечить высокую электропроводность композита в целом, не снижая при этом функциональные характеристики электрокатализатора. Подобный подход широко используется, например, при изготовлении электродных материалов в химических источниках тока. Углеродсодержащие образцы, полученные добавлением от 5 до 50 массовых процентов полуаморфной углеродной сажи Vulcan XC72 к образцам Pt1 и Pt2, далее обозначены как Pt1CX и Pt2CX (X – массовая доля углеродной сажи в композите, выраженная в процентах).

На дифрактограммах Pt/SnO<sub>2</sub> материалов Pt1 и Pt2 (Рисунок 4.2) присутствуют характерные для наноструктурированной платины отражения, свидетельствующие об идентичности фазового состава образцов. При этом, различающиеся уширения пиков говорят об отличиях в микроструктуре образцов (Рисунок 4.2).

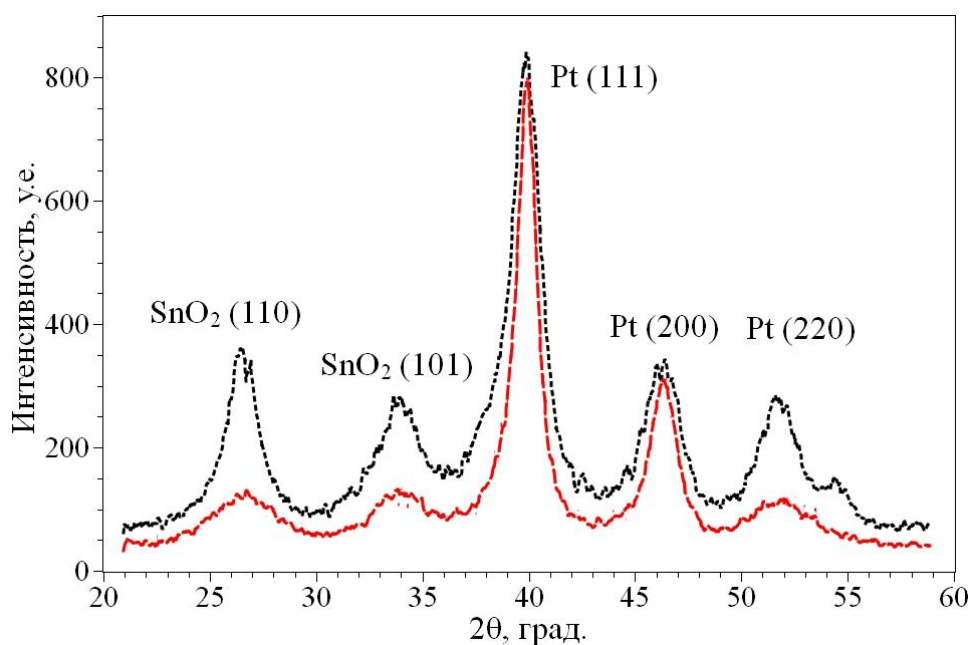


Рисунок 4.2 – Порошковые дифрактограммы синтезированных Pt/SnO<sub>2</sub> материалов. Верхняя и нижняя кривые - Pt1 и Pt2 образцы соответственно

По результатам ПЭМ можно заключить, что в композите Pt1C50 присутствуют отдельные НЧ SnO<sub>2</sub> размером около 4 нм, а также их агломераты и хорошо окристаллизованные НЧ платины, размером около 5 нм (Рисунок 4.3). К сожалению, по причине слабого различия в контрасте НЧ платины и диоксида олова на полученных фотографиях, построение гистограмм размерного распределения наночастиц Pt и SnO<sub>2</sub> затруднено.

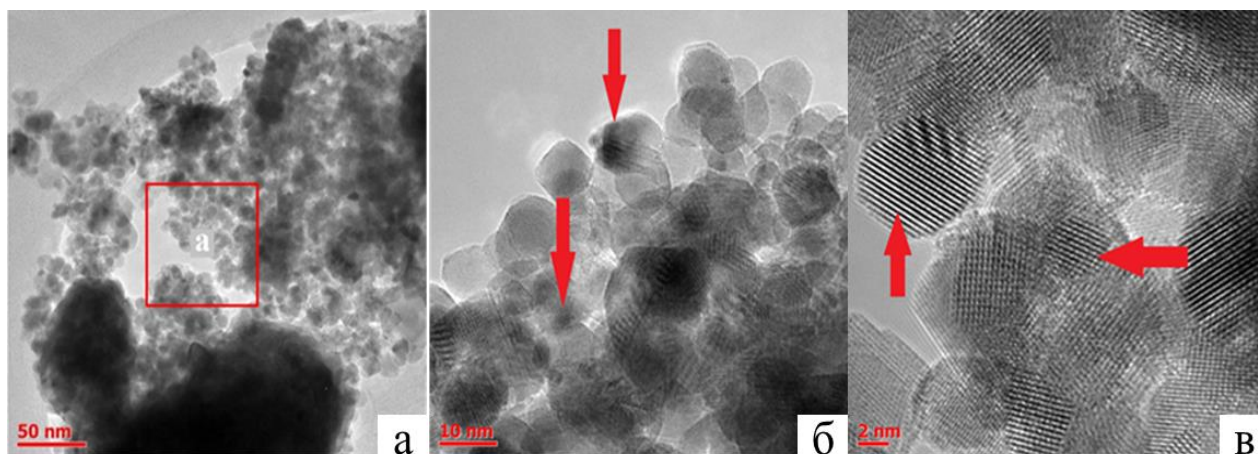


Рисунок 4.3 – Микрофотографии фрагментов образца Pt1C50, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Стрелками помечены некоторые НЧ платины

Результаты элементного картирования поверхности образца Pt1C50 (Рисунок 4.4) показали, что платина достаточно равномерно распределена по поверхности зерен диоксида олова. Также равномерно распределены и частицы углерода (Рисунок 4.4). Учитывая размерные характеристики НЧ платины, диоксида олова и частиц углерода, можно предположить, что поверхностная проводимость в пределах отдельных частиц платинированного диоксида олова обусловлена контактом (близостью расположения) НЧ платины, в то время как сферолиты углерода обеспечивают электрический контакт между отдельными частицами Pt/SnO<sub>2</sub>. Позитивной особенностью такой структурной организации композита может быть относительно небольшая площадь контакта на границе платина/углерод, что должно



позитивно сказаться на стабильности системы в условиях работы кислородного электрода.

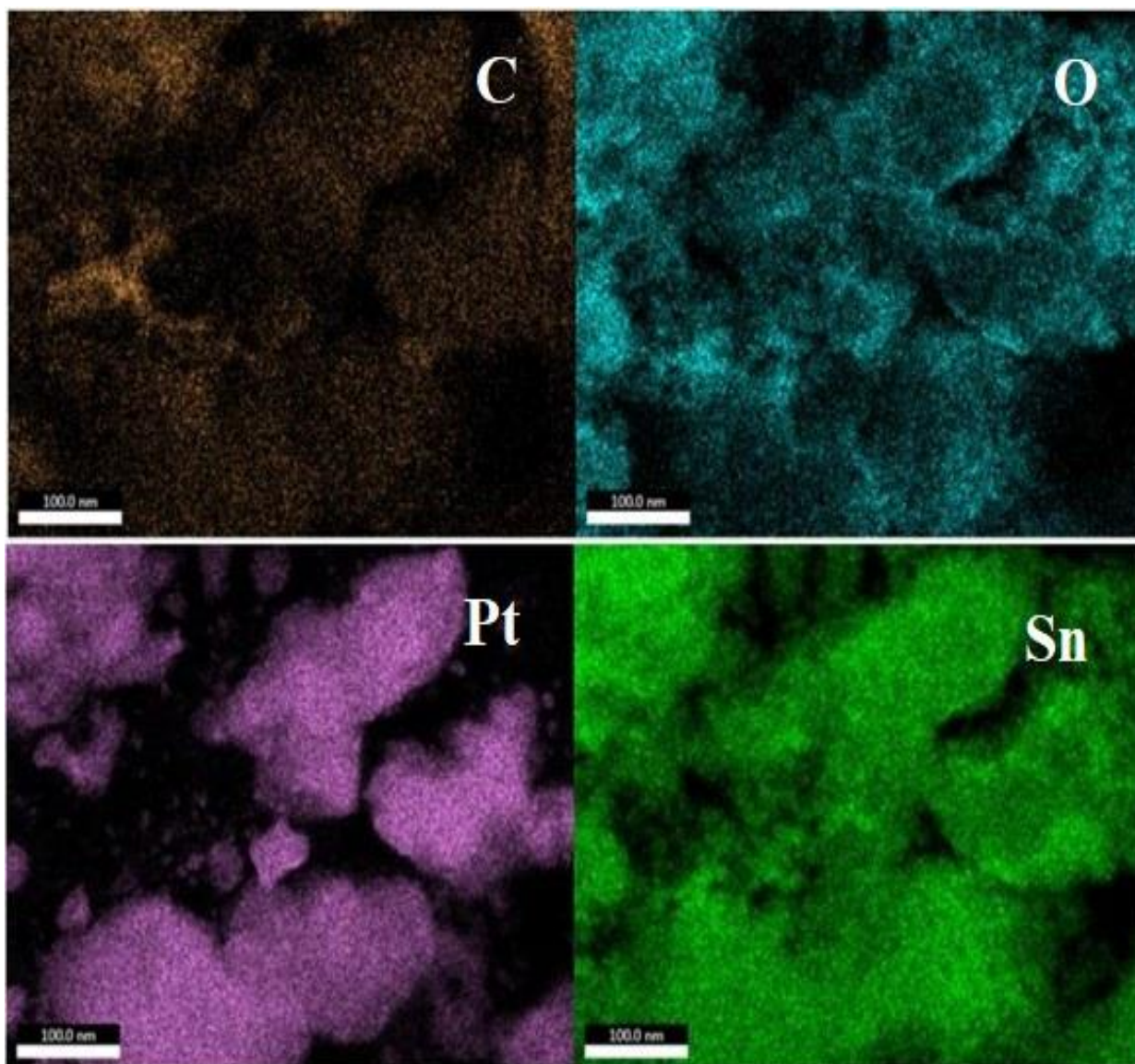


Рисунок 4.4 – Картирование элементного состава фрагмента поверхности образца Pt1C50

## 4.2. Электрохимические характеристики Pt/SnO<sub>2</sub> электрокатализаторов

ЦВА исследуемых электродов, представляющих собой Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/SnO<sub>2</sub>+C, в процессе стандартизации демонстрируют ожидаемое увеличение (от цикла к циклу) силы тока, обусловленное очисткой поверхности НЧ платины от загрязнений. Подобные изменения характерны и для нанесенных платиноуглеродных материалов [154]. После стандартизации проводились измерения с целью определения площади электрохимически активной поверхности.

Измерение ЭХАП для Pt/SnO<sub>2</sub> материалов показало, что 30% загрузка платины не позволяет сформировать связный электропроводный слой, вследствие чего не обеспечивается подвод электронов ко всем наночастицам платины. В результате лишь некоторая часть НЧ работает в качестве катализатора, и, как следствие, ЭХАП платины составляет всего 7 и 17 м<sup>2</sup>/г(Pt) для Pt1 и Pt2 материалов, соответственно.

Исследование композиционных Pt/SnO<sub>2</sub>+C материалов с разным содержанием углерода (Таблица 4.2 Некоторые характеристики Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/SnO<sub>2</sub>+C материалов.) показало, что при увеличении доли углеродной сажи до 33% масс. в композите на основе материала Pt2 происходит увеличение ЭХАП (Таблица 4.2), что обусловлено увеличением числа контактов частиц катализатора с электропроводной добавкой. По всей видимости, содержание углерода в композите, составляющее 33% масс., приводит к «превращению» всех НЧ платины в электроактивные, т.к. дальнейшее увеличение массовой доли сажи не позволяет увеличить ЭХАП.

С учетом результатов, полученных для композитов на основе материала Pt2, измерение ЭХАП было произведено и для материала Pt1C50 на основе

каталитической композиции Pt/SnO<sub>2</sub>+C, содержащей 50% углерода (Рисунок 4.5 и Таблица 4.2). В такой системе значение ЭХАП составило около 30 м<sup>2</sup>/г(Pt). Данный результат плохо коррелирует с меньшим средним размером кристаллитов платины в этом материале, но может быть обусловлен меньшей доступностью каталитических центров из-за особенностей морфологии частиц носителя. В образце 1 присутствуют поры, сопоставимые по размерам с наночастицами платины, что, по-видимому, приводит к размещению части НЧ Pt в порах. Кроме того, низкие значения ЭХАП могут быть обусловлены более выраженной агломерацией наночастиц платины в образце Pt1, по сравнению с Pt2. Отметим, что площадь электрохимически активной поверхности Pt во всех композитах, содержащих углерод, значительно превысила ЭХАП платины в исходных Pt/SnO<sub>2</sub> материалах (Таблица 4.2).

Таблица 4.2 Некоторые характеристики Pt/SnO<sub>2</sub> и Pt/SnO<sub>2</sub>+C материалов.

Образец	Носитель	Pt в Pt/SnO <sub>2</sub> , масс.%	C в (Pt/SnO <sub>2</sub> + C), масс.%	D <sub>av</sub> (Pt), нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	Стабиль- ность, %
Pt 1	SnO <sub>2</sub> , 1	30	-	5.1±0.2	7±0.7	-
Pt1C50	SnO <sub>2</sub> , 1	15	50	5.1±0.2	30±3	95
Pt 2	SnO <sub>2</sub> , 2	30	-	7.3±0.3	17±2	-
Pt2C5	SnO <sub>2</sub> , 2	25.5	5	7.3±0.3	24±3	-
Pt2C15	SnO <sub>2</sub> , 2	25.5	15	7.3±0.3	34±4	-
Pt2C25	SnO <sub>2</sub> , 2	22,5	25	7.3±0.3	42±5	-
Pt2C33	SnO <sub>2</sub> , 2	20.1	33	7.3±0.3	47±5	-
Pt2C50	SnO <sub>2</sub> , 2	15	50	7.3±0.3	47±5	90
JM20	Vulcan XC72	20	80	2.0±0.1	94±10	37

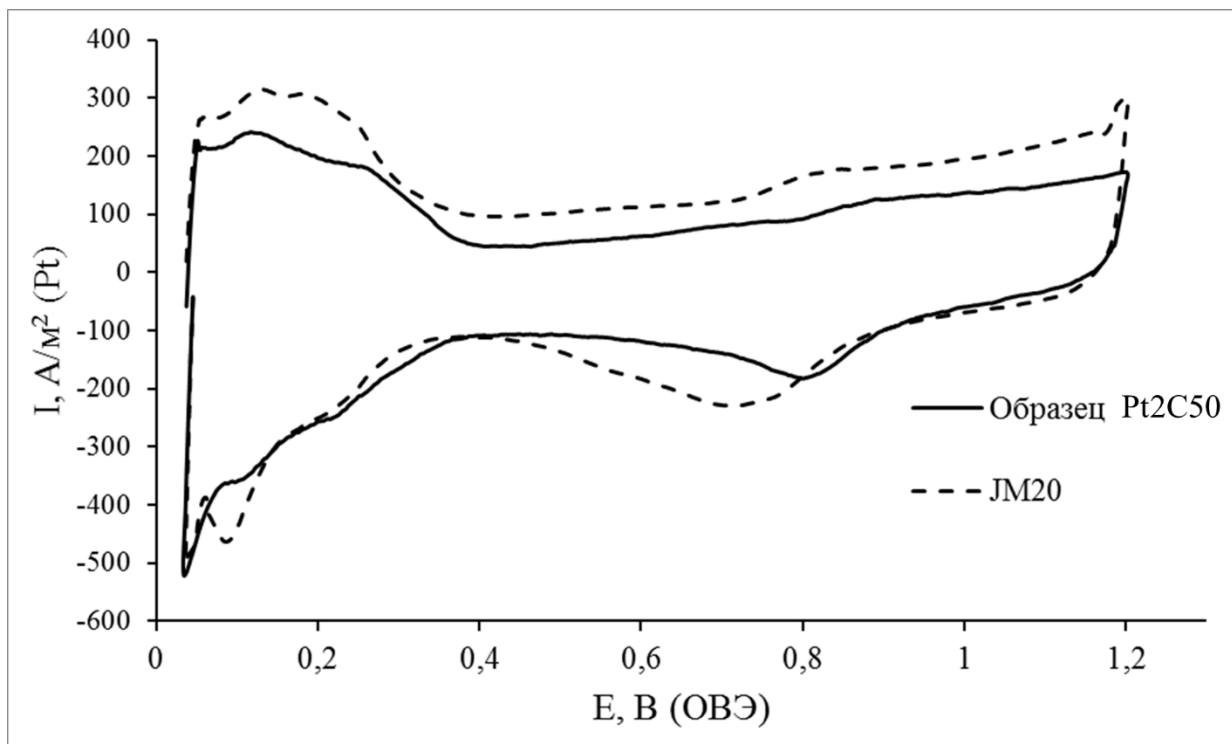


Рисунок 4.5 – Циклические вольтамперограммы Pt2C50 и коммерческого Pt/C электрокатализатора JM20

При исследовании активности оксидсодержащего композита Pt2C50 в РВК было установлено, что вольтамперограммы имеют типичный для платиносодержащих материалов вид (Рисунок 4.6). Значение потенциала полуволны для РВК составил 0.88 В (ОВЭ), что несколько ниже такового для коммерческого Pt/C аналога. Рассчитанное по уравнению Коутецкого-Левича число электронов, которые участвуют в элементарном акте восстановления молекулы кислорода, составило 3,9. Из этого можно сделать вывод о преимущественном протекании РВК по 4-х электронному механизму. Значение кинетического тока, определенное при потенциале 0.85 В, составило 1.73 А/м<sup>2</sup>(Pt), что несколько ниже, чем у коммерческого аналога.

По результатам ускоренного «стресс-теста» в диапазоне потенциалов 0.6-1.4 В (ОВЭ) материал Pt2C50 протестировал на 10%. В то время как ЭХАП коммерческого Pt/C аналога снизилась с 93 до 33 м<sup>2</sup>/г(Pt) (Рисунок 4.7). Высокая стабильность материала Pt2C50 обусловлена закреплением

наночастиц платины на поверхности только лишь оксидного носителя, который не окисляется в процессе циклирования.

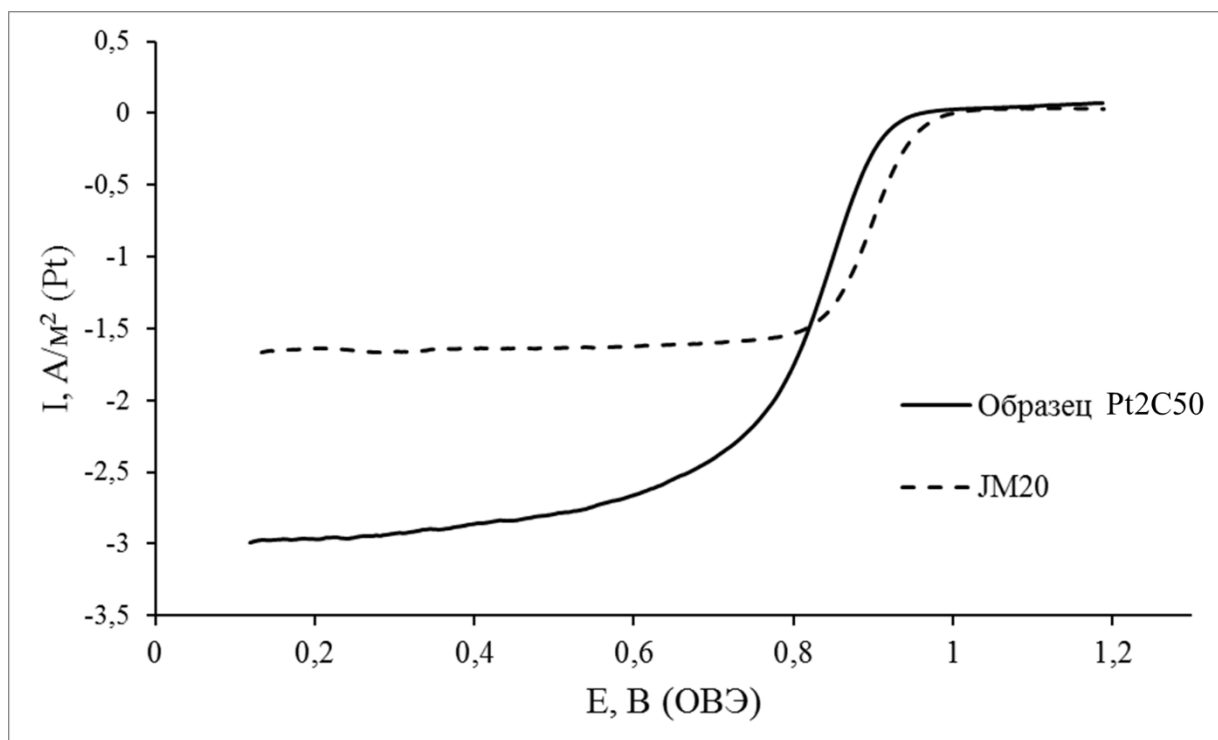


Рисунок 4.6 – Вольтамперограммы электровосстановления кислорода

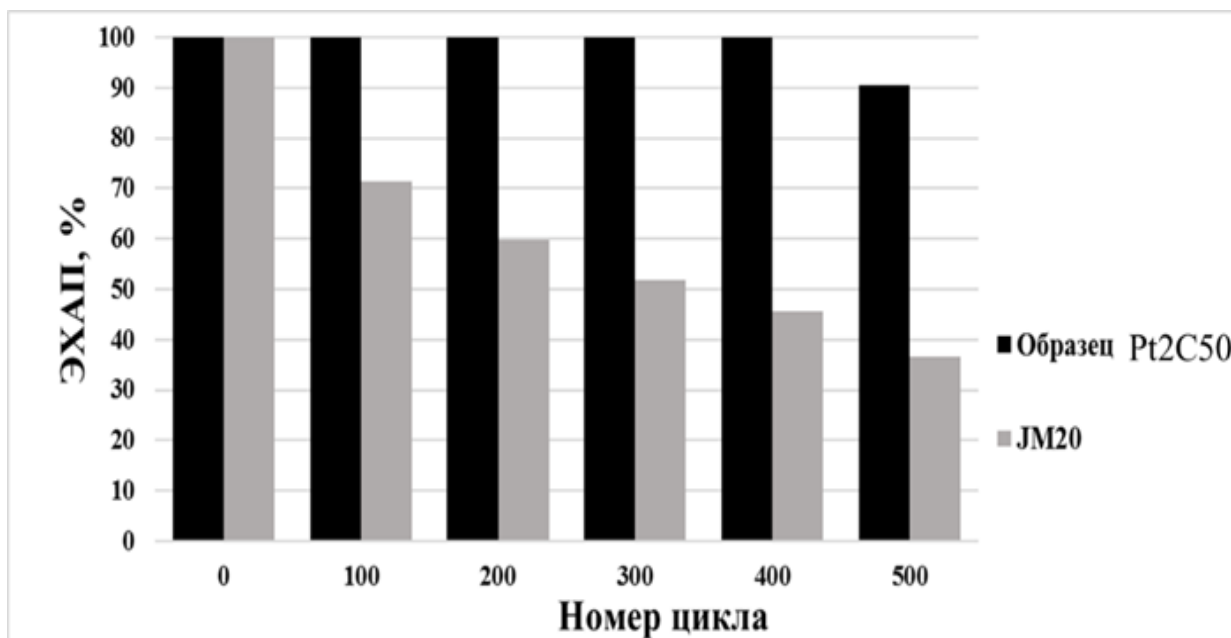


Рисунок 4.7 – Результаты ускоренных стресс-тестов на стабильность (500 циклов) в диапазоне потенциалов 0.6-1.4В

Таким образом, путем оптимизации условий синтеза был получен диоксид олова с площадью поверхности 122 м<sup>2</sup>/г и средним размером кристаллитов 3-4 нм. Нанесенные на его поверхность наночастицы платины характеризуются высокой устойчивостью к деградации, проявляют довольно высокую активность в РВК. Механическое смешение Pt/SnO<sub>2</sub> с углеродной сажей позволяет повысить функциональные характеристики катализатора.

## 5. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА

Оксид титана (IV), используемый в качестве носителя позволяет увеличить стабильность катализаторов (см. раздел 1.5), а по некоторым литературным данным (см. раздел 1.5) и активность в РВК. Оптимизация методов получения диоксида титана с высокоразвитой поверхностью и электрокатализаторов на его основе является весьма актуальной задачей. Целью данной части работы стало получение электрокатализаторов на основе диоксида титана и исследование их электрохимических характеристик.

### 5.1. Структурные характеристики

Использование гидротермального метода синтеза диоксида титана привело к окристаллизации  $\text{TiO}_2$ . По данным РФА высушенный гель гидрооксида титана рентгеноаморфен (Рисунок 5.1, кривая 1), однако после гидротермальной обработки он принимает структуру анатаза (Рисунок 5.1, кривая 2). Последующее прокаливании при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  не приводит к изменению структурной модификации диоксида титана (Рисунок 5.1, кривая 3). Пики, характерные для фаз брукита, рутила или других модификаций на дифрактограммах отсутствуют, что указывает на фазовую однородность полученного материала.

Средний размер кристаллитов диоксида титана, определенный по формуле Шерера, составляет 21 нм, что коррелирует с данными, полученными методом ПЭМ (Рисунок 5.2).

Удельная площадь поверхности  $\text{TiO}_2$ , определенная методом БЭТ, составляет  $104\text{ м}^2/\text{г}$  при среднем диаметре пор 8 нм. Высокая площадь поверхности диоксида титана позволяет ожидать формирования неагрегированных наночастиц платины на его основе.

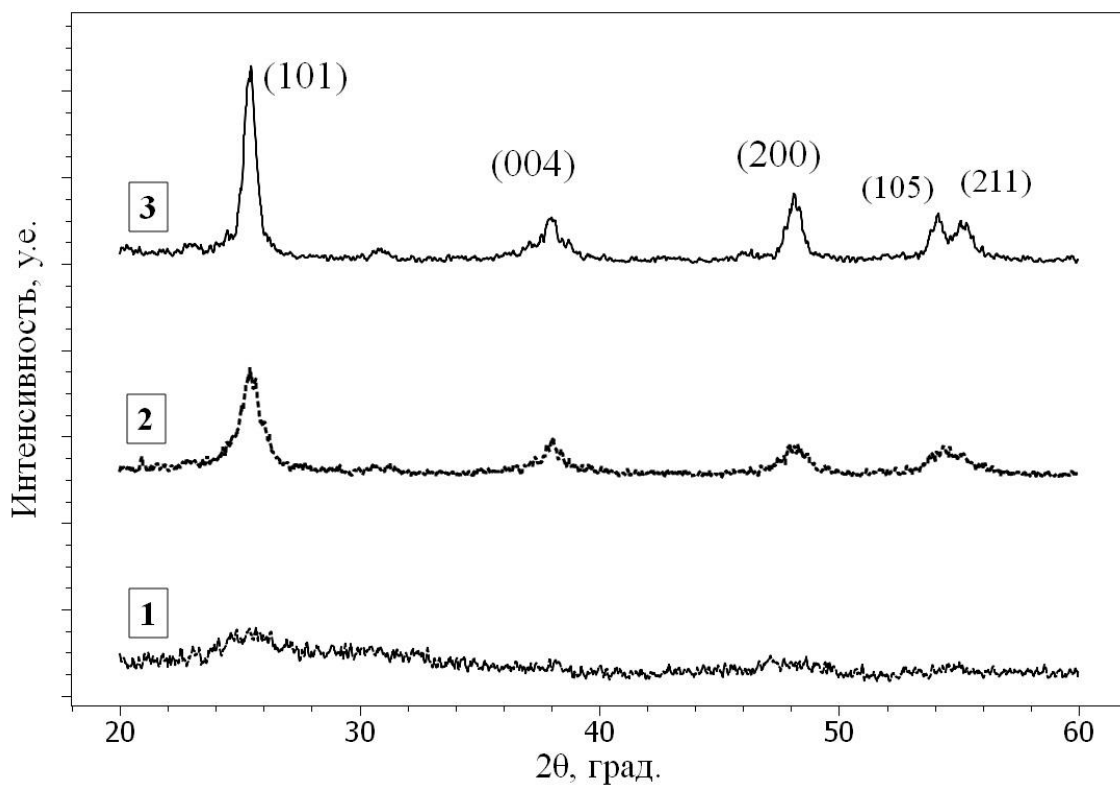


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы 1) высушенный гель гидроксида титана (IV) в состоянии «как получено»; 2) TiO<sub>2</sub> после гидротермальной обработки 3) TiO<sub>2</sub> после завершающей стадии отжига

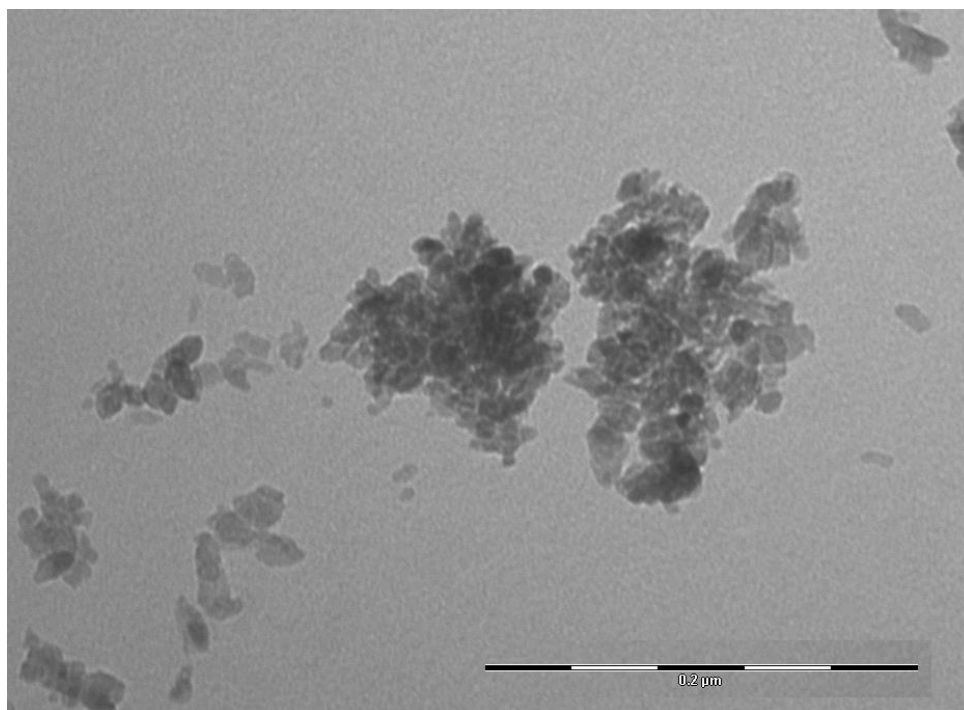


Рисунок 5.2 – Микрофотография полученного диоксида титана (после отжига)



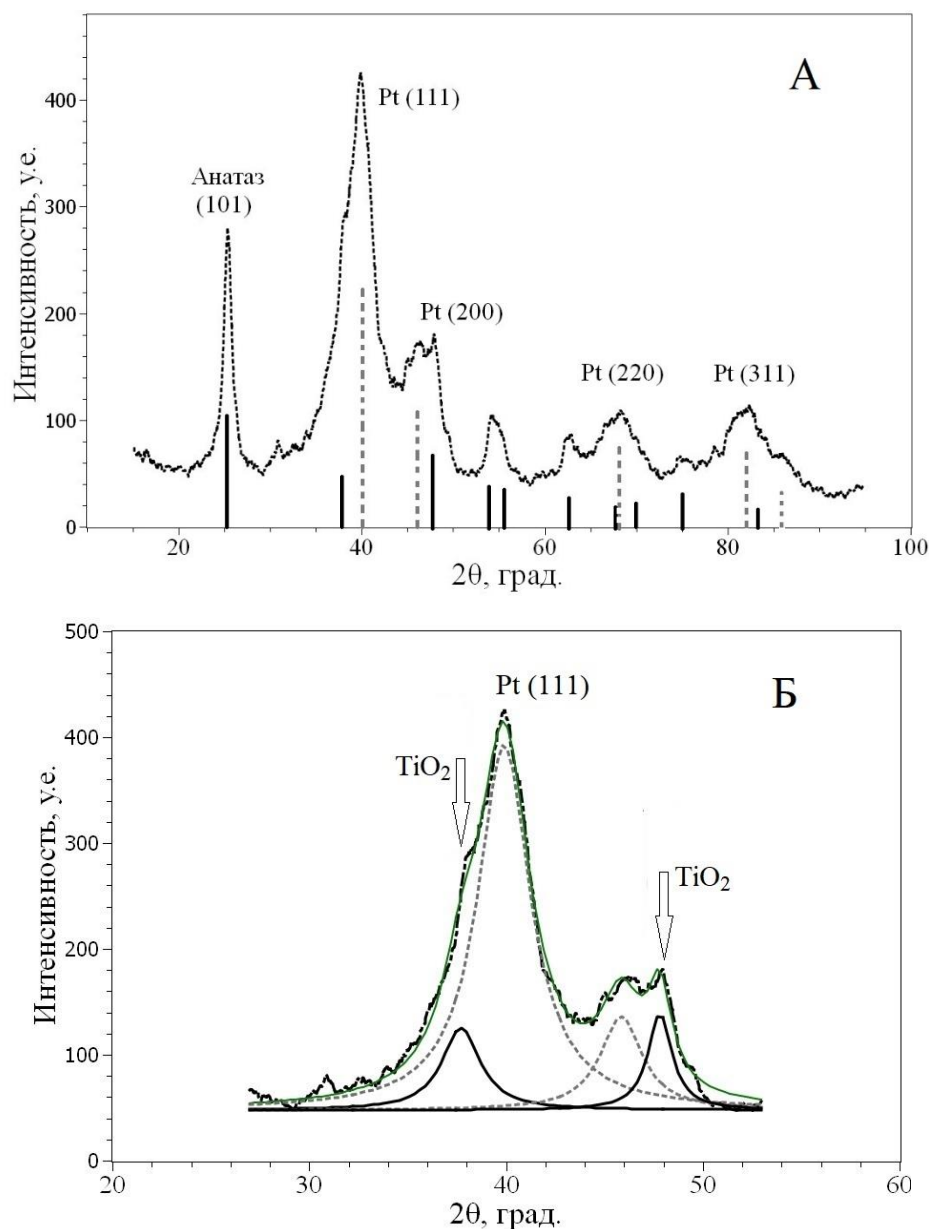


Рисунок 5.3 – (А) дифрактограмма полученного Pt/TiO<sub>2</sub> катализатора. Указаны индексы наиболее сильных отражений: чёрными сплошными штрихами на оси абсцисс обозначены линии анатаза, а серыми пунктирными – линии платины. (Б) Схема определения ширины пика на середине высоты для расчёта среднего диаметра кристаллитов Pt

Для нанесения наночастиц платины на полученный диоксид титана использовали формальдегидный метод синтеза. Учитывая диэлектрические свойства TiO<sub>2</sub>, для повышения электронной проводимости композита в целом была увеличена массовая доля платины. Таким образом, на поверхность

диоксида было нанесено 54 % масс. платины. На дифрактограмме материала Pt/TiO<sub>2</sub> (Рисунок 5.3) наряду с пиками платины присутствуют отражения диоксида титана в том же виде, в каком и для TiO<sub>2</sub>, непосредственно после синтеза. Средний размер кристаллитов платины ( $D_{cp}$ ), рассчитанный по формуле Шеррера (Рисунок 5.3), составил 2,7 нм. Размер кристаллитов платины близок к таковому для коммерческого Pt/C аналога HiSPEC3000, Johnson Matthey (JM20), который использовали в качестве образца сравнения.

Для увеличения электропроводности материала и, как следствие, увеличения доли электроактивных частиц платины был приготовлен композит Pt/TiO<sub>2</sub>+C путем механического смешения Pt/TiO<sub>2</sub> и углеродной сажи Vulcan XC72 в соотношении масс 1:1.

## **5.2. Электрохимическое поведение полученных Pt/TiO<sub>2</sub> материалов**

Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов на основе диоксида титана демонстрируют форму, типичную для платиносодержащих материалов. В ходе стандартизации происходит увеличение катодных и анодных токов, что объясняется очисткой поверхности платины. Площадь электрохимически активной поверхности платины в Pt/TiO<sub>2</sub>, рассчитанная по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода, составила 26 м<sup>2</sup>/г(Pt). Добавка 50 % масс. углеродной сажи к Pt/TiO<sub>2</sub> (Рисунок 5.4, образец Pt/TiO<sub>2</sub>+C), увеличивает как скорость протекания фарадеевских процессов (растут токи в «водородной» и «кислородной» областях ЦВА), так и токи заряда/разряда двойного электрического слоя, что говорит об увеличении числа электроактивных частиц платины. Величина ЭХАП увеличивается при переходе от Pt/TiO<sub>2</sub> к Pt/TiO<sub>2</sub>+C, при этом значительно (примерно в 2 раза для Pt/TiO<sub>2</sub>+C) уступает таковой для коммерческого Pt/C (Таблица 5.1), что может быть обусловлено

рядом причин: большим средним размером кристаллитов платины в Pt/TiO<sub>2</sub> по сравнению с Pt/C (Таблица 5.1), наличием электрически изолированных НЧ, а также большей степенью агломерации НЧ платины, нанесенных на диоксид титана.

Таблица 5.1 Параметры, характеризующие состав, структуру и электрохимическое поведение платиносодержащих катализаторов

Образец	$\omega$ , %масс. Pt	$D_{cp}(Pt)$ , нм	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	Число электронов	$I_k$ , А/г(Pt) (E=0.85В)	$I_k$ , А/м <sup>2</sup> (Pt) (E=0.85В)	$E_{1/2}$ , В
Pt/TiO <sub>2</sub>	54	2.7	26	3.4	20	0.77	0.89
Pt/TiO <sub>2</sub> +C	27	2.7	44	3.7	82	1.86	0.88
JM20	20	2.0	95	3.8	180*	1.90*	0.90

\*Значения токов рассчитаны при потенциале 0.90 В.

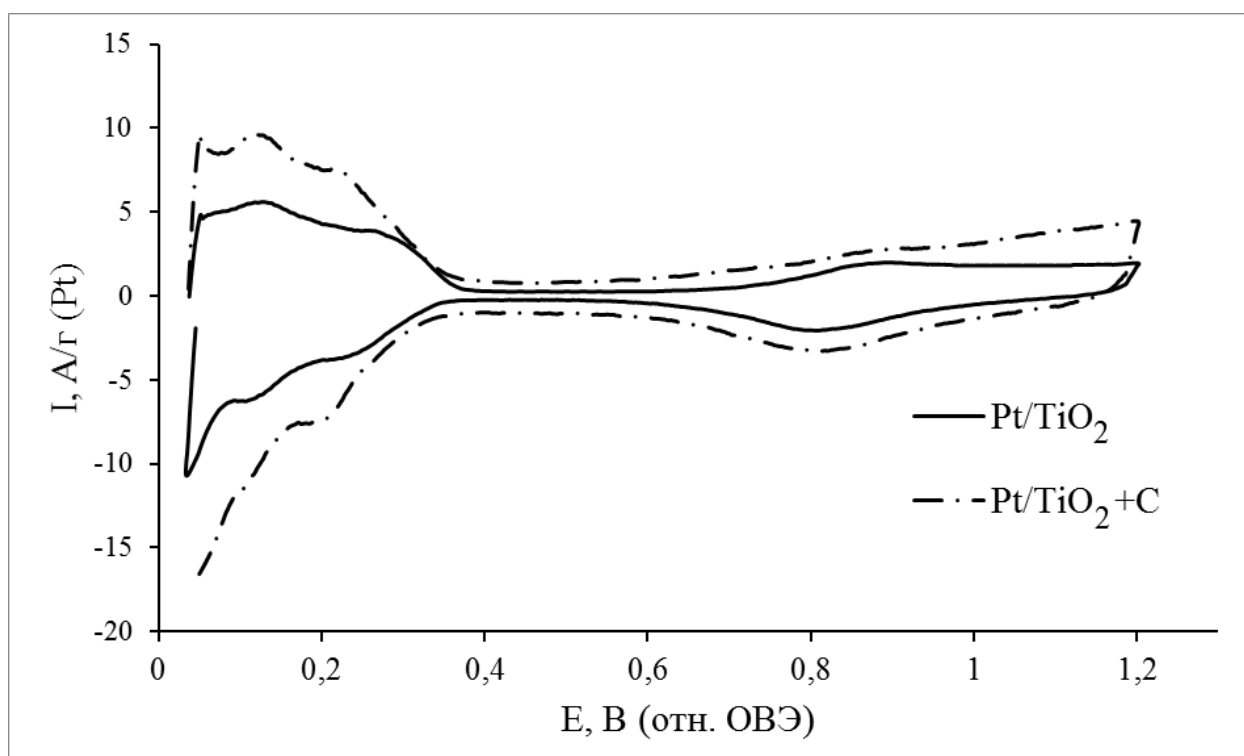


Рисунок 5.4 – ЦВА платиновых электрокатализаторов на основе диоксида титана. Электролит 0.1 М HClO<sub>4</sub>, атм. Ar

Сравнение активности оксидсодержащих материалов и коммерческого Pt/C в реакции восстановления кислорода (Рисунок 5.5) позволяет сделать вывод о том, что увеличение активности в РВК происходит в ряду  $Pt/TiO_2 < Pt/TiO_2+C < Pt/C$ . Кроме того, в этом ряду происходит увеличение величины предельного диффузионного тока, что может быть вызвано различной пористостью каталитических слоев. Вероятно, пористость слоя  $Pt/TiO_2$ , нанесенного на торец стеклографитового электрода ниже, чем для слоя Pt/C, что приводит к дополнительным затруднениям при доставке молекул кислорода в глубину слоя. В результате некоторые частицы фактически перестают участвовать в РВК.

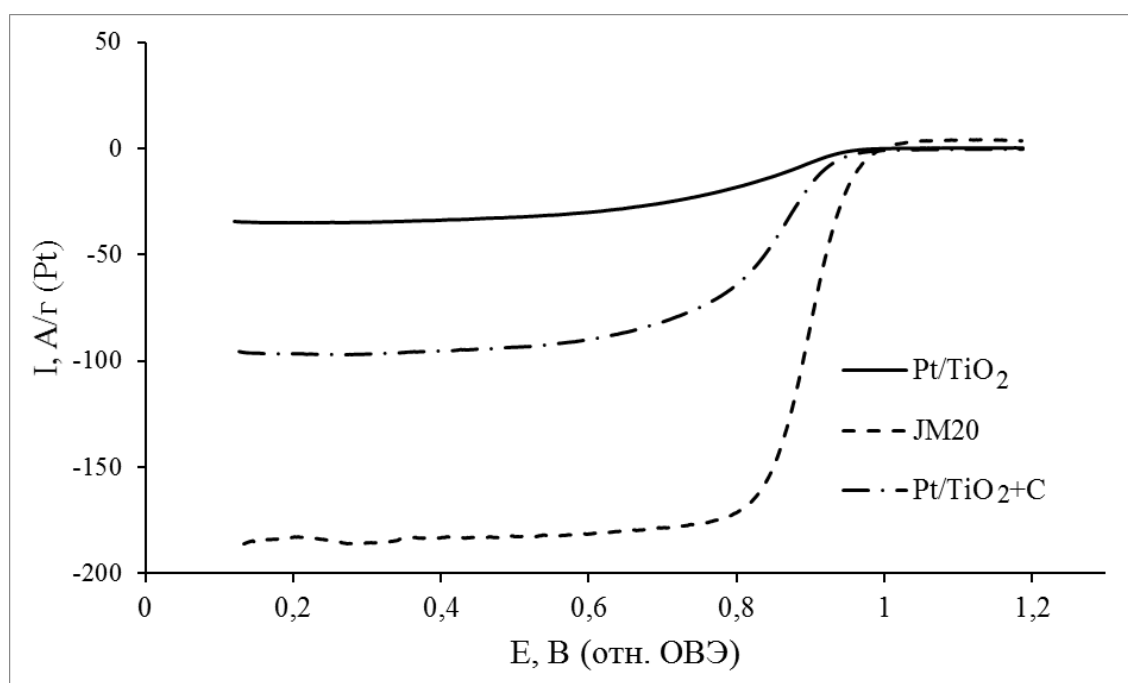


Рисунок 5.5 – Потенциодинамические кривые реакции электровосстановления кислорода на полученных электрокатализаторах и коммерческом образце JM20 при 1600 об/мин. Электролит 0.1 М HClO<sub>4</sub>

Расчет числа электронов, участвующих в элементарном акте восстановления кислорода, проведенный по уравнению Коутецкого-Левича, показал, что РВК протекает преимущественно по четырехэлектронному механизму. Следует отметить, что при внесении углеродной сажи происходит

резкое увеличение активности Pt/TiO<sub>2</sub> катализатора, вызванное увеличением числа электроактивных наночастиц платины. При добавлении углерода значения кинетического тока (А/г(Pt)), рассчитанные в координатах Коутецкого-Левича по результатам потенциодинамических измерений (Рисунок 5.6), увеличиваются в 4 раза. Увеличение удельного кинетического тока в перерасчёте на м<sup>2</sup> ЭХАП (Таблица 5.1 Параметры, характеризующие состав, структуру и электрохимическое поведение платиносодержащих катализаторов, столбец 7) даёт основания полагать, что общий рост числа электроподводящих контактов приводит и к увеличению доли наиболее активных граней наночастиц в совокупной ЭХАП.

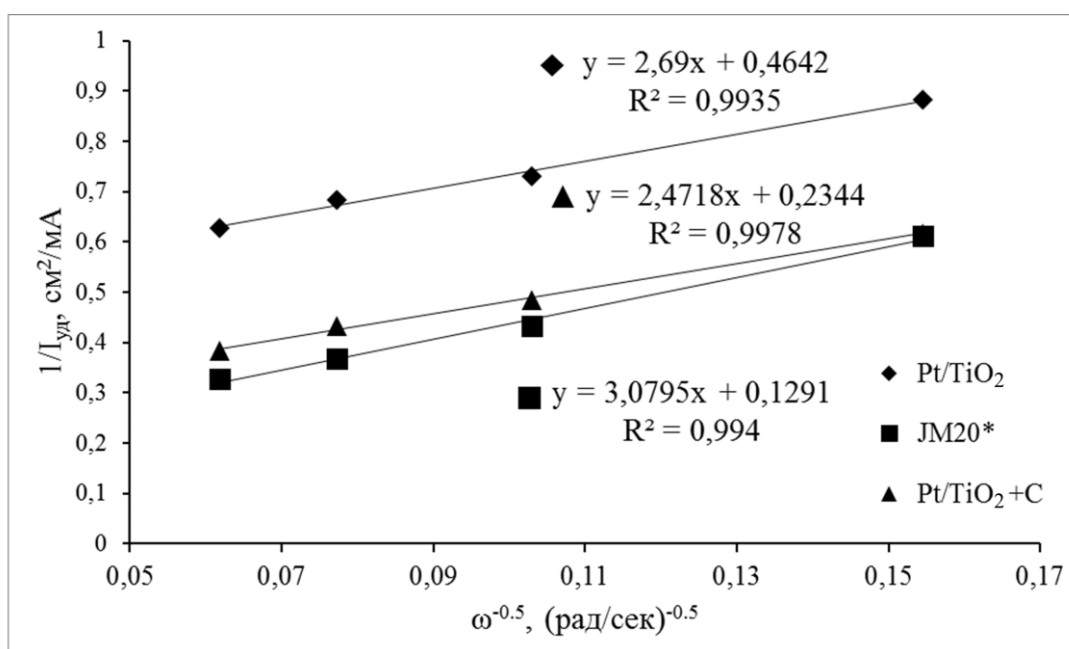


Рисунок 5.6 – Зависимость в координатах Коутецкого – Левича для реакции электровосстановления кислорода на исследуемых катализаторах при  $E = 0.85$  В (\* при потенциале 0.90 В)

Согласно литературным данным, основным преимуществом Pt/TiO<sub>2</sub> катализаторов является высокая устойчивость к деградации (см. раздел 1.5). Результаты изучения стабильности полученных нами катализаторов в ускоренном стресс-тесте показали, что материалы на основе оксида титана (IV) превосходят по стабильности коммерческий Pt/C аналог приблизительно

в 3 раза (Рисунок 5.7). Важно отметить, что высокой устойчивостью к деградации характеризуется не только Pt/TiO<sub>2</sub>, но и композитный катализатор Pt/TiO<sub>2</sub>+C, содержащий значительное количество углерода. По-видимому, наночастицы платины значительно ускоряют деградацию углерода только в условиях прочной адгезии к нему, т.е. при их непосредственном нанесении на поверхность частиц сажи. В то же время наличие контактов частиц углерода с поверхностью частиц TiO<sub>2</sub> и нанесенными на оксидный носитель частицами Pt не приводит к столь же выраженной деградации катализатора, как в случае Pt/C.

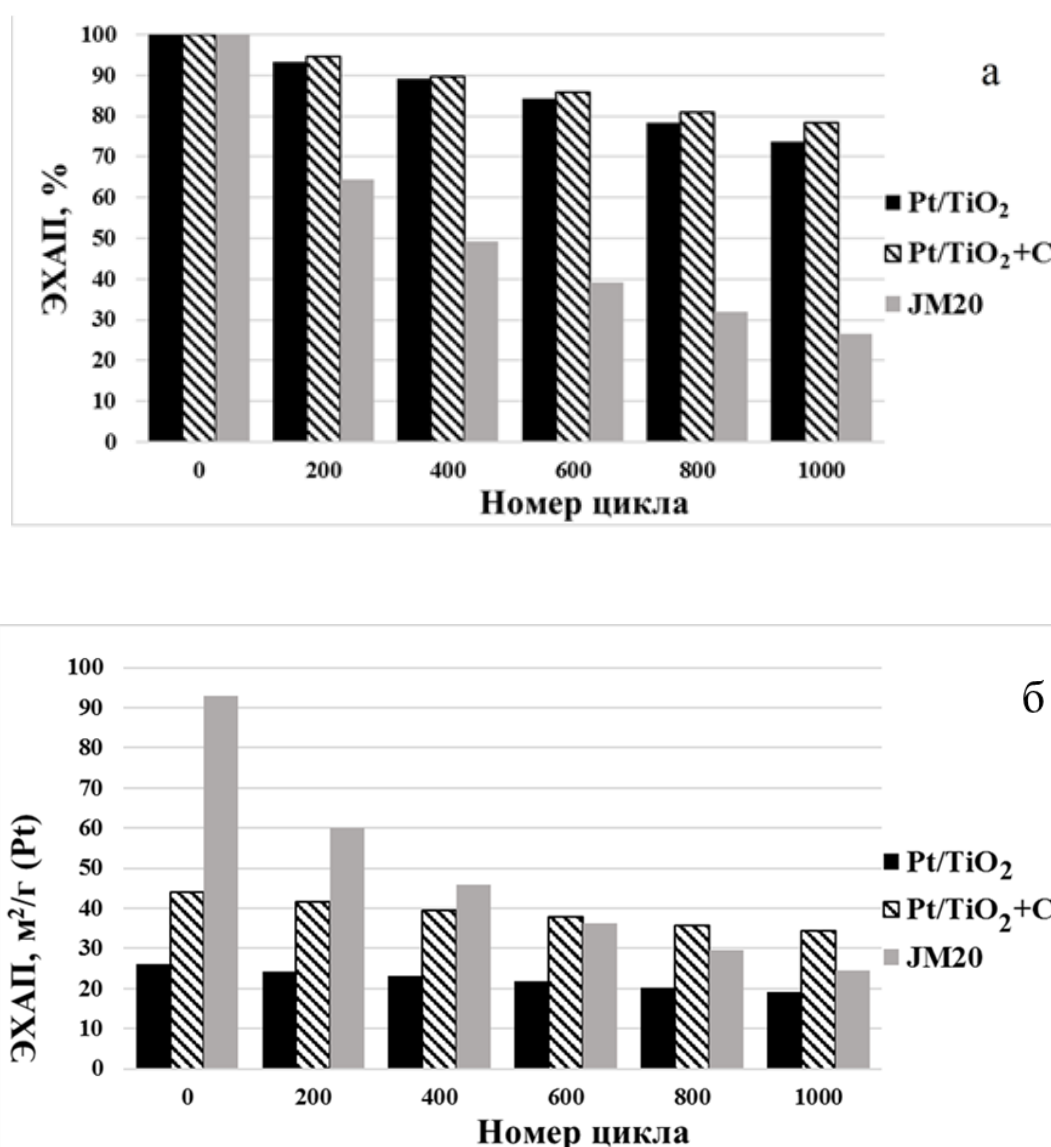


Рисунок 5.7 – Относительное (а) и абсолютное (б) изменение ЭХАП электрокатализаторов

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что использование гидротермальной обработки геля гидроксида титана позволяет получить  $\text{TiO}_2$  материалы, характеризующиеся высокой площадью поверхности и способные выступать в качестве носителя наночастиц платины.

Нанесенные платиновые катализаторы на основе диоксида титана проявляют каталитическую активность в РВК и характеризуются повышенной устойчивостью к деградации в режиме «старт-стоп», по сравнению с Pt/C аналогами. Важно, что добавление углеродной сажи к Pt/ $\text{TiO}_2$  материалу приводит к увеличению доли электроактивных частиц и, как результат, повышению значений ЭХАП и активности в РВК. При этом добавка углеродного носителя не приводит к снижению устойчивости катализатора к деградации.

## 6. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОКСИДНО-УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

Использование дисперсных оксидов олова (IV) и титана (IV) в качестве носителей для НЧ платины указало на наличие проблем, связанных с подводом/отводом электронов к металлической компоненте катализатора. Показано, что вовлеченность металлических наночастиц в электрохимические реакции растет при добавлении электропроводящего углерода. По-видимому, наличие дисперсного углеродного материала в составе подобных композитов также может повышать пористость каталитических слоев, что необходимо для обеспечения доступа реагентов к наночастицам платины. В таком случае попытка избавиться от углеродного компонента в составе электрокатализатора (каталитического слоя) обречена на неудачу. При этом, чем крупнее частицы оксидного носителя, тем сложнее обеспечить подвод/отвод электронов ко всем НЧ платины. С учетом полученных результатов нами была предпринята попытка получения композиционного наноструктурного оксидно-углеродного носителя, содержащего оксидную компоненту в виде малоразмерных наночастиц, закрепленных на поверхности относительно крупных частиц углеродной сажи. Осаждение платины на поверхность такого материала может привести к получению трехкомпонентного нанокompозита, в котором и платина, и оксид находятся в виде НЧ близкого размера. Мы полагали, что такой подход позволит минимизировать количество электроизолированных наночастиц платины за счет близкого размера наночастиц оксида и платины, и увеличения числа контактов платина/углерод. С другой стороны, одновременное наличие зон контакта платина/оксид, могло бы оказать позитивное влияние на каталитическую активность платины и, возможно, стабильность катализатора (см. главу 1. Литературный обзор).



## 6.1. Структурные характеристики Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) электрокатализаторов

На композиты SnO<sub>2</sub>/C, описанные в главе 3.1, была нанесена Pt платины, массовая доля которой в полученном материале составила около 20%. Получение наночастиц платины проводили методом химического осаждения с использованием формальдегида в качестве восстановителя (см. раздел Методика эксперимента).

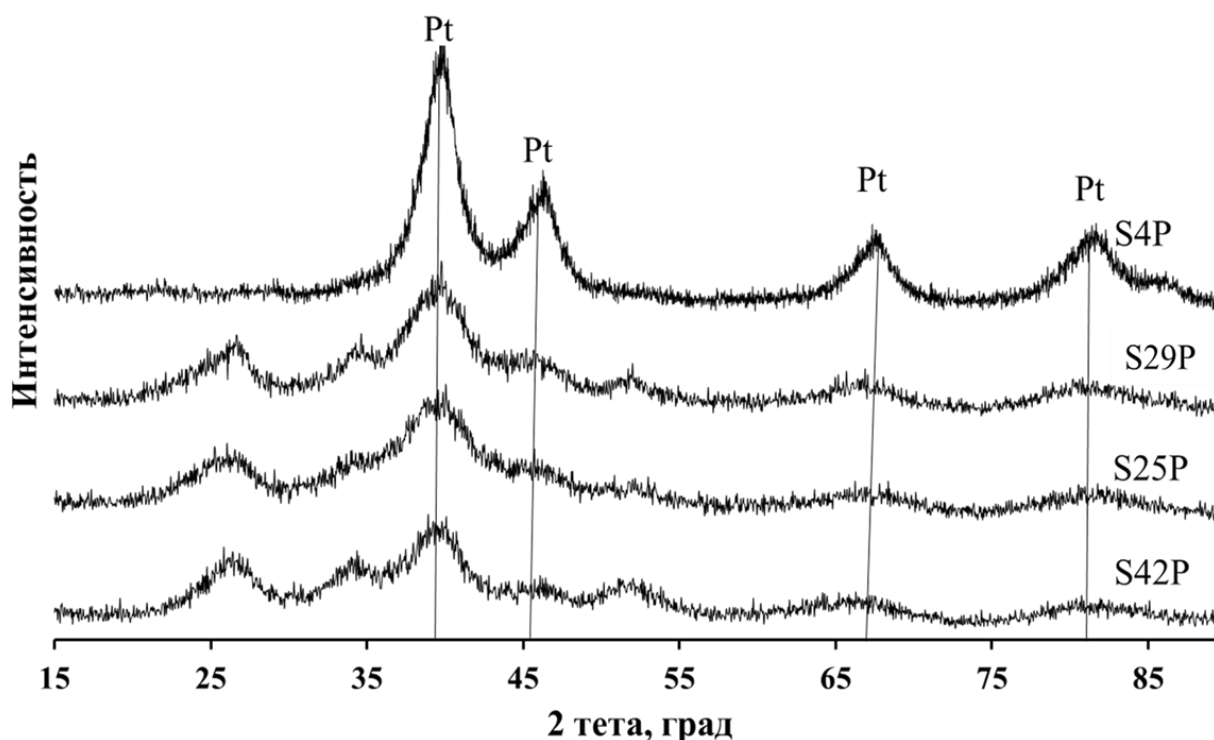


Рисунок 6.1 – Дифрактограмма образцов Pt/(SnO<sub>2</sub>/C), содержащего около 20% масс. платины

Исследования методом рентгеновской дифрактометрии подтвердили наличие во всех материалах фазы платины (Рисунок 6.1), средний размер кристаллитов которой составил 1.3-2.3 нм (Таблица 6.1 Некоторые характеристики состава и структуры электрокатализаторов). На дифрактограмме, соответствующей материалу S4P (здесь и далее цифра в наименовании соответствует массовой доле диоксида олова в материале), не

видны отражения, соответствующие  $\text{SnO}_2$ . По всей видимости, это связано с низким содержанием оксида олова по сравнению с платиной. Увеличение массовой доли оксида олова более 20% позволяет четко идентифицировать наличие соответствующих пиков на дифрактограммах (Рисунок 6.1). При этом интенсивность этих пиков возрастает по мере увеличения массовой доли диоксида олова в катализаторе.

Таблица 6.1 Некоторые характеристики состава и структуры электрокатализаторов

Образец	$\omega$ , %		Состав $\text{PtSn}_x$	Средний размер кристаллитов, нм	
	Pt	$\text{SnO}_2$		Pt	$\text{SnO}_2$
S4P	20.0	4.0	$\text{PtSn}_{0.30}$	2.3	2.5
S25P	22.2	24.8	$\text{PtSn}_{1.50}$	1.7	4.5
S29P	18.6	29.4	$\text{PtSn}_{2.04}$	1.7	4.3
S42P	17.7	42.3	$\text{PtSn}_{3.10}$	1.3	2.3
HiSPEC3000	20.0	-	-	3.0	-

При нанесении платины на композиционный носитель наночастицы могут осаждаться на различные участки поверхности. Можно предположить, что при закреплении наночастицы на поверхности углерода (Рисунок 6.2А) активность платины в сравнении с Pt/C не изменится. Осаждение платины на поверхность наночастицы диоксида олова (Рисунок 6.2Б) может привести к потере электрического контакта и, как следствие, к снижению активности катализатора в токообразующих реакциях. Наиболее предпочтительным, согласно литературным данным [88-89], является третий вариант расположения наночастиц платины (Рисунок 6.2В). В этом случае за счет одновременного контакта с электропроводной подложкой и диоксидом олова наночастицы платины могут проявлять более высокую активность в токообразующих реакциях. Очевидно, что в зависимости от массовой доли

$\text{SnO}_2$  соотношение наночастиц с различными вариантами закрепления на поверхности оксидно-углеродной подложки должно меняться.

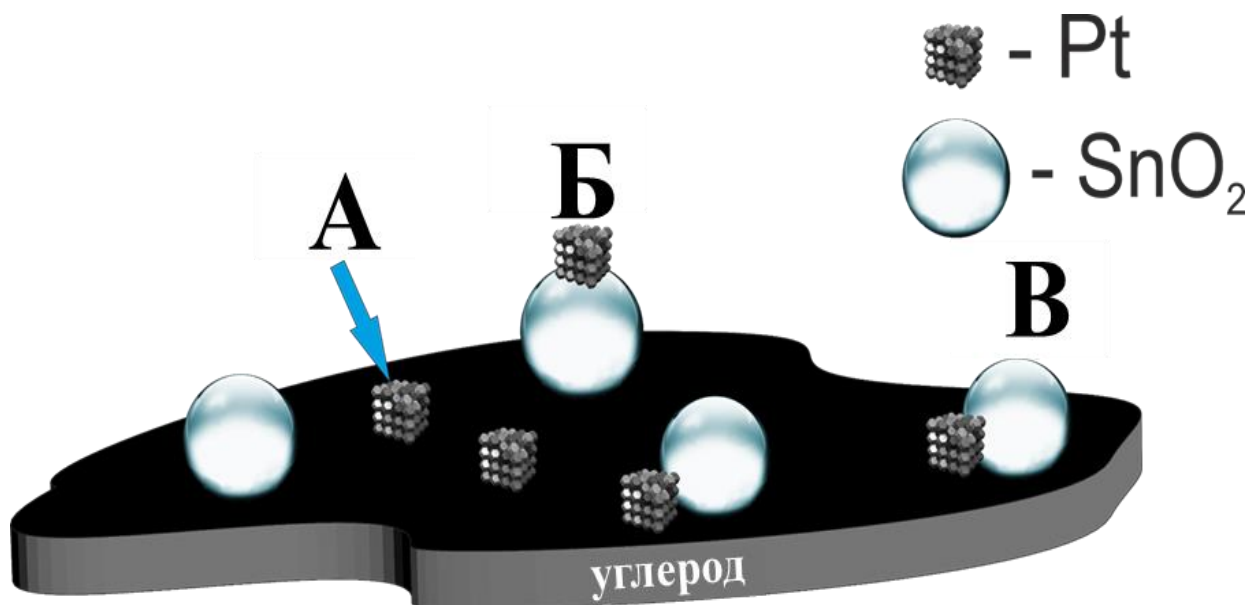


Рисунок 6.2 – Схематическое изображение вариантов расположения наночастиц платины на поверхности  $\text{SnO}_2/\text{C}$ : А – НЧ Pt расположена на поверхности углерода; Б – НЧ Pt расположена на поверхности  $\text{SnO}_2$ ; В – НЧ Pt контактирует и со  $\text{SnO}_2$ , и с углеродом (трехфазный контакт)

На микрофотографиях фрагмента поверхности  $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$  видны НЧ оксида олова и платины (Рисунок 6.3А). Спектральные данные, полученные по результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Рисунок 6.3В) также подтверждают наличие  $\text{SnO}_2$  на поверхности катализатора. При этом микрофотографии, полученные в режиме съемки отраженных электронов (Рисунок 6.3Б), свидетельствуют о равномерности распределения по поверхности катализатора НЧ платины, средний размер НЧ которых составляет 2.5 нм (Рисунок 6.3Г). Согласно микрофотографиям, значительная часть НЧ платины контактирует как с углеродом, так и с НЧ оксида олова, то есть участвует в формировании трехграничных зон, описанных в [88, 89].

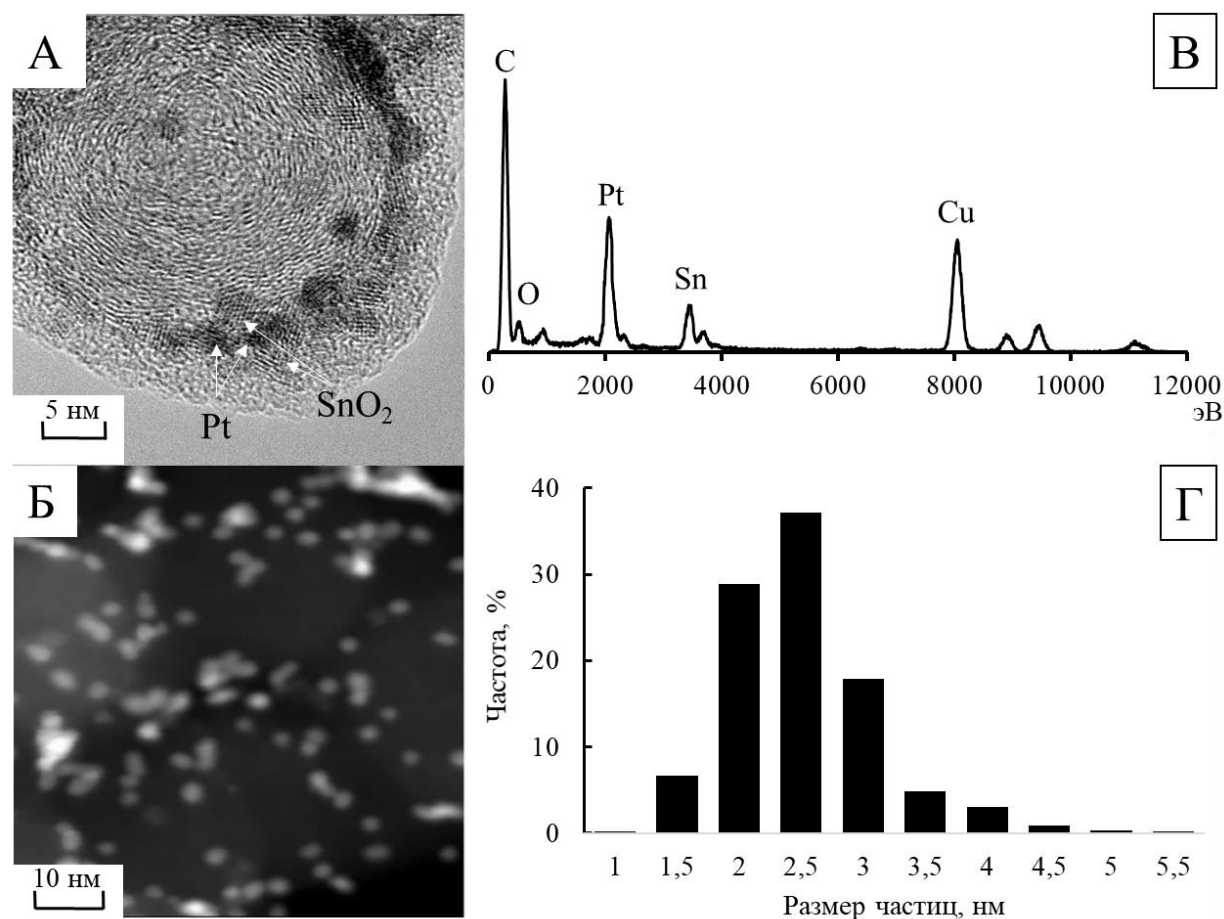


Рисунок 6.3 – Фотография фрагмента поверхности образца S4P, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (А); STEM-изображение поверхности S4P (Б); результат анализа состава методом энергодисперсионной просвечивающей микроскопии (В) и гистограмма распределения наночастиц платины по размерам (Г). (Для проведения микроскопического исследования катализатор наносится на поверхность медной сетки, в результате на рисунке (В) присутствует отражение меди)

Элементное картирование поверхности показало, что наночастицы платины располагаются преимущественно в местах локализации диоксида олова (Рисунок 6.4А-Г). Вместе с тем, сопоставление карт распределения платины (Рисунок 6.4 в) и олова (Рисунок 6.4 г) показывает, что присутствуют участки с отдельной локализацией наночастиц платины или диоксида олова.

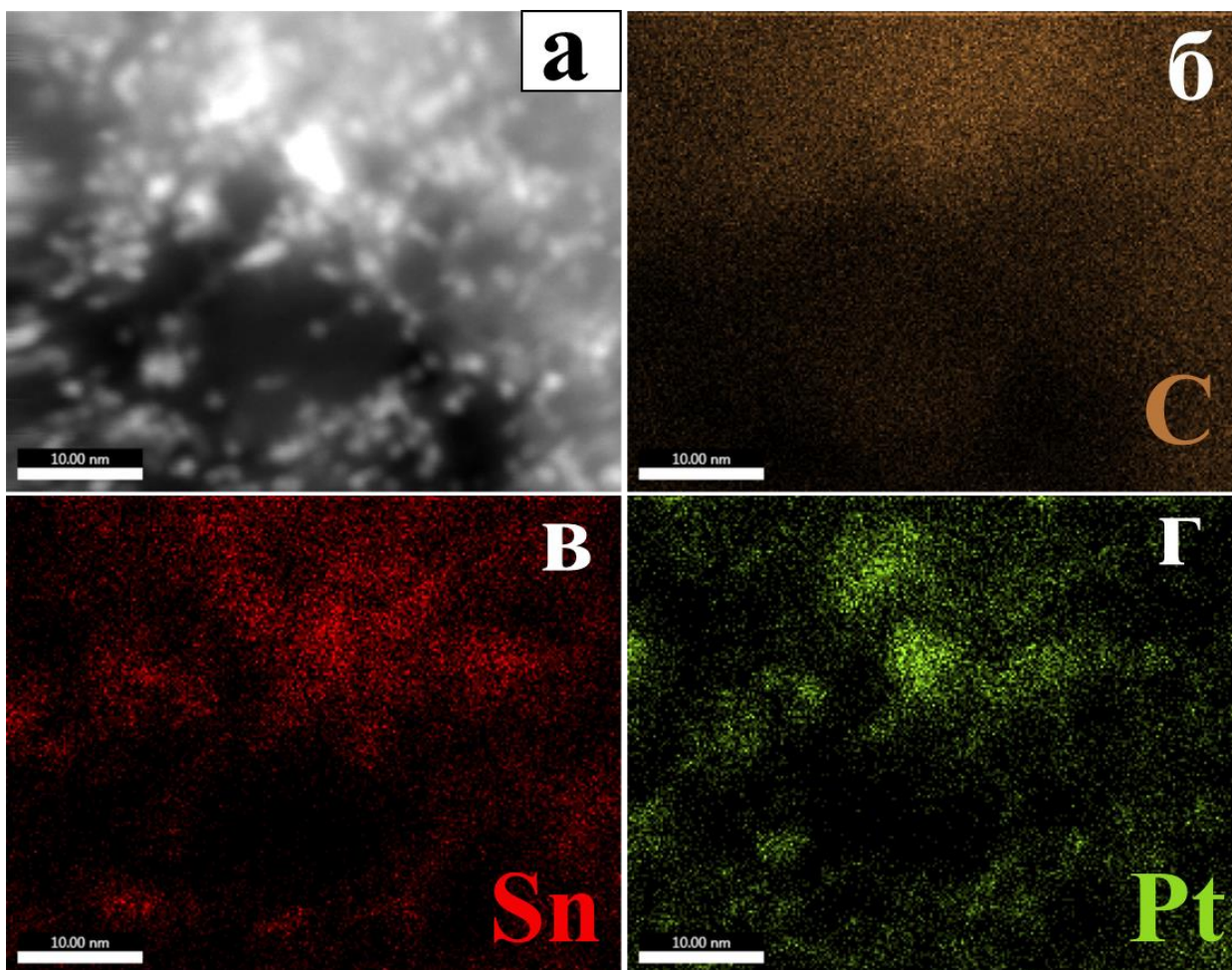


Рисунок 6.4 – Элементное картирование фрагмента поверхности Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) образца S4P: STEM-изображение картируемого фрагмента поверхности (а) и карты распределение углерода (б), олова (в) и платины (г)

## 6.2. Электрохимическое поведение электрокатализаторов

ЦВА Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) электродов после стандартизации их поверхности (см. раздел Методика) имеют типичную для платиносодержащих материалов форму (Рисунок 6.5). Расчет ЭХАП Pt по количеству электричества, затраченному на адсорбцию и десорбцию атомарного водорода, показал, что полученные катализаторы обладают достаточно высокими значениями площади (Таблица 6.2 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение электрокатализаторов). У всех материалов

ЭХАП составила около  $90 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что близко к ЭХАП коммерческого Pt/C катализатора HiSPEC 3000 ( $\sim 106 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ). Полученные значения ЭХАП подтверждаются и расчетом по количеству электричества, затраченного на десорбцию хемосорбированного CO, что позволяет исключить версию о непосредственном участии SnO<sub>2</sub> в каких-либо электрохимических реакциях, протекающих в диапазоне потенциалов 0 – 0.4 В относительно ОБЭ. Наиболее активным в РВК является образец S25P, для которого значение кинетического тока, рассчитанного по уравнению Коутецкого-Левича (см. раздел Методика) при потенциале 0.9 В (ОБЭ), в 1.3 раза превышает таковое для коммерческого катализатора. Следует отметить, что в ряду Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) электрокатализаторов с близкой концентрацией платины с увеличением массовой доли диоксида олова до 30 % масс. происходит увеличение активности в РВК. Вероятно, это связано с увеличением доли НЧ платины, непосредственно контактирующих с диоксидом олова. Увеличение массовой доли диоксида олова до 42% масс. приводит к снижению активности в РВК, обусловленному, по видимости, частичной электроизоляцией платины, вследствие роста доли ее кристаллитов, осажденных на поверхности частиц оксида олова без непосредственного контакта с углеродом.

Таблица 6.2 Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение электрокатализаторов

Образец	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)		Потенциал полуволны в РВК, E <sub>1/2</sub> , В	I <sub>к</sub> при E=0.9, А/г (Pt)
	H <sub>2</sub> /2H <sup>+</sup>	CO		
S4P	92	103	0.9	180
S25P	85	91	0.91	256
S29P	97	90	0.90	198
S42P	92	101	0.90	120
HiSPEC3000	106	104	0.90	192

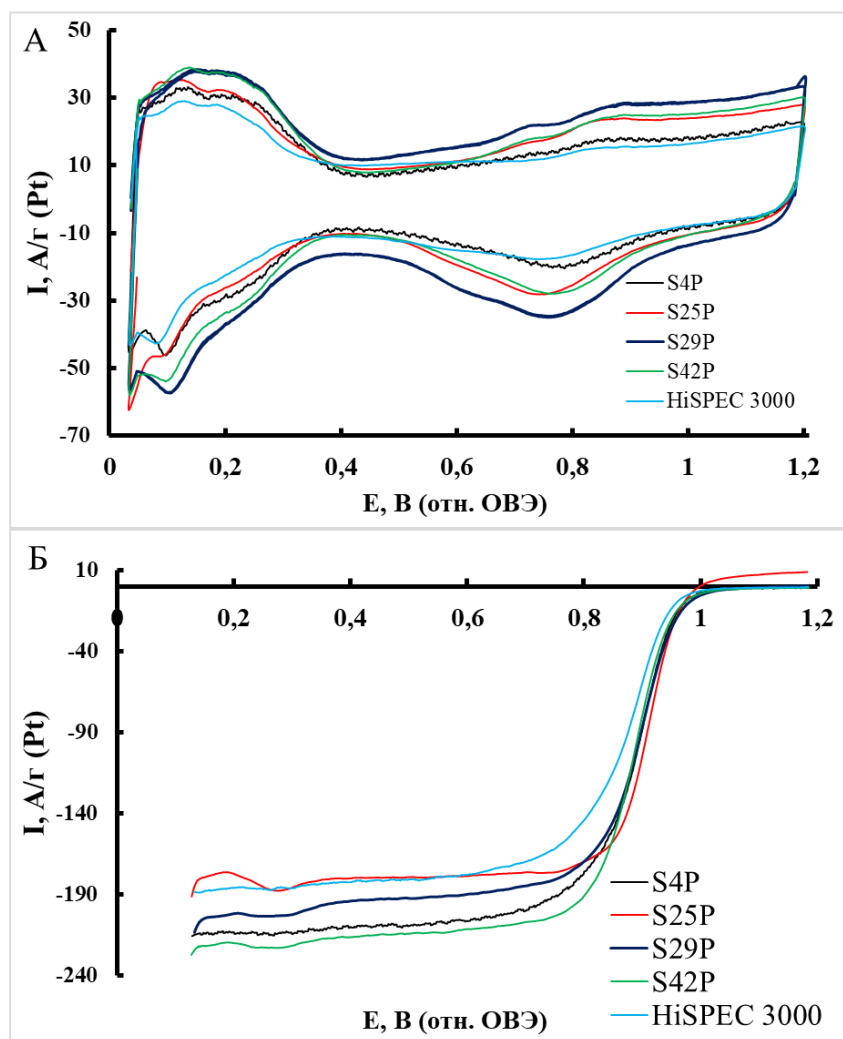


Рисунок 6.5 – Циклические вольтамперограммы катализаторов в атмосфере аргона (А) и вольтамперограммы реакции электровосстановления кислорода (Б)

Для оценки устойчивости электрокатализаторов к деградации проводили ускоренный вольтамперометрический стресс-тест в диапазоне потенциалов 0.6-1.4 В относительно ОВЭ, который соответствует так называемому «протоколу носителя» (см. раздел Методика). Известно, что при циклировании потенциала в данном диапазоне деградация электрокатализатора в значительной степени связана с деградацией углеродного носителя, окисление которого катализируется наночастицами платины в местах их контакта [155, 156]. Результаты тестирования

показывают, что увеличение массовой доли оксида олова в целом приводит к увеличению относительной стабильности электрокатализаторов (Рисунок 6.6А), что связано, по-видимому, с увеличением доли НЧ платины, связанных со  $\text{SnO}_2$ . Однако, уже небольшая добавка оксида олова (4% масс.) приводит к двукратному увеличению относительной стабильности по отношению к коммерческому катализатору. Кроме того, у коммерческого материала наблюдается самое низкое значение ЭХАП после циклирования, несмотря на наиболее высокие значения ЭХАП платины до проведения стресс-теста (Рисунок 6.6Б)

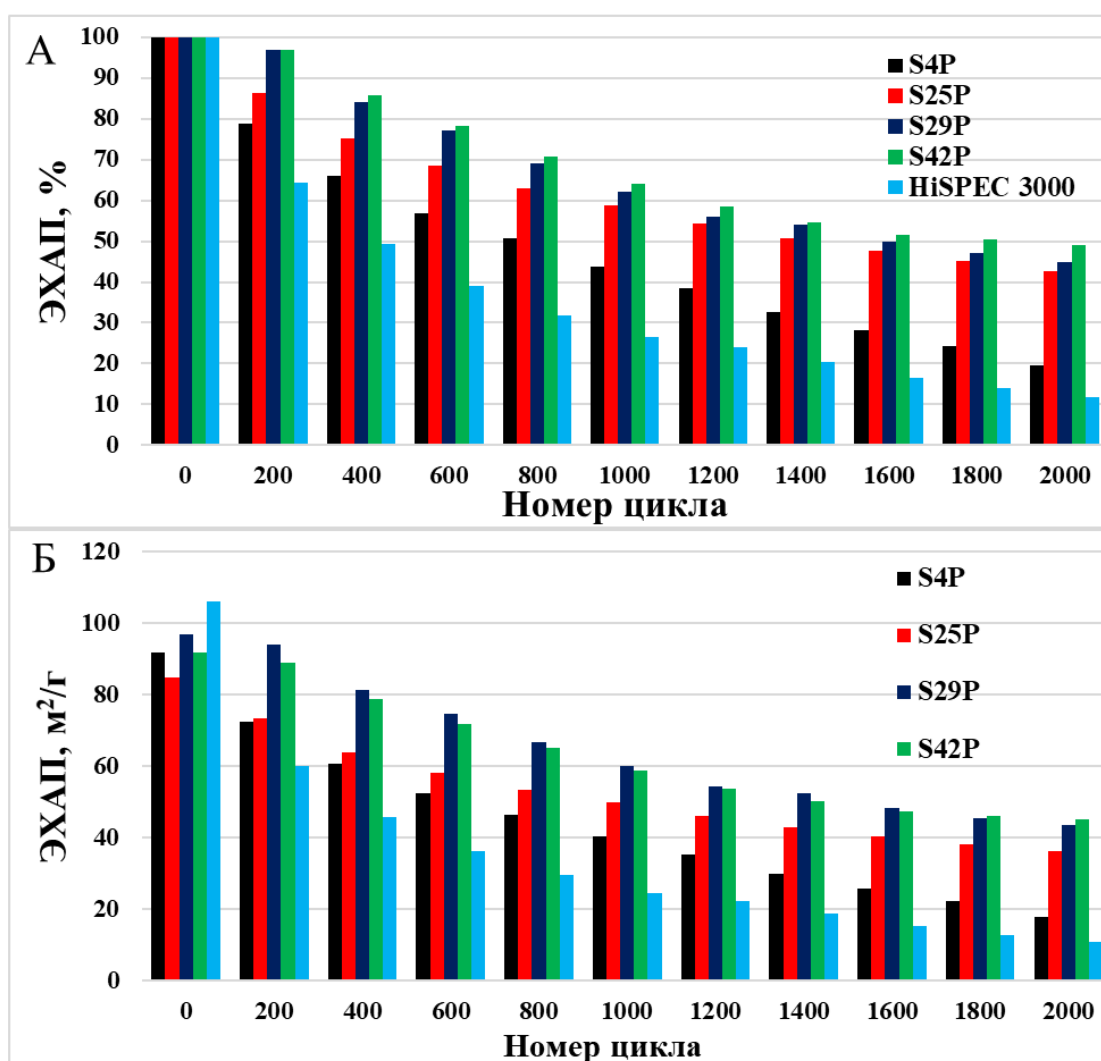


Рисунок 6.6 – Изменение площади электрохимически активной поверхности платины в ходе вольтамперометрического стресс-теста. Диапазон потенциалов 0.6-1.4 В



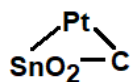
Исследование активности катализаторов в РВК до и после стресс-тестирования показало, что наиболее активными образцами после стресс-теста являются образцы S25P и S29P (Таблица 6.3). Для данных катализаторов уменьшение потенциала полувольты составило 30 и 40 мВ соответственно. Следует отметить, что при увеличении массовой доли диоксида олова наблюдается увеличение относительной стабильности как по изменению значений ЭХАП, так и по результатам расчета по кинетическим токам. Однако, более низкие значения кинетического тока до и после стресс-теста не позволяют выделить образец S42P, как наилучший в приведенном ряду. Полученный результат хорошо коррелирует с данными Na Zhang с соавторами [88], которые наблюдали позитивное влияние  $\text{SnO}_2$  на стабильность нанесенных платиновых электрокатализаторов в более «мягких» условиях стресс-тестирования.

Таблица 6.3 Сравнение ЭХАП катализаторов, значений потенциала полувольты в РВК и кинетических токов до и после стресс-теста.

Образец	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)		E <sub>1/2</sub> , В		I <sub>к0.9</sub> , А/г (Pt)	
	До	После	До	После	До	После
S4P	92	18	0.90	0.75	180	<10
S25P	85	43	0.91	0.88	256	34
S29P	97	44	0.90	0.86	198	26
S42P	92	45	0.90	0.85	120	21
HiSPEC 3000	106	11	0.90	0.67	192	<10

Таким образом, результаты проведенного исследования показали, что нанесение наночастиц платины на композиционный наноструктурный носитель  $\text{SnO}_2/\text{C}$  позитивно сказывается на функциональных характеристиках

электрокатализаторов. Наиболее перспективными являются материалы, содержащие 25-30% диоксида олова, что, по всей видимости связано с наибольшей долей НЧ платины, участвующих в образовании трехграничных



контактов. Дальнейшее увеличение массовой доли диоксида олова в катализаторе хотя и сопровождается повышением стабильности, но приводит к уменьшению активности в РВК.

## 7. ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Как уже отмечалось в литературном обзоре, использование оксидных носителей может увеличить активность в реакции электроокисления спиртов. В результате следующим этапом работы стало изучение активности катализаторов на основе оксидных носителей в реакциях электроокисления метилового и этилового спиртов.

Учитывая низкую активность в РВК электрокатализаторов, описанных в главе 3.2, дальнейшее исследования были проведены на материалах, описанных в главе 3.3.

### **7.1. Активность электрокатализаторов в реакции электроокисления метанола**

При изучении активности электрокатализаторов в реакциях электроокисления спиртов проводят сравнение масс-активности при потенциале 0.7 В относительно обратимого водородного электрода, используя кривую прямого хода циклической вольтамперограммы. Согласно полученным данным, наименьшей активностью обладает коммерческий Pt/C материал (Рисунок 7.1). Уже небольшая добавка оксида олова (4 %) позволяет увеличить активность в ~1.5 раза. Дальнейшее увеличение массовой доли оксида олова приводит к увеличению масс-активности электрокатализаторов. Так, катализатор с массовой долей диоксида олова 42 % обладает наибольшим значением активности при потенциале 0.7 В (ОВЭ), которая в 3 раза превышает таковую для Pt/C аналога.

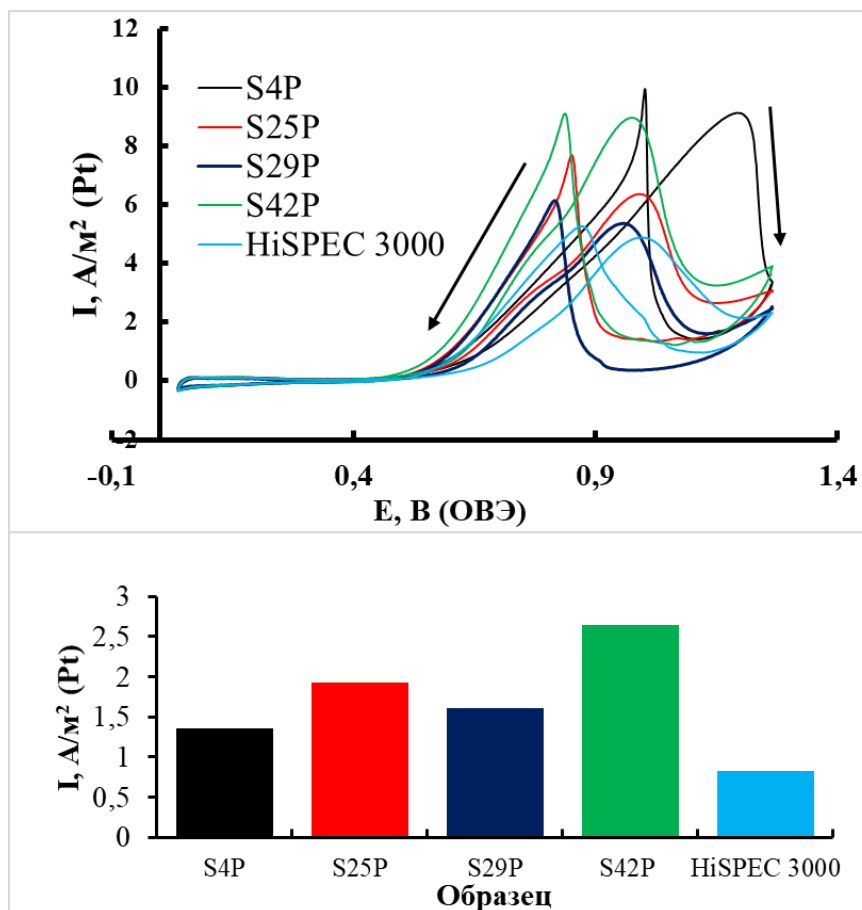


Рисунок 7.1 – Циклические вольтамперограммы электроокисления метанола (а) на исследуемых катализаторах и масс-активность электрокатализаторов при 0.7 В на кривой прямого хода (б)

Кроме того, использование Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) приводит к повышению толерантности к продуктам электроокисления метанола (Рисунок 7.2а), что подтверждается данными хроноамперометрического исследования. Так все катализаторы на основе диоксида олова проявляют более высокие значения токов как в начальный момент времени, так и по окончании времени исследования. Увеличение массовой доли SnO<sub>2</sub> в целом приводит к увеличению начальных токов, что хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии.

Изучение соотношения прошедшего через систему количества электричества и силы тока в конечный момент времени показало, что все материалы, содержащие диоксид олова, проявляют более высокую активность

(Рисунок 7.2б). Таким образом, с учетом начальных и конечных значений токов наиболее устойчивым к продуктам электроокисления метанола является материал, содержащий 29 %  $\text{SnO}_2$ .

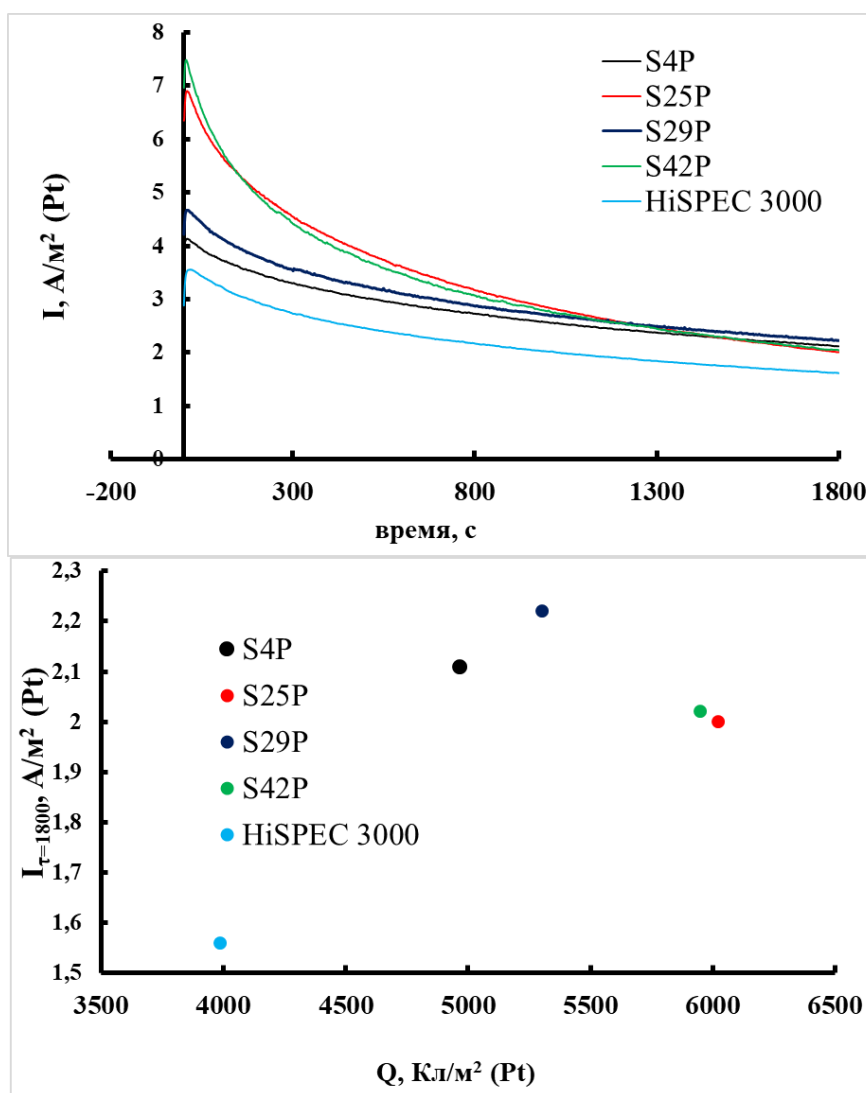


Рисунок 7.2 – Хроноамперограммы реакции электроокисления метанола при  $E=0.8$  В (а) и взаимосвязь количества прошедшего через систему электричества и плотности тока в конечный момент времени (б)

По результатам ЦВА и хроноамперометрии наиболее перспективным является электрокатализатор, содержащий 29 % оксида олова (IV), и сочетающий относительно высокие масс-активность и толерантность к продуктам электроокисления метанола.

## 7.2. Активность электрокатализаторов в реакции электроокисления этанола

Сравнение активности электрокатализаторов в реакции электроокисления этанола производили по аналогичной с метанолом методике. По результатам ЦВА все оксидсодержащие материалы проявляют более высокие значения масс-активности в реакции электроокисления этанола по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом. При этом с увеличением массовой доли SnO<sub>2</sub> наблюдается снижение активности, определенной по прямому ходу развертки ЦВА при потенциале 0.7 В относительно обратимого водородного электрода (Рисунок 7.3).

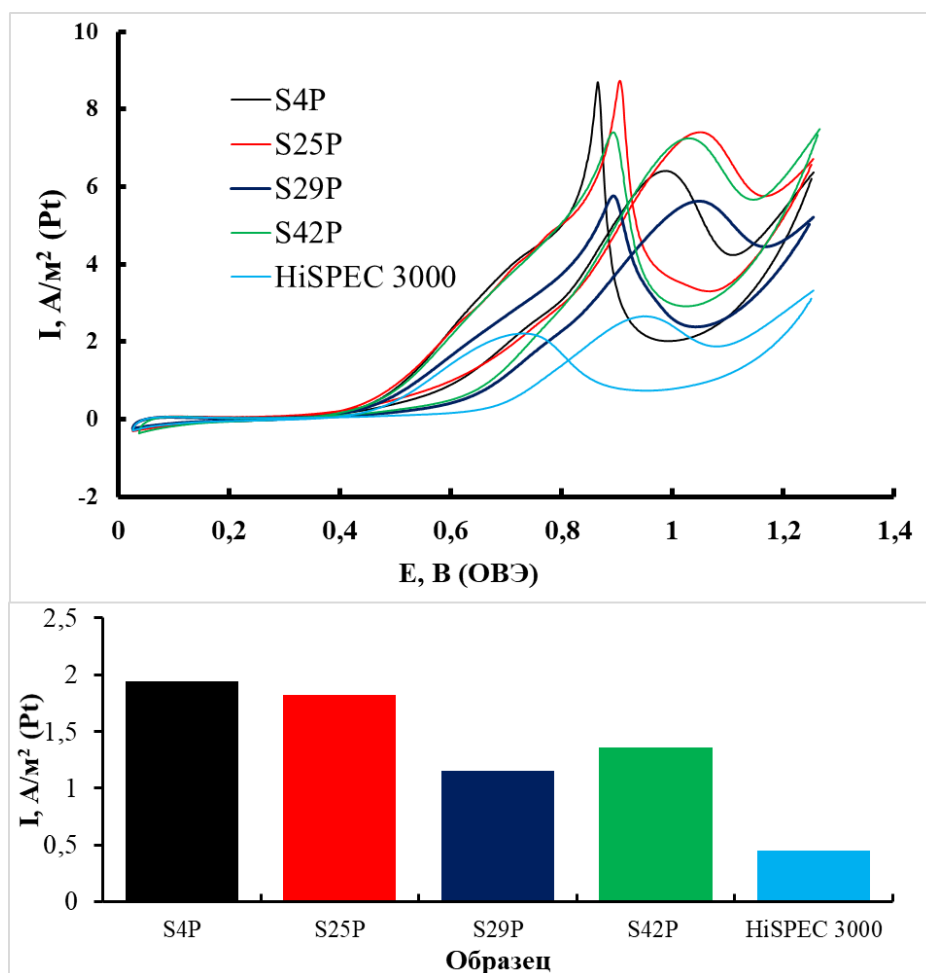


Рисунок 7.3 – Циклические вольтамперограммы электроокисления этанола (а) на исследуемых катализаторах и масс-активность электрокатализаторов при 0.7 В на кривой прямого хода (б)

Изучение толерантности к продуктам электроокисления этанола методом хроноамперометрии показало, что несмотря на различия в составе образцов и различные токи в начальный момент времени, значения токов по окончании исследования одинаковы для всех оксидсодержащих образцов и превышают таковые для Pt/C материала (Рисунок 7.4).

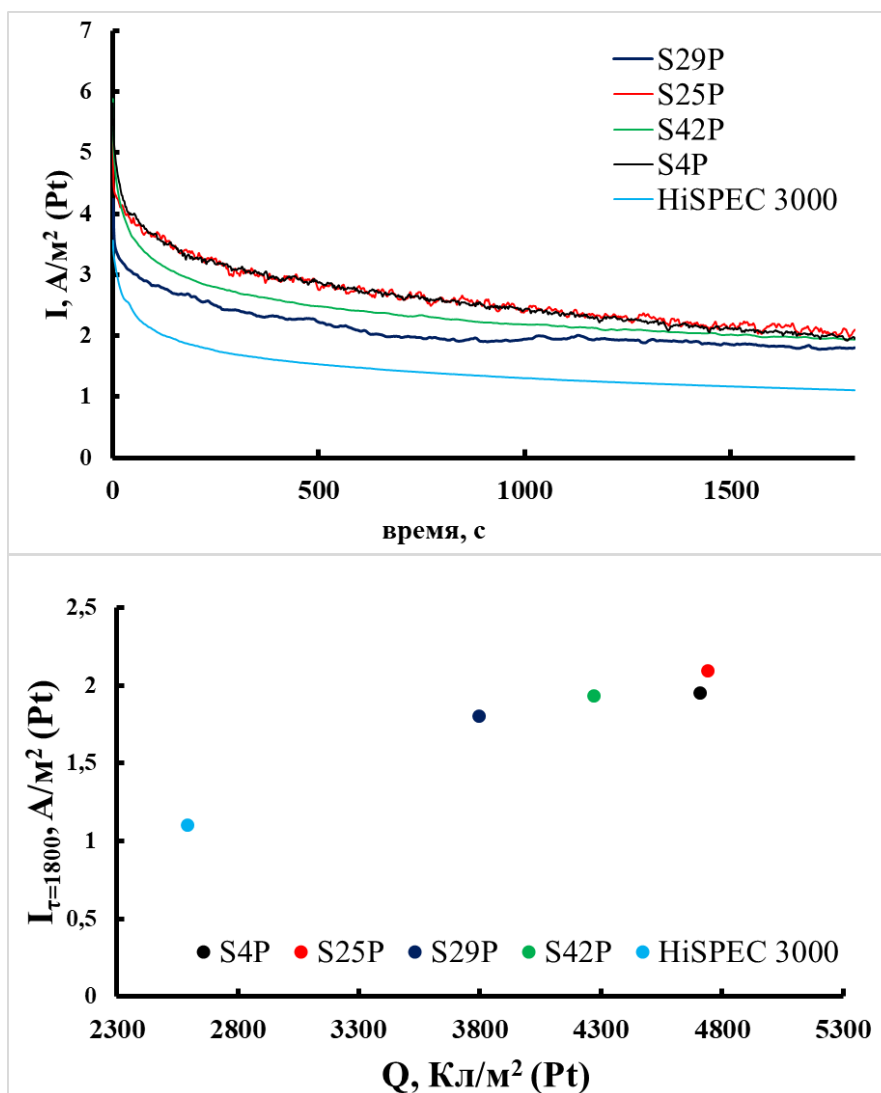


Рисунок 7.4 – Хроноамперограммы реакции электроокисления метанола при  $E=0.8$  В (а) и взаимосвязь количества прошедшего через систему электричества и тока в конечный момент времени (б)

Изучение количества прошедшего через систему электричества и силы тока в конечный момент времени показало, что все оксидсодержащие материалы проявляют более высокую активность (рисунок 7.4б) Большую

активность показал материал с содержанием оксида олова 25 %. Снижение и увеличение массовой доли  $\text{SnO}_2$  относительно этого значения приводит к снижению устойчивости материалов к продуктам электроокисления этанола, что позволяет говорить о некоем оптимуме содержания оксидной компоненты вблизи 25 % масс.

Различия в активности  $\text{Pt}/(\text{SnO}_2/\text{C})$ -катализаторов для процессов электроокисления метанола и этанола, по всей видимости, связаны с различиями механизмов их окисления и, как следствие, различными продуктами реакций.

### **7.3. Влияние состава оксидно-углеродного носителя на потенциалы начала электроокисления спиртов**

Потенциал начала электроокисления спиртов является достаточно важной характеристикой электрокатализаторов. При использовании катализатора в качестве анода, потенциал начала окисления будет напрямую влиять на величину ЭДС топливного элемента. Увеличение ЭДС будет происходить с уменьшением величины потенциала начала окисления.

Кроме того, от способности окислять  $\text{CO}$ , как один из продуктов электроокисления, будет зависеть активность электрокатализаторов. При рассмотрении процесса окисления хемосорбированного  $\text{CO}$  было установлено, что по мере увеличения массовой доли диоксида олова происходит сдвиг потенциалов начала окисления и максимумов окисления в область более низких потенциалов (Рисунок 7.5а). Потенциал начала окисления  $\text{CO}$  на поверхности материала S42P на 420 мВ ниже такового для коммерческого  $\text{Pt}/\text{C}$  аналога, что позволяет рассматривать подобные материалы в качестве перспективных анодных катализаторов. Следует отметить, что пик электроокисления  $\text{CO}$  на оксидсодержащих электрокатализаторах имеет более пологую форму, по сравнению с  $\text{Pt}/\text{C}$ , что



может быть следствием как бифункционального механизма электроокисления, так и дисперсии каталитически активных центров по составу и размеру.

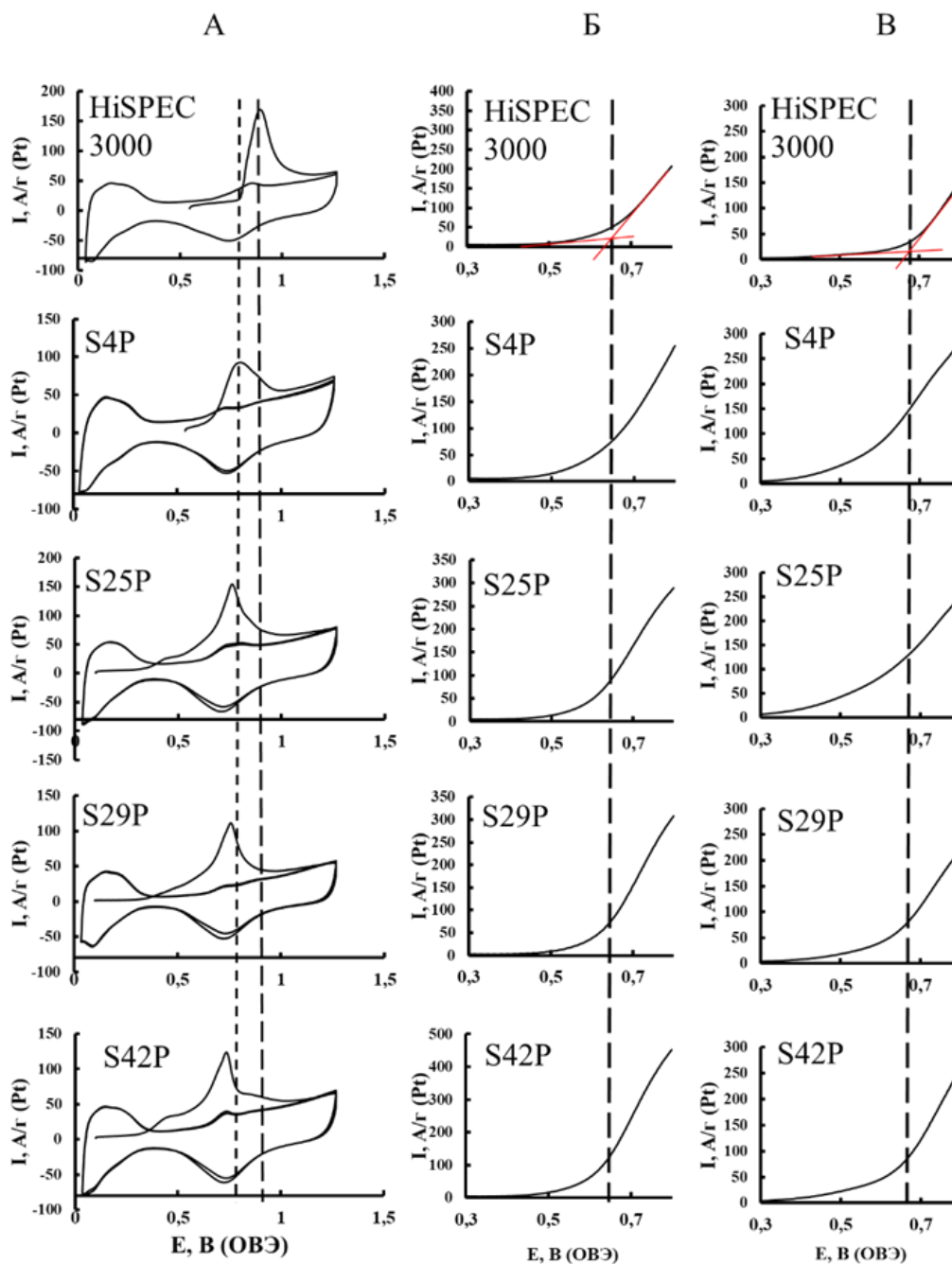


Рисунок 7.5 – Циклические вольтамперограммы окисления хемосорбированного СО (А) и фрагменты вольтамперограмм, характеризующие начало окисления метанола (Б) и этанола (В) на Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) и HiSPEC 3000 катализаторах. Пунктирной линией отмечены потенциалы начала окисления спиртов и СО, а также потенциал максимума окисления СО

Внесение оксидной компоненты в состав катализатора способствует также снижению потенциала начала окисления метанола (Рисунок 7.5Б) и этанола (Рисунок 7.5В).

Таким образом, в результате данного исследования было показано, что использование оксидно-углеродного носителя позволяет увеличить активность платиносодержащих катализаторов в реакциях электроокисления спиртов. При этом оптимальным является содержание  $\text{SnO}_2$  около 25 - 30 % масс. При таком содержании соотношение активности в реакции электроокисления спиртов и толерантности к продуктам их окисления является оптимальным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан оригинальный метод получения дисперсных М/С (М=Cu, Ag, Pt) и  $\text{MO}_x/\text{C}$  (М=Sn, Cu) материалов посредством электроосаждения металла на находящиеся в суспензии частицы углеродного носителя. Методом электрокристаллизации из углеродной суспензии получены Pt/С электрокатализаторы, содержащие 9 - 14 % масс. Pt, а также наноструктурные  $\text{SnO}_2/\text{C}$  материалы, содержащие до 42% масс. оксида олова (IV) в виде наночастиц размером  $\sim 2.9$  нм.

2. Синтезированы оксидные наноструктурные материалы  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , характеризующиеся площадью поверхности и средним размером кристаллитов  $122 \text{ м}^2/\text{г} / 3\text{-}4 \text{ нм}$  и  $104 \text{ м}^2/\text{г} / 21 \text{ нм}$ , соответственно. Нанесением наночастиц Pt на поверхность этих материалов получены электрокатализаторы, проявляющие высокую коррозионно-морфологическую стабильность, существенно превышающую стабильность Pt/С аналогов, особенно в режиме «жесткого» стресс-тестирования (диапазон потенциалов  $0.6 - 1.4 \text{ В}$ ). Добавление углеродной сажи к Pt/ $\text{MO}_2$  (М = Sn, Ti) катализаторам приводит к увеличению доли электроактивных частиц платины и, как следствие, к повышению значений ЭХАП и масс-активности в РВК. При этом добавка углеродного носителя не приводит к снижению устойчивости к деградации.

3. Химическим восстановлением Pt(IV) на частицах электролитически полученного  $\text{SnO}_2/\text{C}$  носителя синтезированы Pt/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) катализаторы, в которых НЧ платины сохраняют электрический контакт с углеродом благодаря малому размеру НЧ диоксида олова. Площадь электрохимически активной поверхности платины в большинстве Pt/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) катализаторов, содержащих 20% масс. Pt, близка к  $90 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ . Модификация углеродного носителя наночастицами оксида олова позволила повысить коррозионно-морфологическую стабильность катализаторов в условиях

вольтамперометрического стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6 – 1.4 В и позитивно повлияла на активность в РВК при использовании носителей, содержащих 25-29% масс. SnO<sub>2</sub>.

4. По сравнению с Pt/C аналогами, Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) катализаторы демонстрируют более высокую активность при электроокислении метилового и этилового спиртов, и оксида углерода (II). При этом потенциал начала окисления спиртов и СО сдвигается в область меньших потенциалов по сравнению с Pt/C материалами.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Pettersson, J. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells/ Pettersson J., Ramsey B., Harrison D.// Journal of Power Sources. - 2006.
2. Aricò, A.S. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development/ Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V.// Fuel Cells. - 2005.
3. Basu, R.N. Materials for solid oxide fuel cells/ Basu R.N.// Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology. - 2007.
4. Hoogers, G. Fuel cell technology handbook/ Hoogers G. - Boca Raton FL: CRC Press. - 2003.
5. Williams, M.C. Fuel Cells/ Williams M.C.// Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing. - 2011. - P. 11–27.
6. Webb, K.R. Sir William Robert Grove (1811-1896) and the origins of the fuel cell/ Webb K.R.// Journal of the Royal Institute of Chemistry. - 1961. - Vol. 85. - № January. - P. 291-320.
7. Breeze, P. The Proton Exchange Membrane Fuel Cell/ Breeze P.// Fuel Cells. - 2017. - P. 33–43.
8. Gewirth, A.A. Electroreduction of Dioxygen for Fuel-Cell Applications: Materials and Challenges/ Gewirth A.A., Thorum M.S.// Inorganic Chemistry. - 2010. - Vol. 49. - № 8. - P. 3557–3566.
9. Markovic, N. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts/ Markovic N.// Surface Science Reports. - 2002. - Vol. 45. - № 4-6. - P. 117–229.
10. Wroblowa, H. Electroreduction of oxygen a new mechanistic criterion/ Wroblowa H.// Journal of Electroanalytical Chemistry. - 1976. - Vol. 69. - № 2. - P. 195–201.
11. Lide, D.R CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. / Lide D.R. // CRC Press. - 2004.

12. Lamy, C. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC)/ Lamy, C., Lima, A., Lerhun, V., Delime, F., Coutanceau, C., Léger, J.-M. // *Journal of Power Sources*. - 2002. - Vol. 105. - № 2. - P. 283–296.
13. Mogensen, M. Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells/ Mogensen M., Kammer K.// *Annual Review of Materials Research*. - 2003. - Vol. 33. - № 1. - P. 321–331.
14. Tomassetti, M. Catalytic fuel cell used as an analytical tool for methanol and ethanol determination. Application to ethanol determination in alcoholic beverages/ Tomassetti, M., Angeloni, R., Merola, G., Castrucci, M., Campanella, L. // *Electrochimica Acta*. - 2016. - Vol. 191. - P. 1001–1009.
15. Vigier, F. Electrocatalysis for the direct alcohol fuel cell / Vigier, F., Rousseau, S., Coutanceau, C., Leger, J.-M., Lamy, C. // *Topics in Catalysis*. - 2006. - Vol. 40. - № 1-4. - P. 111–121.
16. Brett, D.J. Methanol as a direct fuel in intermediate temperature solid oxide fuel cells with copper based anodes / Brett, D.J., Atkinson, A., Cumming, D., Ramírez-Cabrera, E., Rudkin, R., Brandon, N.P. // *Chemical Engineering Science*. - 2005. - Vol. 60. - № 21. - P. 5649–5662.
17. Klein, J.-M. Modeling of a SOFC Fueled by Methane: Anode Barrier to Allow Gradual Internal Reforming Without Coking/ Klein J.-M., Georges S., Bultel Y.// *Journal of The Electrochemical Society*. - 2008. - Vol. 155. - № 4.
18. Liang, Z. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media / Liang, Z., Zhao, T., Xu, J., Zhu, L. // *Electrochimica Acta*. - 2009. - Vol. 54. - № 8. - P. 2203–2208.
19. Тарасевич, М.Р. Топливные элементы прямого окисления спиртов/ Тарасевич М.Р., Кузов А.В.// *Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология*. - 2010. - С. 86-93.
20. Liu, H. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell / Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D.P. // *Journal of Power Sources*. - 2006. - Vol. 155. - № 2. - P. 95–110.

21. Ordóñez, L. CO oxidation on carbon-supported PtMo electrocatalysts: Effect of the platinum particle size / Ordóñez, L., Roquero, P., Sebastian, P., Ramírez, J. // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2007. - Vol. 32. - № 15. - P. 3147–3153.
22. Shobha, T. Characterization of Ni–Pd alloy as anode for methanol oxidative fuel cell / Shobha, T., Aravinda, C., Bera, P., Devi, L., Mayanna, S. // *Materials Chemistry and Physics*. - 2003. - Vol. 80, - № 3. - P. 656–661.
23. Aricò, A.S. DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development/ Aricò A.S., Srinivasan S., Antonucci V.// *Fuel Cells*. - 2001. - Vol. 1. - № 2. - P. 133–161.
24. Wu, J. Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts/ Wu J., Yang H.// *Accounts of Chemical Research*. - 2013. - Vol. 46. - № 8. - P. 1848–1857.
25. Nørskov, J.K. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode / Nørskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T., Jónsson, H. // *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2004. - Vol. 108. - № 46. - P. 17886–17892.
26. Wu, J. Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts/ Wu J., Yang H.// *Accounts of Chemical Research*. - 2013. - Vol. 46. - № 8. - P. 1848–1857.
27. Maciá, M. On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media / Maciá, M., Campiña, J., Herrero, E., Feliu, J. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 2004. - Vol. 564. - P. 141–150.
28. Escudero-Escribano, M. Pt<sub>5</sub>Gd as a Highly Active and Stable Catalyst for Oxygen Electroreduction / Escudero-Escribano, M., Verdaguer-Casadevall, A., Malacrida, P., Grønbjerg, U., Knudsen, B.P., Jepsen, A.K., Rossmeisl, J., Stephens, I.E.L., Chorkendorff, I., // *Journal of the American Chemical Society*. - 2012. - Vol. 134. - № 40. - P. 16476–16479.
29. Hernandez-Fernandez, P. Mass-selected nanoparticles of Pt<sub>x</sub>Y as model catalysts for oxygen electroreduction / Hernandez-Fernandez, P., Masini, F., Mccarthy, D.N., Strebel, C.E., Friebel, D., Deiana, D., Malacrida, P., Nierhoff, A.,

Bodin, A., Wise, A.M., Nielsen, J.H., Hansen, T.W., Nilsson, A., Stephens, I.E.L., Chorkendorff, I., // *Nature Chemistry*. - 2014. - Vol. 6. - № 8. - P. 732–738.

30. Guterman, V.E. The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts / Guterman, V.E., Belenov, S.V., Alekseenko, A.A., Tabachkova, N.Y., Volochaev, V.A. // *Russian Journal of Electrochemistry*. - 2017. - Vol. 53. - № 5. - P. 531–539.

31. Gasteiger, H.A. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., Wagner, F.T. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2005. - Vol. 56. - № 1-2. - P. 9–35.

32. Ozoeamena, K.I. Nanomaterials for fuel cell catalysis. / Ozoeamena K.I., Chen S. // *Springer*. - 2016.

33. Алексеенко, А.А. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C-катализаторов/ Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В.// *Неорганические материалы*. - 2015. - Т. 51. - № 12. - С. 1355.

34. Ma, H-C. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst/ Ma H-C., Xue X-Z., Liao J-H.// *Appl. Surface Science*. - 2006. - Vol. 252. - P. 8593–8597.

35. Zhenhua Zhou, Preparation of highly active Pt/C cathode electrocatalysts for DMFCs by an improved aqueous impregnation method/Zhenhua Zhou,Suli Wang,Weijiang Zhou,Luhua Jiang,Guoxiong Wang,Gongquan Sun ,Bing Zhou, Qin Xin// *J.Physical Chemistry Chemical Physics*. -2003. - №5. - P. 5485–5488.

36. Григорьев, С.А. Синтез и исследования наноструктурных катализаторов для электрохимических систем с твердым полимерным электролитом/Григорьев С.А.// *Журн. Электрохимическая энергетика*. - 2009. - Т. 9. - № 1. - С. 18–24.



37. Гутерман, В.Е. Влияние состава водноорганического растворителя при боргидридном синтезе электрокатализаторов на состав и структуру Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C/ Гутерман В.Е., Беленов С.В., Дымникова О.В., Ластовина Т.А., Константинова Я.Б., Пруцакова Н.В.// Журн. Неорганические материалы. - 2009. - Т.45. - №5. – С. 552–559.
38. Salgado, J. R. Carbon monoxide and methanol oxidation at platinum catalysts supported on ordered mesoporous carbon: the influence of functionalization of the support/ Salgado J. R., Quintana J. J., Calvillo L.// J.Physical Chemistry Chemical Physics. - 2008. - Vol. 10. – P. 6796–6806.
39. Дымникова, О.В. Синтез наноструктурированных материалов Pt/C и Pt<sub>x</sub>Ni/C боргидридным методом из водно-глицериновых сред и влияние состава раствора на их характеристики/ Дымникова О.В., Гутерман В.Е., Хлебунев С.А.// Вестник Донского государственного технического университета. - 2009. - Т. 9. - № S1. - С. 38-47.
40. Гутерман, В.Е. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности Pt/M/C электрокатализаторов/ Гутерман В.Е., Беленов С.В., Ластовина Т.А., Фокина Е.П., Пруцакова Н.В., Константинова Я.Б.// Журн. Электрохимия. - 2011. – Т. 47. - № 8. - С. 997–1004.
41. Pil Kim, NaBH<sub>4</sub>-assisted ethylene glycol reduction for preparation of carbon-supported Pt catalyst for methanol electro-oxidation/ Pil Kim, Ji Bong Joo, Wooyoung Kim, Jongsik Kim, In Kyu Song, Jongheop Yi// Journal of Power Sources. – 2006 – Vol.160 – P. 987–990.
42. Phong, P.T. Nguyen, Synthesis of Platin/Carbon XC72R Nanocomposite Using as Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells/ Phong P.T. Nguyen, Minh H. Ngo, Liem T. Ngo, Thang C. M. Nguyen// Journal of Chemical & Engineering. - 2012. - № 6. – P.925-929.
43. Jiang, Qing-lai Preparation of high active Pt/C cathode electrocatalyst for direct methanol fuel cell by citrate-stabilized method/ Jiang Qing-lai, Peng

Zhong-dong, Xie Xiao-feng, Du Ke, Hu Guo-rong, Liu Ye-xiang// Trans. Nonferrous Met. Soc. China. - 2011. - № 21. - P. 127–132.

44. Gamburg, Y.D. Zangari G. Theory and practice of metal electrodeposition / Y.D. Gamburg, G. Zangari // Springer, 2011.

45. Куриганова, А.Б. Электрохимический способ получения нанодисперсного Pt/C катализатора и перспективы его применения в низкотемпературных топливных элементах/ Куриганова А.Б., Герасимова Е.В., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В., Добровольский Ю.А.// Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". - 2011. - № 5. - С. 58-62.

46. Леонтьева, Д.В. Синтез Pt-NiO/C катализаторов для топливных элементов путем электрохимического диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока/ Леонтьева Д. В., Смирнова Н. В.// Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". - 2012. - № 10. - С. 59-63.

47. Липкин, М.С. Изучение возможности катодной интеркаляции щелочных металлов в платину под действием переменного импульсного тока/ Липкин М.С., Смирнова Н.В., Куриганова А.Б.// Инженерный вестник Дона. - 2012. - Т.19. - № 1. - С. 60-64.

48. Смирнова, Н.В. Электрохимическое разрушение платины - новый путь синтеза наноразмерных Pt/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов/ Смирнова Н.В., Куриганова А.Б.// Инженерный вестник Дона. - 2011. - Т.15. - № 1. - С. 310-314.

49. Беленов, С.В. Формирование массива наночастиц при электроосаждении платины на стеклоуглерод и дисперсный углеродный носитель/ Беленов С.В., Гебретсадик В.Й., Гутерман В.Е., Скибина Л.М., Лянгузов Н.В.// Журн. Инженерный вестник Дона. - 2014. - Т.30. - № 2. - С. 9.

50. Petrii, O.A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials/ Petrii, O.A.// RUSS CHEM REV. - 2015. - № 84 (2). – P 159–193.

51. Stamenkovic, V. Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure / Stamenkovic, V., Mun, B.S., Mayrhofer, K.J.J., Ross, P.N., Markovic, N.M., Rossmeisl, J., Greeley, J., Nørskov, J.K. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2006. - Vol. 45. - № 18. - P. 2897–2901.
52. Stamenkovic, V.R. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / Stamenkovic, V.R., Mun, B.S., Arenz, M., Mayrhofer, K.J.J., Lucas, C.A., Wang, G., Ross, P.N., Markovic, N.M. // *Nature Materials*. - 2007. - Vol. 6. - № 3. - P. 241–247.
53. Stamenkovic, V.R. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt<sub>3</sub>Ni(111) via Increased Surface Site Availability / Stamenkovic, V.R., Fowler, B., Mun, B.S., Wang, G., Ross, P.N., Lucas, C.A., Markovic, N.M. // *Science*. - 2007. - Vol. 315. - № 5811. - P. 493–497.
54. Oezaslan, M. PtCu<sub>3</sub>, PtCu and Pt<sub>3</sub>Cu Alloy Nanoparticle Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline and Acidic Media/ Oezaslan M., Hasché F., Strasser P.// *Journal of The Electrochemical Society*. - 2012. - Vol. 159. - № 4.
55. Strasser, P. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts / Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., Liu, Z., Kaya, S., Nordlund, D., Ogasawara, H., Toney, M.F., Nilsson, A. // *Nature Chemistry*. - 2010. - Vol. 2. - № 6. - P. 454–460.
56. Guo, S. Noble metal nanomaterials: Controllable synthesis and application in fuel cells and analytical sensors/ Guo S., Wang E.// *Nano Today*. - 2011. - Vol. 6. - № 3. - P. 240–264.
57. Jaksic, J. Interactive supported electrocatalysts and spillover effect in electrocatalysis for hydrogen and oxygen electrode reactions / Jaksic, J., Lacnjevac, C., Krstajic, N., Jaksic, M. // *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*. - 2008. - Vol. 14. - № 2. - P. 119–136.

58. Lewera, A. Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy / Lewera, A., Timperman, L., Roguska, A., Alonso-Vante, N. // *The Journal of Physical Chemistry*. - 2011. - Vol. 115. - № 41. - P. 20153–20159.
59. Ho, V.T.T. Nanostructured Ti<sub>0.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Support Enhances Electron Transfer to Pt: High-Performance Catalyst for Oxygen Reduction Reaction / Ho, V.T.T., Pan, C.-J., Rick, J., Su, W.-N., Hwang, B.-J. // *Journal of the American Chemical Society*. - 2011. - Vol. 133. - № 30. - P. 11716–11724.
60. Baturina, O. Oxygen Reduction Reaction on Platinum/Tantalum Oxide Electrocatalysts for PEM Fuel Cells / Baturina, O., Garsany, Y., Zega, T., Stroud, R., Swider-Lyons, K. // *ECS Transactions*. - 2007.
61. Sasaki, K. Niobium oxide-supported platinum ultra-low amount electrocatalysts for oxygen reduction/ Sasaki K., Zhang L., Adzic R.R.// *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2008. - Vol. 10. - № 1. - P. 159–167.
62. Wang, J.X. Kinetic Analysis of Oxygen Reduction on Pt(111) in Acid Solutions: Intrinsic Kinetic Parameters and Anion Adsorption Effects/ Wang J.X., Markovic N.M., Adzic R.R.// *The Journal of Physical Chemistry B*. - 2004. - Vol. 108. - № 13. - P. 4127–4133.
63. Arenz, M. Carbon-supported Pt–Sn electrocatalysts for the anodic oxidation of H<sub>2</sub>, CO, and H<sub>2</sub>/CO mixtures. Part II: The structure–activity relationship / Arenz, M., Stamenkovic, V., Blizanac, B., Mayrhofer, K., Markovic, N., Ross, P. // *Journal of Catalysis*. - 2005. - Vol. 232. - № 2. - P. 402–410.
64. Borup, R. Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation / Borup, R., Al., E.A.E. // *Chemical Reviews*. - 2007.
65. Price, E. Durability and Degradation Issues in PEM Electrolysis Cells and its Components/ Price E.// *Johnson Matthey Technology Review*. - 2017.
66. Schmittinger, W. A review of the main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells/ Schmittinger W., Vahidi A.// *Journal of Power Sources*. - 2008.

67. Wang, Z.B. Studies of performance decay of Pt/C catalysts with working time of proton exchange membrane fuel cell / Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., Wang, X.-P., Lou, J., Yang, B.-Q., Yin, G.-P. // Journal of Power Sources. - 2008. - T. 184. - № 1. - C. 245–250.

68. Rinaldo, S.G. Physical Theory of Platinum Nanoparticle Dissolution in Polymer Electrolyte Fuel Cells/ Rinaldo S.G., Stumper J., Eikerling M.// The Journal of Physical Chemistry. - 2010. - Vol. 114. - № 13. - P. 5773–5785.

69. Spornjak, D. Characterization of Carbon Corrosion in a Segmented/ Rinaldo S.G., Stumper J., Eikerling M.// PEM Fuel Cell. - 2011. - P. 741 – 750.

70. Wang, Z.-B. Durability studies on performance degradation of Pt/C catalysts of proton exchange membrane fuel cell / Wang, Z.-B., Zuo, P.-J., Chu, Y.-Y., Shao, Y.-Y., Yin, G.-P. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2009. - Vol. 34. - № 10. - P. 4387–4394.

71. Peron, J. The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential / Peron, J., Nedellec, Y., Jones, D., Roziere, J. // Journal of Power Sources. - 2008. - Vol. 185. - № 2. - P. 1209–1217.

72. Ettingshausen, F. Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks / Ettingshausen, F., Kleemann, J., Michel, M., Quintus, M., Fuess, H., Roth, C. // Journal of Power Sources. - 2009. - Vol. 194. - № 2. - P. 899–907.

73. Zhang, S. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells / Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J.N.C., Wang, H., Friedrich, K.A., Schulze, M. // Journal of Power Sources. - 2009. - Vol. 194. - № 2. - P. 588–600.

74. Kinoshita, K. Book Review: Carbon Materials: Carbon? Electrochemical and Physicochemical Properties. / K. Kinoshita // Angewandte Chemie International Edition in English. - 1988. - Vol. 27/ - № 9. - P. 1218–1219.

75. Kangasniemi, K.H. Characterization of Vulcan Electrochemically Oxidized under Simulated PEM Fuel Cell Conditions/ Kangasniemi K.H., Condit D.A., Jarvi T.D.// Journal of The Electrochemical Society. - 2004. - Vol. 151. - № 4.
76. Roen, L.M. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes/ Roen L.M., Paik C.H., Jarvi T.D.// Electrochemical and Solid-State Letters. - 2004. - Vol. 7. - № 1.
77. Ettingshausen, F. Dissolution and Migration of Platinum in PEMFCs Investigated for Start/Stop Cycling and High Potential Degradation / Ettingshausen, F., Kleemann, J., Marcu, A., Toth, G., Fuess, H., Roth, C. // Fuel Cells. 2011. - Vol. 11. - № 2. - P. 238–245.
78. Meier, J.C. Stability investigations of electrocatalysts on the nanoscale / Meier, J.C., Katsounaros, I., Galeano, C., Bongard, H.J., Topalov, A.A., Kostka, A., Karschin, A., Schüth, F., Mayrhofer, K.J.J. // Energy & Environmental Science. - 2012. - Vol. 5. - № 11. - P. 9319.
79. Schulenburg, H. 3D Imaging of Catalyst Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells / Schulenburg, H., Schwanitz, B., Linse, N., Scherer, G.G., Wokaun, A., Krbanjevic, J. // The Journal of Physical Chemistry. - 2011. - Vol. 115. - № 29. - P. 14236–14243.
80. Reiser, C.A. A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells / Reiser, C.A., Bregoli, L., Patterson, T.W., Yi, J.S., Yang, J.D., Perry, M.L., Jarvi, T.D. // Electrochemical and Solid-State Letters. - 2005. - Vol. 8. - № 6.
81. Antolini, E. Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts/ Antolini E., Gonzalez E.// Solid State Ionics. - 2009. - Vol. 180. - № 9-10. - P. 746–763.
82. Antolini, E. Polymer supports for low-temperature fuel cell catalysts Antolini E., Gonzalez E.// Applied Catalysis A: General. - 2009. - Vol. 365. - № 1. - P. 1–19.

83. Shao, Y. Novel catalyst support materials for PEMfuelcells: current status and future prospects / Shao, Y., Liu, J., Wang, Y., Lin, Y. // *J. Mater. Chem.* - 2009. - Vol. 19. - № 1. - P. 46–59.
84. Wang, Y.-J. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts/ Wang Y.-J., Wilkinson D.P., Zhang J.// *Chemical Reviews.* - 2011. - Vol. 111. - № 12. - P. 7625–7651.
85. Sharma, S. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review/ Sharma S., Pollet B.G.// *Journal of Power Sources.* - 2012. - Vol. 208. - P. 96–119.
86. Sasaki, K. Alternative Electrocatalyst Support Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells / Sasaki, K., Takasaki, F., Noda, Z., Hayashi, S., Shiratori, Y., Ito, K. // - 2010.
87. Zhang, K. An advanced electrocatalyst of Pt decorated SnO<sub>2</sub>/C nanofibers for oxygen reduction reaction / Zhang, K., Feng, C., He, B., Dong, H., Dai, W., Lu, H., Zhang, X. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* - 2016. - Vol. 781. - P. 198–203.
88. Zhang, N. Pt/Tin Oxide/Carbon Nanocomposites as Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst with Improved Stability and Activity / Zhang, N., Zhang, S., Du, C., Wang, Z., Shao, Y., Kong, F., Lin, Y., Yin, G. // *Electrochimica Acta.* - 2014. - Vol. 117. - P. 413–419.
89. Parrondo, J. Platinum/tin oxide/carbon cathode catalyst for high temperature PEM fuel cell/ Parrondo J., Mijangos F., Rambabu B.// *Journal of Power Sources.* - 2010. - Vol. 195. - № 13. - P. 3977–3983.
90. Kuriganova, A.B. Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO<sub>x</sub>–C supports and Pt/MO<sub>x</sub>–C electrocatalysts for low-temperature fuel cells / Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., Smirnova, N.V. // *Journal of Applied Electrochemistry.* - 2016. - Vol. 46. - № 12. - P. 1245–1260.

91. Kuriganova, A.B. Pt/SnO<sub>x</sub>-C composite material for electrocatalysis/ Kuriganova A.B., Smirnova N.V.// *Mendeleev Communications*. - 2014. - Vol. 24. - № 6. - P. 351–352.
92. Xue, D. Enhanced methane sensing property of flower-like SnO<sub>2</sub> doped by Pt nanoparticles: A combined experimental and first-principle study / Xue, D., Wang, P., Zhang, Z., Wang, Y. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2019. - Vol. 296. - P. 126710.2.
93. Wang, X. Electrospinning synthesis of porous carbon fiber supported Pt-SnO<sub>2</sub> anode catalyst for direct ethanol fuel cell / Wang, X., Hu, X., Huang, J., Zhang, W., Ji, W., Hui, Y., Yao, X. // *Solid State Sciences*. - 2019. - Vol. 94. - P. 64–69.
94. Kılıç, Ç. Origins of Coexistence of Conductivity and Transparency in SnO<sub>2</sub>/ Kılıç Ç., Zunger A.// *Physical Review Letters*. - 2002. - Vol. 88. - № 9.
95. Baker, W.S. Enhanced Oxygen Reduction Activity in Acid by Tin-Oxide Supported Au Nanoparticle Catalysts / Baker, W.S., Pietron, J.J., Teliska, M.E., Bouwman, P.J., Ramaker, D.E., Swider-Lyons, K.E. // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2006. - Vol. 153. - № 9.
96. Nakada, M. Effect of Tin Oxides on Oxide Formation and Reduction of Platinum Particles / Nakada, M., Ishihara, A., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K.-I. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2007. - Vol. 10. - № 1.
97. Masao, A. Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO<sub>2</sub> for Polymer Electrolyte Fuel Cells / Masao, A., Noda, S., Takasaki, F., Ito, K., Sasaki, K. // *Electrochemical and Solid-State Letters*. - 2009. - Vol. 12. - № 9.
98. Parkinson, B. The reduction of molecular oxygen at single crystal rutile electrodes / Parkinson B., Decker F., J. F. Julio, M. Abramovich and H. C. Chagas // *Electrochimica Acta*. - 1980. - Vol. 25. - № 5. - P. 521–525.
99. Baez, V.B. The reduction of oxygen on titanium oxide electrodes / Baez V.B., Graves J.E., Pletcher D. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. - 1992. - Vol. 340. - № 1-2. - P. 273–286.



100. Kim, J.-H. Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC / J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota // *Electrochimica Acta*. - 2007. - Vol. 52. - № 7. - P. 2492–2497.
101. Huang, S.-Y. Titania supported platinum catalyst with high electrocatalytic activity and stability for polymer electrolyte membrane fuel cell/ Huang S.-Y., Ganesan P., Popov B.N.// *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2011. - Vol. 102. - № 1-2. - P. 71–77.
102. Behafarid, F. Coarsening phenomena of metal nanoparticles and the influence of the support pre-treatment: Pt/TiO<sub>2</sub>(110)/ Behafarid F., Cuenya B.R.// *Surface Science*. - 2012. - Vol. 606. - № 11-12. - P. 908–918.
103. Akalework, N.G. Ultrathin TiO<sub>2</sub>-coated MWCNTs with excellent conductivity and SMSI nature as Pt catalyst support for oxygen reduction reaction in PEMFCs / Akalework, N.G., Pan, C.-J., Su, W.-N., Rick, J., Tsai, M.-C., Lee, J.-F., Lin, J.-M., Tsai, L.-D., Hwang, B.-J. // *Journal of Materials Chemistry*. - 2012. - Vol. 22. - № 39. - P. 20977.
104. Esfahani, R.A.M. Stable and methanol tolerant Pt/TiO<sub>x</sub>-C electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / Esfahani, R.A.M., Videla, A.H.M., Vankova, S., Specchia, S. // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2015. - Vol. 40. - № 42. - P. 14529–14539.
105. Ando, F. Improvement of ORR Activity and Durability of Pt Electrocatalyst Nanoparticles Anchored on TiO<sub>2</sub>/Cup-Stacked Carbon Nanotube in Acidic Aqueous Media / Ando, F., Tanabe, T., Gunji, T., Tsuda, T., Kaneko, S., Takeda, T., Ohsaka, T., Matsumoto, F. // *Electrochimica Acta*. - 2017. - Vol. 232. - P. 404–413.
106. Wang, J. Anchoring ultrafine Pt electrocatalysts on TiO<sub>2</sub>-C via photochemical strategy to enhance the stability and efficiency for oxygen reduction reaction / Wang, J., Xu, M., Zhao, J., Fang, H., Huang, Q., Xiao, W., Li, T., Wang, D. // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. - Vol. 237. - P. 228–236.

107. Kuriganova, A.B. Electrochemically synthesized Pt/TiO<sub>2</sub>-C catalysts for direct methanol fuel cell applications / Kuriganova, A.B., Leontyev, I.N., Alexandrin, A.S., Maslova, O.A., Rakhmatullin, A.I., Smirnova, N.V. // *Mendeleev Communications*. - 2017. - Vol. 27. - № 1. - P. 67–69..
108. Zhang, N. Pt/Tin Oxide/Carbon Nanocomposites as Promising Oxygen Reduction Electrocatalyst with Improved Stability and Activity / Zhang, N., Zhang, S., Du, C., Wang, Z., Shao, Y., Kong, F., Lin, Y., Yin, G. // *Electrochimica Acta*. - 2014. - Vol. 117. - P. 413–419.
109. Cathro, K.J. The Oxidation of Water-Soluble Organic Fuels Using Platinum-Tin Catalysts/ Cathro K.J.// *Journal of The Electrochemical Society*. - 1969. - Vol. 116. - № 11. - P. 1608.
110. Hable, C.T. Electrocatalytic oxidation of methanol by assemblies of platinum/tin catalyst particles in a conducting polyaniline matrix/Hable C.T., Wrighton M.S.// *Langmuir*. - 1991. - Vol. 7. - № 7. - P. 1305–1309.
111. Sobkowski, J. Influence of tin on the oxidation of methanol on a platinum electrode / Sobkowski J., Franaszczuk K., Piasecki A. // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. - 1985. - Vol. 196. - № 1. - P. 145–156.
112. Katayama, A. Electrooxidation of methanol on a platinum-tin oxide catalyst/ Katayama A.// *The Journal of Physical Chemistry*. - 1980. - Vol. 84. - № 4. - P. 376–381.
113. Aramata, A. Study of methanol electrooxidation on Rh@Sn oxide, Pt@Sn oxide, and Ir@Sn oxide in comparison with that on the Pt metals/ Aramata A., Toyoshima I., Enyo M.// *Electrochimica Acta*. - 1992. - Vol. 37. - № 8. - P. 1317–1320.
114. Bittins-Cattaneo, B. Electrocatalysis of methanol oxidation by adsorbed tin on platinum/ Bittins-Cattaneo B., Iwasita T.// *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. - 1987. - Vol. 238. - № 1-2. - P. 151–161.

115. Oliveira, M.B.D. Electrooxidation of methanol on PtMyOx (M=Sn, Mo, Os or W) electrodes/ Oliveira M.B.D., Profeti L.P.R., Olivi P.// *Electrochemistry Communications*. - 2005. Vol. – 7. - № 7. - P. 703–709.
116. Santos, A.L. Electrooxidation of methanol on Pt microparticles dispersed on SnO<sub>2</sub> thin films/ Santos A.L., Profeti D., Olivi P.// *Electrochimica Acta*. - 2005. - Vol. 50. - № 13. - P. 2615–2621.
117. Cui, X. Graphitized mesoporous carbon supported Pt–SnO<sub>2</sub> nanoparticles as a catalyst for methanol oxidation/ Santos A.L., Profeti D., Olivi P.// *Fuel*. - 2010. - Vol. 89. - № 2. - P. 372–377.
118. Hable, C.T. Electrocatalytic oxidation of methanol by assemblies of platinum/tin catalyst particles in a conducting polyaniline matrix/ Hable C.T., Wrighton M.S.// *Langmuir*. - 1991. - Vol. 7. - № 7. - P. 1305–1309.
119. Rousseau, S. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes / Rousseau, S., Coutanceau, C., Lamy, C., Léger, J.-M. // *Journal of Power Sources*. - 2006. - Vol. 158. - № 1. - P. 18–24.
120. Simões, F. Electroactivity of tin modified platinum electrodes for ethanol electrooxidation / Simões, F., Anjos, D.D., Vigier, F., Léger, J.-M., Hahn, F., Coutanceau, C., Gonzalez, E., Tremiliosi-Filho, G., Andrade, A.D., Olivi, P., Kokoh, K. // *Journal of Power Sources*. - 2007. - Vol. 167. - № 1. - P. 1–10.
121. Tripković, A. Promotional effect of Snad on the ethanol oxidation at Pt<sub>3</sub>Sn/C catalyst / Tripković, A., Popović, K., Lović, J., Jovanović, V., Stevanović, S., Tripković, D., Kowal, A. // *Electrochemistry Communications*. - 2009. - Vol. 11. - № 5. - P. 1030–1033.
122. Mehrotra, R.C. Chemistry of alkoxide precursors/ Mehrotra R.C.// *Journal of Non-Crystalline Solids*. - 1990. - Vol. 121. - № 1-3. - P. 1–6.
123. Song, K.C. Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method/ Song K.C., Kang Y.// *Materials Letters*. - 2000. - Vol. 42.- № 5. - P. 283–289.

124. Belin, S. Preparation of ceramic membranes from surface modified tin oxide nanoparticles / Belin, S., Santos, L., Briois, V., Lusvardi, A., Santilli, C., Pulcinelli, S., Chartier, T., Larbot, A. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. - 2003. - Vol. 216. - № 1-3. - P. 195–206.
125. Gnanam, S. Preparation of Cd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles by sol–gel route and their optical properties/ Gnanam S., Rajendran V.// *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. - 2010. - Vol. 56. - № 2. - P. 128–133.
126. Ibarguen, C.A. Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles through the controlled precipitation route / Ibarguen, C.A., Mosquera, A., Parra, R., Castro, M., Rodríguez-Páez, J. // *Materials Chemistry and Physics*. - 2007. - Vol. 101. - № 2-3. - P. 433–440.
127. Lekshmy, S.S. Effect of trivalent rare-element doping on structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by dip coating deposition technique / Lekshmy S.S., Joy K. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. - 2015. - Vol. 26. - № 7. - P. 5186–5194.
128. Adnan, R. Synthesis and Characterization of High Surface Area Tin Oxide Nanoparticles via the Sol-Gel Method as a Catalyst for the Hydrogenation of Styrene / Adnan, R., Razana, N.A., Rahman, I.A., Farrukh, M.A. // *Journal of the Chinese Chemical Society*. - 2010. - Vol. 57. - № 2. - P. 222–229.
129. Gu, F. Synthesis and luminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles / Gu, F., Wang, S.F., Song, C.F., Lü, M.K., Qi, Y.X., Zhou, G.J., Xu, D., Yuan, D.R. // *Chemical Physics Letters*. - 2003. - Vol. 372. - № 3-4. - P. 451–454.
130. Lekshmy, S.S. Effect of trivalent rare-element doping on structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> thin films deposited by dip coating deposition technique/ Lekshmy S.S., Joy K.// *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. - 2015. - Vol. 26. - № 7. - P. 5186–5194.
131. Zhang, G. Preparation of nanostructured tin oxide using a sol-gel process based on tin tetrachloride and ethylene glycol / Zhang G., Liu M. // *Journal of Materials Science*. - 1999. - Vol. 34. - № 13. - P. 3213–3219.

132. Goodman, J.F. The production of active solids by thermal decomposition. Part XI. The heat treatment of precipitated stannic oxide/ Goodman J.F., Gregg S.J.// *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. - 1960. - P. 1162.

133. Baik, N.S. Hydrothermal treatment of tin oxide sol solution for preparation of thin-film sensor with enhanced thermal stability and gas sensitivity / Baik, N.S., Sakai, G., Shimano, K., Miura, N., Yamazoe, N. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2000. - Vol. 65. - № 1-3. - P. 97–100.

134. Baik, N.S. Hydrothermally treated sol solution of tin oxide for thin-film gas sensor / Baik, N., Sakai, G., Miura, N., Yamazoe, N. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. - 2000. - Vol. 63. - № 1-2. - P. 74–79.

135. Zhang, J. Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by a new hydrothermal method/ Zhang J., Gao L.// *Materials Chemistry and Physics*. - 2004. - Vol. 87. - № 1. - P. 10–13.

136. Viet, P.V. The High Photocatalytic Activity of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method/ Viet P.V., Thi C.M., Hieu L.V.// *Journal of Nanomaterials*. - 2016. - Vol. 2016. - P. 1–8.

137. Lu, P. Controllable Low-Temperature Hydrothermal Synthesis and Gas-Sensing Investigation of Crystalline SnO<sub>2</sub> Nanoparticles / Lu, P., Hu, X., Huang, H., Hu, N., Zhang, J., Shen, X. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. - 2016. - Vol. 25. - № 4. - P. 1342–1346.

138. Kim, W.J. Metallic Sn spheres and SnO<sub>2</sub>@C core-shells by anaerobic and aerobic catalytic ethanol and CO oxidation reactions over SnO<sub>2</sub> nanoparticles/ Kim W.J., Lee S.W., Sohn Y.// *Scientific Reports*. - 2015. - Vol. 5. - № 1.

139. López-Quintela, M. Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control/ López-Quintela M.// *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. - 2003. - Vol. 8. - № 2. - P. 137–144.

140. Li, Y. Highly Sensitive Ethanol Sensor Based on Au-Decorated SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized Through Precipitation and Microwave Irradiation / Li,

Y., Zhao, F.-X., Lian, X.-X., Zou, Y.-L., Wang, Q., Zhou, Q.-J. // *Journal of Electronic Materials*. - 2016. - № 6 (45). - C. 3149–3156.

141. Ullah, H. Sonochemical-driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties / Ullah, H., Khan, I., Yamani, Z.H., Qurashi, A. // *Ultrasonics Sonochemistry*. - 2017. - Vol. 34. - P. 484–490.

142. Tammina, S.K. Tyrosine mediated synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic activity towards Violet 4 BSN dye/ Tammina S.K., Mandal B.K.// *Journal of Molecular Liquids*. - 2016. - Vol. 221. - P. 415–421.

143. Sinha, A.K. Large-Scale Solid-State Synthesis of Sn–SnO<sub>2</sub> Nanoparticles from Layered SnO by Sunlight: a Material for Dye Degradation in Water by Photocatalytic Reaction / Sinha, A.K., Pradhan, M., Sarkar, S., Pal, T. // *Environmental Science & Technology*. - 2013. - Vol. 47. - № 5. - P. 2339–2345.

144. Srivastava, N. Biosynthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Bacterium *Erwinia herbicola* and Their Photocatalytic Activity for Degradation of Dyes/ Srivastava N., Mukhopadhyay M.// *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2014. - Vol. 53. - № 36. - P. 13971–13979.

145. Swihart, M.T. Vapor-phase synthesis of nanoparticles/ Swihart M.T.// *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. - 2003. - Vol. 8. - № 1. - P. 127–133.

146. Aragón, F.H. Fe doping effect on the structural, magnetic and surface properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a polymer precursor method / Aragón, F. H., Coaquira, J. A. H., Gonzalez, I., Nagamine, L. C. C. M., Macedo, W. A. A., Morais, P. C. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2016. - Vol. 49. - № 15. - P. 155002.

147. Langford, J.I. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size / J.I. Langford A.J.C. Wilson // *J. Appl. Crystallogr.* – 1978. – V. 11. – P. 102–113.

148. Ma, H.-C. Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst / Ma, H.-C., Xue, X.-Z., Liao, J.-H., Liu, C.-P., Xing, W. // *Applied Surface Science*. - 2006. - Vol. 252. - № 24. - P. 8593–8597.
149. Leontyev, I.N. Catalytic Activity of Carbon-Supported Pt Nanoelectrocatalysts. Why Reducing the Size of Pt Nanoparticles is Not Always Beneficial / Leontyev, I. N., Belenov, S. V., Guterman, V. E., Haghi-Ashtiani, P., Shaganov, A. P., Dkhil, B. // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2011. - Vol. 115. - № 13. - P. 5429–5434.
150. Fabbri, E. Pt nanoparticles supported on Sb-doped SnO<sub>2</sub> porous structures: developments and issues / Fabbri, E., Rabis, A., Kötz, R., Schmidt, T. J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2014. - Vol. 16. - № 27. - P. 13672–13681.
151. Wang, J. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst / Wang, J., Yin, G., Shao, Y., Zhang, S., Wang, Z., Gao, Y. // *Journal of Power Sources*. - 2007. - Vol. 171. - № 2. - P. 331–339.
152. Ju, H. The role of nanosized SnO<sub>2</sub> in Pt-based electrocatalysts for hydrogen production in methanol assisted water electrolysis / Ju H., Giddey S., Badwal S.P.S. // *Electrochimica Acta*. - 2017. - T. 229. - C. 39–47.
153. Alekseenko, A.A. Application of CO atmosphere in the liquid phase synthesis as a universal way to control the microstructure and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / Alekseenko, A. A., Ashihina, E. A., Shpanko, S. P., Volochaev, V. A., Safronenko, O. I., Guterman, V. E. // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2018. - Vol. 226. - P. 608–615.
154. Hasché, F. Activity, Stability, and Degradation Mechanisms of Dealloyed PtCu<sub>3</sub> and PtCo<sub>3</sub> Nanoparticle Fuel Cell Catalysts / Hasché F., Oezaslan M., Strasser P. // *ChemCatChem*. - 2011.
155. Park, Y.-C. Deleterious effects of interim cyclic voltammetry on Pt/carbon black catalyst degradation during start-up/shutdown cycling evaluation /

Park Y-C, Kakinuma K, Uchida M, Uchida H, Watanabe M. // *Electrochimica Acta*. - 2014. - Vol. 123. - P. 84–92.

156. Chung, D.Y. Methanol Electro-Oxidation on the Pt Surface: Revisiting the Cyclic Voltammetry Interpretation / Chung D.Y., Lee K.-J., Sung Y.-E. // *The Journal of Physical Chemistry C*. - 2016. - Vol. 120. - № 17. - P. 9028–9035.

157. Lu, S. Promoting the methanol oxidation catalytic activity by introducing surface nickel on platinum nanoparticles/ Lu S, Li H, Sun J, Zhuang Z. // *Nano Research*. - 2018. - Vol. 11. - № 4. - P. 2058–2068.



## Благодарности

Автор выражает благодарность старшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Волочаеву В.А. за предоставленные образцы диоксида олова; доценту химического факультета Баян Е.М. за предоставленный образец  $TiO_2$ ; доценту НИИ МИСиС Табачковой Н.Ю. за проведение исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии; старшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ младшему научному сотруднику химического факультета ЮФУ Никулину А.Ю. за регистрацию дифрактограмм; научному сотруднику НИИ Физики ЮФУ Новиковскому Н.М. за проведение рентгенофлуоресцентного анализа.