

*На правах рукописи*



Алексеевко Анастасия Анатольевна

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА И МИКРОСТРУКТУРЫ  
Pt/C И Pt-Cu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ  
С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЛАТИНЫ**

**02.00.05 – электрохимия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Ростов-на-Дону – 2017**

Работа выполнена на кафедре электрохимии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Гутерман Владимир Ефимович**

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
**Иванищев Александр Викторович,**  
старший научный сотрудник,  
Автономная некоммерческая образовательная  
организация высшего профессионального  
образования «Сколковский институт науки и  
технологий», Центр Сколтеха по  
электрохимическому хранению энергии

кандидат технических наук  
**Куриганова Александра Борисовна,**  
доцент кафедры «Химические технологии»  
технологического факультета Южно-Российского  
государственного политехнического университета  
(НПИ) имени М.И. Платова

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный университет»,  
г. Воронеж

Защита состоится «21» декабря 2017 на заседании диссертационного совета  
Д 212.101.10 созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО  
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,  
ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «    » октября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время все большую значимость приобретают низкотемпературные водородо-воздушные и метанольные топливные элементы (ТЭ), демонстрирующие высокие мощностные характеристики в сочетании с быстрым запуском и низкими рабочими температурами устройств. Реализация в ТЭ реакций электровосстановления кислорода (РВК), окисления водорода и метанола с высокой скоростью обуславливает необходимость использования Pt-содержащего катализатора. Одной из актуальных задач современной электрохимической энергетики является получение Pt-содержащих электрокатализаторов, сочетающих высокую активность и долговечность. Совершенствование и разработка технологичных методов синтеза – одно из перспективных направлений в данной области. Снижение стоимости катализаторов может быть достигнуто как за счет оптимизации их состава, так и в результате повышения активности, стабильности, выбора правильной технологии производства. В большинстве случаев компании-производители ТЭ используют дорогостоящие импортные электрокатализаторы (Johnson Matthey, E-TEC Co Ltd, Tanaka Kikinoku Kogyo К.К. и др.). По мере развития производства ТЭ в России потребность в количестве и качестве производимых электрокатализаторов будет расти. Все это обуславливает актуальность темы настоящего исследования.

Актуальность темы диссертационной работы в научном плане подтверждена также поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (гранты: № 14-29-04041-ОФИ\_М, «Эврика» № 16-38-80061), Российского научного фонда (грант №16-19-10115), Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «У.М.Н.И.К» (договор №9726ГУ/2015), Фонда «Иннопрактика» (грант № 006-Э-05-2017), Минобрнауки (соглашение № 13.3005.2017/ПЧ), Южного федерального университета (грант № 213.01-07.2014/ПЧВГ).

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

Созданию электрокатализаторов для НТЭ посвящено большое количество работ. Однако проблема разработки способов синтеза, позволяющих управлять структурой и электрохимическими характеристиками получаемых Pt/C и PtCu/C катализаторов окончательно не решена.

Достаточно полно и широко исследованы кинетика и механизм реакций электровосстановления кислорода и окисления метанола. Тем не менее, получение новых электрокатализаторов, характеризующихся более высокой активностью и позволяющих увеличить скорость протекающих в топливных

элементах процессов, является актуальной проблемой электрохимической энергетики.

**Целью** работы являлась оптимизация известных и разработка новых способов жидкофазного синтеза Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов, характеризующихся низким содержанием платины, высокой площадью электрохимически активной поверхности (ЭХАП), стабильностью и активностью в токообразующих реакциях, перспективных для дальнейшего использования в ТЭ. Для этого было необходимо изучить взаимосвязь между составом, иерархически организованной микро- и наноструктурой и электрохимическим поведением Pt/C и PtCu/C электрокатализаторов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучить роль природы восстановителя и газовой атмосферы в ходе синтеза Pt/C катализаторов в жидкой фазе, изучить возможности применения CO в качестве регулятора процесса нуклеации/роста наночастиц (НЧ) платины;

- получить и исследовать PtCu/C электрокатализаторы, содержащие НЧ с обогащенной платиной поверхностью, применив комбинированный способ синтеза, сочетающий гальваническое замещение меди на платину и химическое восстановление Pt (IV);

- получить электрокатализаторы, содержащие «градиентные» платиномедные НЧ, в которых концентрация Pt растет в направлении от ядра к поверхности, и исследовать их электрохимическое поведение;

- установить взаимосвязь между составом, структурой и электрохимическими характеристиками нанесенных платиновых и платиномедных катализаторов, полученных разными способами синтеза, а также сравнить значения ЭХАП, активности и коррозионно-морфологической стабильности с коммерческими аналогами.

### **Научная новизна работы**

Установлено позитивное влияние атмосферы CO в ходе жидкофазного синтеза Pt/C электрокатализаторов, заключающееся в торможении роста НЧ платины, позволяющее управлять их размером и приводящее к получению материалов с высокими ЭХАП и масс-активностью.

Предложен простой, универсальный и доступный способ управления структурой Pt/C катализаторов в процессе их жидкофазного синтеза в разных средах.

Разработан комбинированный метод синтеза PtCu/C катализаторов, содержащих биметаллические НЧ со структурой Cu-ядро – Pt-оболочка с пониженным содержанием Pt, совмещающий гальваническое замещение меди на платину и химическое восстановление Pt(IV) до Pt(0). Полученные этим

способом электрокатализаторы демонстрируют более высокие значения ЭХАП и активности по сравнению с аналогами.

Разработан способ получения и представлены результаты исследования структуры и электрохимического поведения PtCu/C электрокатализаторов, содержащих «градиентные» биметаллические НЧ, характеризующиеся увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ.

Получены Pt-содержащие электрокатализаторы с более высокой активностью в реакциях электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола (РОМ), а также большей коррозионно-морфологической стабильностью по сравнению с коммерческими Pt/C аналогами.

**Теоретическая значимость результатов работы.** Определено влияние состава газовой атмосферы в ходе синтеза на микроструктуру получаемых Pt/C электрокатализаторов. Предложены способы синтеза, позволяющие управлять многоуровневой организацией Pt/C и PtCu/C катализаторов, определяющей их электрохимические характеристики.

**Практическая значимость результатов работы.** Предложенный способ оптимизации синтеза Pt/C катализаторов с использованием атмосферы CO позволяет получать материалы с высокими значениями ЭХАП и масс-активности в РВК, управлять размером и сужать размерное распределение НЧ платины в катализаторе. Комбинированный подход к синтезу PtCu/C катализаторов на основе НЧ со структурой «оболочка-ядро» и «градиентной» структурой позволяет получать материалы, характеризующиеся пониженным содержанием Pt, повышенной активностью в РВК и РОМ, а также высокой коррозионно-морфологической стабильностью. Предложенные методы синтеза Pt/C и PtCu/C материалов представляются перспективными для получения электрокатализаторов для ТЭ с высокими функциональными характеристиками.

#### **Методология и методы исследования.**

Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов анализа и измерительных приборов: рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод.

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

1. Состав атмосферы в ходе жидкофазного синтеза, в первую очередь, проведение синтеза в атмосфере CO, оказывает существенное влияние на структурно-морфологические и, как следствие, электрохимические характеристики Pt/C катализаторов.

2. Комбинированный способ синтеза PtCu/C электрокатализаторов, сочетающий процессы гальванического замещения и химического восстановления с последующей термообработкой при 250°C, позволяет увеличить их функциональные электрохимические характеристики.

3. Последовательное (в несколько стадий) формирование оболочки с повышенным содержанием платины в биметаллических платиномедных НЧ позволяет повысить стабильность катализатора и уменьшить селективное растворение легирующего компонента в ходе длительного электрохимического стресс-тестирования.

4. Управление архитектурой биметаллических НЧ в PtCu/C электрокатализаторах позволяет повысить их активность в РВК и РОМ, а также коррозионно-морфологическую стабильность.

**Личный вклад соискателя** в работу заключается в оптимизации существующих и разработке новых подходов к синтезу электрокатализаторов с низким содержанием Pt, изучении их структурных характеристик и электрохимического поведения. В частности, получен ряд Pt/C и PtCu/C катализаторов, изучены их состав, структура, архитектура НЧ, определены кинетические параметры реакции электровосстановления кислорода, показатели активности и коррозионно-морфологической стабильности. Автором сформулированы задачи работы и выбраны методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных.

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

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

Материалы диссертации доложены на Международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2014, 2015, 2016, 2017); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах – ФАГРАН-2015» (Воронеж, 2015); Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Ростов-на-Дону, 2015); Международной конференции молодых ученых стран БРИКС «Сотрудничество стран БРИКС для устойчивого развития» (Ростов-на-Дону, 2015); International Conference on «Physics and Mechanics of New Materials and their Applications» (PHENMA 2015) (Азов, 2015); Региональной научно-практической конференции «Миссия молодежи в науке» (Ростов-на-Дону, 2014);

Всероссийской VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (М., 2016); Международной конференции молодых ученых «Ломоносов 2016» (М., 2016); 67th Annual ISE Meeting Electrochemistry: from Sense to Sustainability (The Hague, Netherlands 2016); 13м Совецании «Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела» (Черноголовка, 2016); Международной конференция молодых ученых «Ломоносов-2017» (СПб, 2017); 6<sup>th</sup> Regional symposium on Electrochemistry of South-East Europe (Balatonkenese, Hungary 2017).

### **Публикации**

Основное содержание работы изложено в 15 работах, из них 10 в изданиях, рекомендованных ВАК. Основные положения диссертации были представлены на 15 международных и всероссийских конференциях.

### **Структура и объем работы**

Диссертация изложена на 137 страницах, состоит из введения, 5 глав, выводов, содержит 44 рисунка, 17 таблиц и список литературы (139 наименований).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении представлена актуальность и важность проведенных исследований, сформулированы цель работы и задачи, выполнение которых необходимо для ее достижения, показаны новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и об апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

**В первой главе** обоснована актуальность проблемы получения Pt-содержащих катализаторов для водородо-воздушных и метанольных ТЭ, характеризующихся сочетанием высоких активности в электрохимических реакциях и стабильности, а также имеющих умеренную стоимость. Проведен обзор описанных в литературе подходов к синтезу Pt/C и PtM/C материалов с заданными характеристиками. Отмечено, что условия проведения синтеза (природа восстановителя, температурный режим, растворитель, использование веществ-стабилизаторов) оказывают существенное влияние на структурно-морфологические и функциональные характеристики электрокатализаторов.

Рассмотрено влияние состава, архитектуры, размера и формы биметаллических НЧ на важнейшие характеристики катализаторов: активность в РВК и РОМ, стабильность. Отмечена актуальность проблемы поиска электрокатализаторов, сочетающих высокие активность и стабильность.

**Во второй главе** приводится обоснование объектов и методов исследования. Описаны методики синтеза Pt/C электрокатализаторов с различными восстановителями и особенностями условий проведения реакций,

в том числе – при использовании атмосферы воздуха, Ar, CO. Описан подход к синтезу PtCu/C электрокатализаторов, заключающийся в комбинировании гальванического замещения и химического восстановления, а также способ получения материалов, содержащих НЧ с предполагаемой «градиентной» структурой. Подробно описаны методы исследования структурно-морфологических характеристик, а именно метод гравиметрического анализа, рентгенофлуоресцентный метод, рентгенографическое исследование и метод расчета среднего размера кристаллитов по уравнению Шеррера, метод просвечивающей электронной микроскопии.

Особое внимание уделено электрохимическим методам исследования полученных Pt/C и PtCu/C материалов. Подробно описана методика приготовления каталитических «чернил» и подготовка электродов для электрохимических измерений. В качестве основных методов изучения функциональных характеристик материалов представлены: определение ЭХАП по адсорбции/десорбции водорода и окислению CO методом циклической вольтамперометрии (ЦВА); определение активности в РВК потенциодинамическим методом; определение активности в РОМ методом ЦВА; определение стабильности (степени деградации) катализаторов методом ЦВА (стресс-тест). В качестве образцов сравнения использовали коммерческие аналоги Pt/C электрокатализаторов с 20% масс. Pt.

**В третьей главе** приведены результаты исследования Pt/C катализаторов с содержанием Pt около 20%, полученных с использованием различных восстанавливающих агентов: формальдегида (Ф), боргидрида натрия (БГ), этиленгликоля (ЭГ), муравьиной кислоты (МК). Показано, что в ходе синтеза с восстановителями Ф и ЭГ возможно получить Pt/C материалы с ЭХАП (140-156 м<sup>2</sup>/г(Pt)), повышенной в сравнении с коммерческим аналогом.

Выдвинута и подтверждена гипотеза о влиянии состава атмосферы, в которой проводится жидкофазный синтез Pt/C катализаторов, на микроструктуру формирующихся НЧ, а именно – о влиянии адсорбции содержащихся в растворе молекул газов на процессы нуклеации, роста и коалесценции НЧ. Особый интерес представляло изучение влияния CO, являющегося сильным адсорбентом по отношению к Pt. В ходе исследования методом химического восстановления формальдегидом были получены Pt/C образцы: в атмосфере CO (образец Ф<sub>CO</sub>), воздуха (Ф) и аргона (Ф<sub>Ar</sub>). Установлено, что молекулы растворенного в реакционной смеси CO действуют как стабилизирующий агент, предотвращая агрегацию НЧ Pt (табл. 1).

Исследование микроструктуры поверхности полученных образцов Pt/C методом ПЭМ подтвердило малый размер НЧ Pt в материале Ф<sub>CO</sub>. Для этого



образца важно отметить как узкое размерное распределение, так и равномерное распределением НЧ Pt на поверхности углеродного носителя.

Таблица 1 – Некоторые характеристики Pt/C материалов, полученных при восстановлении формальдегидом в различных атмосферах, в сравнении с коммерческими аналогами

Образцы	$\omega$ (Pt), % масс.	$D_{(111)}$ , нм (РФА)	$D_{ср}$ , нм (ПЭМ)	ЭХАП, $m^2/\Gamma(Pt)$	Степень деградации <sup>1</sup> , %
Ф	18.1±0.9	2.2±0.1	2.1±0.1	97±10	17
Ф <sub>СО</sub>	13.0±0.7	1.5±0.2	1.5±0.1	139±14	32
Ф <sub>Ag</sub>	20.0±1.0	2.0±0.2	1.9±0.1	94±9	30
HiSPEC 3000	20.0±1.0	2.2±0.1	2.0±0.1	100±10	39
Е-ТЕК	20.0±1.0	2.3±0.1	2.2±0.1	84±8	35

<sup>1</sup> Степень деградации =  $((\text{ЭХАП}_0 - \text{ЭХАП}_{5000}) / \text{ЭХАП}_0)$ .

Перед изучением электрохимического поведения материалов проводилась стандартизация поверхности электродов. Стационарные значения токов для всех полученных катализаторов устанавливаются уже после нескольких циклов развертки потенциала, фактически, столь же быстро, как и в случае коммерческих Pt/C материалов. Это подтверждает отсутствие в полученных катализаторах примесей (чистоту конечного продукта) и говорит об относительной стабильности их микроструктуры.

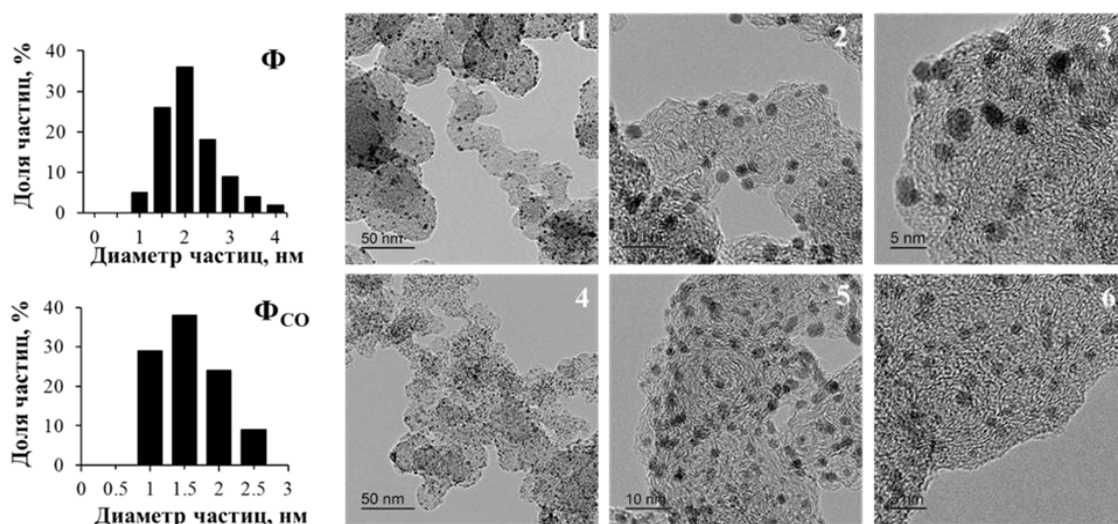


Рисунок 1 – Гистограммы распределения наночастиц по размеру: Ф, Ф<sub>СО</sub>; Фотографии микроструктуры образцов (метод ПЭМ): Ф (1-3), Ф<sub>СО</sub> (4-6)

Величины ЭХАП стандартизированных Pt/C катализаторов, рассчитанные по количеству электричества, затраченному на адсорбцию/десорбцию  $H_{ads}$ , коррелируют с размером НЧ (табл. 1): для катализаторов Ф, Ф<sub>Ag</sub> и HiSPEC 3000 – 94-100  $m^2/\Gamma(Pt)$ , для Ф<sub>СО</sub> – около 140  $m^2/\Gamma$

(Pt), и для E-ТЕК – около  $85 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$  (рис. 2а). Все исследованные материалы характеризуются близкой активностью в РВК. Образец  $\Phi_{\text{CO}}$  на протяжении всего стресс-теста демонстрирует наиболее высокие значения ЭХАП в сравнении с другими катализаторами (рис. 2б).

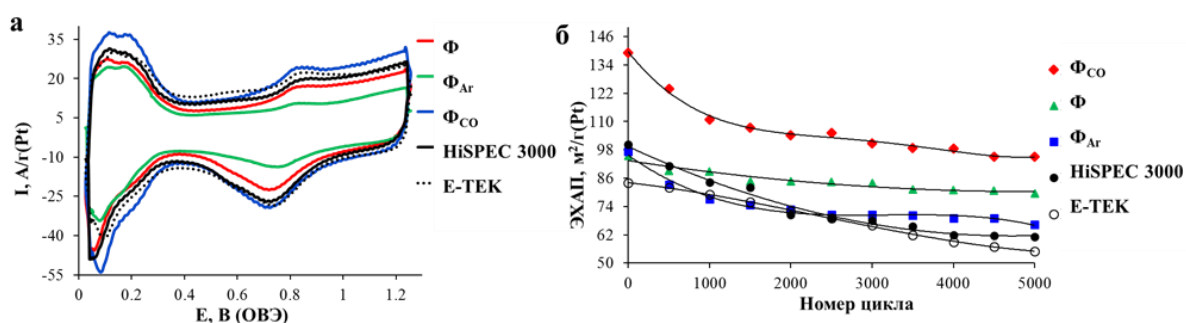


Рисунок 2 – ЦВА стандартизированных платиноуглеродных электрокатализаторов,  $20 \text{ мВ/с}$ ,  $0.1 \text{ М HClO}_4$ , Ar (а). Изменение значений ЭХАП образцов в процессе стресс-теста (5000 циклов) (б)

На следующем этапе работы была проведена проверка возможности применения CO в качестве регулятора процесса нуклеации/роста НЧ Pt при проведении жидкофазного синтеза Pt/C различными способами (рис. 3). Наиболее сильное влияние молекул CO на размер НЧ Pt, формируемых в процессе синтеза, наблюдается в случае использования в качестве восстановителя МК (ЭХАП возрастает от  $72$  до  $140 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) (рис. 3).

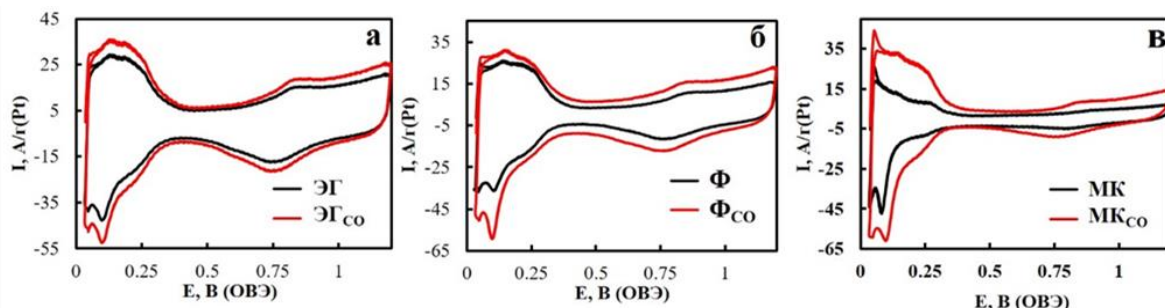


Рисунок 3 – ЦВА Pt/C образцов, полученных с использованием различных восстановителей: этиленгликоль (а), формальдегид (б), муравьиная кислота (в). Образцы, полученные в воздушной атмосфере - черная линия, в атмосфере CO – красная линия.  $20 \text{ мВ/с}$ ,  $0.1 \text{ М HClO}_4$ , Ar

В рамках синтеза с восстановителем МК была проведена проверка возможности управления размером НЧ посредством введения CO в реакционную смесь на разных этапах жидкофазного синтеза. Установлено, что пропускание CO, действительно, «замораживает» процессы роста зародышей Pt. Помимо очевидного подтверждения возможности управления размером НЧ и, как следствие, величиной ЭХАП, полученные результаты (рис. 4) дают ценную информацию о кинетике формирования ядер Pt: нуклеация НЧ происходит в течение первых 4-5 минут синтеза, а последующий интенсивный

рост практически заканчивается уже через 10 минут после начала синтеза. Об этом свидетельствует резкое изменение значений  $D_{(111)}$  и ЭХАП в диапазоне времен 5-10 мин после введения «затормаживающего агента» (рис. 4).

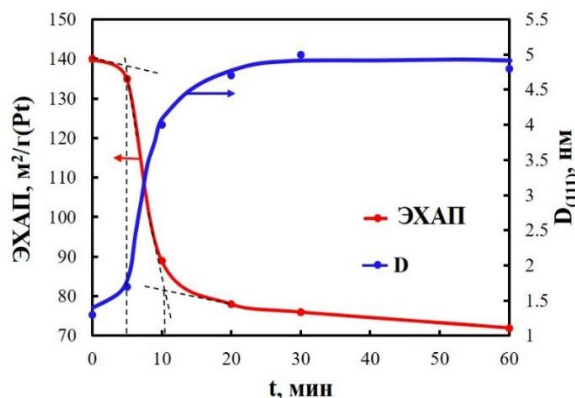


Рисунок 4 – Зависимость среднего размера кристаллитов Pt и ЭХАП Pt/C катализаторов от времени, прошедшего с начала синтеза до момента начала пропускания CO. Восстановитель – муравьиная кислота

Таким образом, наличие в растворе молекул CO в ходе синтеза, оказывает решающее влияние на структурно-морфологические характеристики получаемых Pt/C катализаторов. Полученные в атмосфере CO Pt/C материалы обладают высокой ЭХАП и, как следствие, высокой масс-активностью в РВК. По окончании синтеза молекулы CO легко удаляются с поверхности НЧ Pt и углеродного носителя при применении стандартных способов промывки и сушки.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования ряда PtCu/C катализаторов, полученных комбинированным методом синтеза. Данный подход заключается сочетании гальванического замещения, обеспечивающего формирование равномерного, близкого к моноатомному, слоя Pt на поверхности Cu-ядер, и последующего химического «доосаждения» Pt, приводящего к формированию оболочки оптимальной толщины. Выбор меди в качестве легирующего компонента для получения таких НЧ с особой архитектурой обусловлен возможностью получения модельных биметаллических систем, пригодных для поиска и оптимизации методов синтеза, а также для исследования тонкой структуры НЧ.

Полученные комбинированным способом синтеза PtCu/C катализаторы характеризуются низким содержанием Pt (состав от PtCu<sub>1.2</sub> до PtCu<sub>2.5</sub>) (табл. 2). При этом для одного из образцов, который характеризовался наиболее высокой ЭХАП, с целью оптимизации структуры (уменьшения степени дефектности) Pt-оболочки была проведена термическая постобработка при 250 (образец A<sub>250</sub>) и 350°C (образец A<sub>350</sub>). Величины ЭХАП исследуемых катализаторов составили от 80 до 100 м²/г(Pt) для катализаторов группы А и эти значения близки к характеристикам коммерческого аналога и существенно выше, чем у образцов

сравнения группы В (полученных стандартным боргидридным методом в две стадии) (табл. 2).

Таблица 2 – Структурные и электрохимические характеристики полученных PtCu/C материалов и коммерческого Pt/C катализатора

Образец	$\omega$ (Pt+Cu), % масс.	Состав металлической компоненты	$D_{(111)}$ , нм (РФА)	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	Степень деградации, %
А	28.2±1.4	PtCu <sub>1,2</sub>	2.7±0.2	100±10	34
A <sub>250</sub>			3.8±0.3	89±9	19
A <sub>350</sub>			4.5±0.4	80±8	33
В	26.0±1.3	PtCu <sub>1,2</sub>	2.3±0.2	63±6	15
B <sub>250</sub>			4.0±0.4	57±6	25
B <sub>350</sub>			11.5±0.5	31±3	30
HiSPEC 3000	20.0±1.0	Pt	2.2±0.2	95±9	34

Сравнение образцов, прошедших термическую обработку, показывает, что при повышении температуры происходит снижение значения ЭХАП, по-видимому, связанное с увеличением размера НЧ (рис. 5а). Тем не менее, даже после термообработки, значения ЭХАП образцов серии А значительно превышают ЭХАП образцов группы В и немного уступают таковым для HiSPEC 3000 (табл. 2). По результатам проведенного стресс-теста наиболее стабильными материалами являются образец А, и термообработанный - А<sub>250</sub> (рис. 5б).

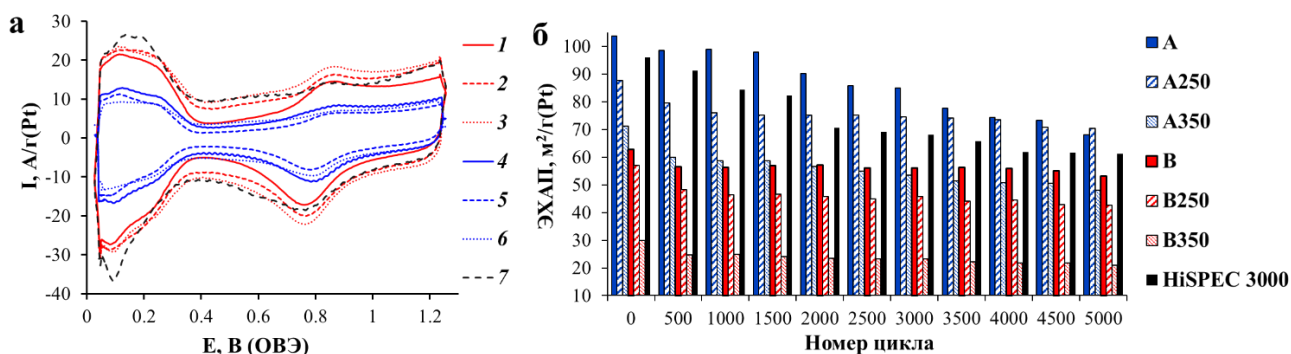


Рисунок 5 –ЦВА: 1 – А, 2 – А<sub>250</sub>, 3 – А<sub>350</sub>, 4 – В, 5 – В<sub>250</sub>, 6 – В<sub>350</sub>, 7 – HiSPEC3000. 20 мВ/с, 0.1М, HClO<sub>4</sub>, Ag (а). Изменение ЭХАП образцов в ходе стресс-теста (б)

Исследование масс-активности в РВК показало, что катализаторы группы А характеризуются более высокими значениями токов, чем коммерческий Pt/C катализатор и образцы группы В (рис. 6а, табл. 3). При рассмотрении зависимости в координатах Коутетского-Левича (рис. 6б) наибольший наклон и наименьшее значение отсекаемого участка на оси  $1/I_{уд}$ , а, следовательно, наибольшее значение активности демонстрирует образец А<sub>250</sub> (табл. 3).

При изучении активности катализаторов в РОМ наибольшие значения максимального тока электроокисления метанола для образцов в состоянии «как получено» наблюдаются у А (657 А/г(Pt)) и В (529 А/г(Pt)). Они значительно превышают таковое для коммерческого Pt/C (275 А/г(Pt)) (рис. 6в, табл. 3).

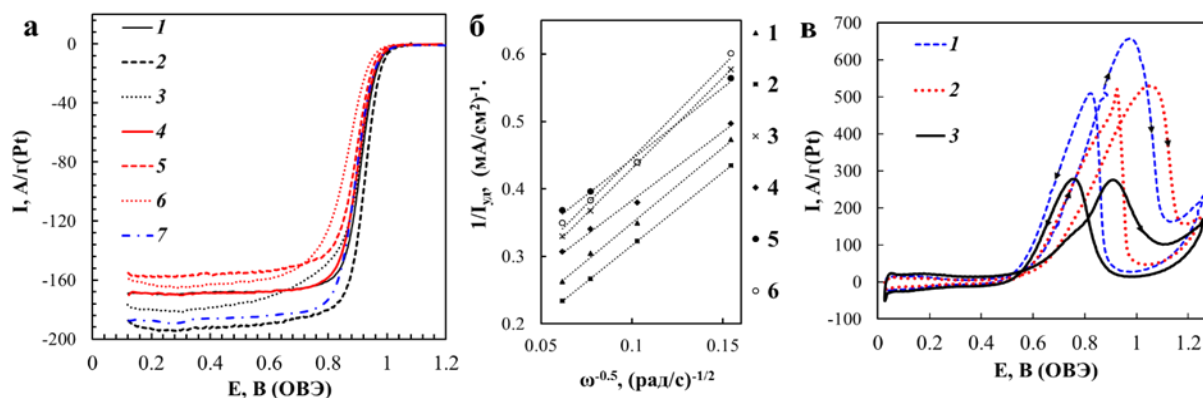


Рисунок 6 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК при 1600 об/мин (а). Зависимости  $1/I_{уд}$  от  $1/\omega^{0.5}$  (координаты Коутетского – Левича),  $E = 0.9$  В. Катализаторы: 1 – А, 2 – А<sub>250</sub>, 3 – А<sub>350</sub>, 4 – В, 5 – В<sub>250</sub>, 6 – В<sub>350</sub>, 7 – HiSPEC 3000. 20 мВ/с, 0.1М НСlO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> (б). ЦВА, характеризующие реакцию электроокисления метанола. Катализаторы: 1 – А, 2 – В, 3 – HiSPEC 3000. 20 мВ/с, 0.1М НСlO<sub>4</sub> + 0.5М СН<sub>3</sub>ОН, Ar (в)

Таблица 3 – Значения параметров, характеризующих поведение PtCu<sub>1.2</sub>/С и Pt/С материалов в РВК и РОМ

Образец	E <sub>1/2</sub> , В (ОВЭ)	I <sub>к</sub> (при E = 0.9 В) (РВК)		n <sub>ε</sub> (РВК)	i <sub>n</sub> <sup>1</sup> (РОМ)		Q <sub>М</sub> , Кл/г(Pt) <sup>2</sup>
		I <sub>масс</sub> , А/г(Pt)	I <sub>уд</sub> , А/м <sup>2</sup>		I <sub>масс</sub> , А/г(Pt)	I <sub>уд</sub> , мА/см <sup>2</sup>	
А	0.92	243	2.8	4.0	657	0.66	7064
А <sub>250</sub>	0.93	352	4.1	4.2	700	0.79	6950
А <sub>350</sub>	0.91	208	2.6	3.6*	730	0.91	7665
В	0.90	162	2.7	4.4	529	0.84	5627
В <sub>250</sub>	0.89	118	2.2	4.3	254	0.45	2697
В <sub>350</sub>	0.87	45	1.2	-	243	0.78	2714
HiSPEC 3000	0.89	122	1.2	3.7*	275	0.34	2025

<sup>1</sup>i<sub>n</sub> – значение максимального тока при прямом ходе развертки потенциала;

<sup>2</sup>Q<sub>М</sub> – количество электричества, соответствующее максимуму тока на прямом ходе ЦВА.

\*Значение количества электронов определено при потенциале 0.85 В.

Повышенная активность PtCu/С катализаторов в РОМ может быть обусловлена как электронными эффектами влияния Си-ядра на свойства Pt-оболочки НЧ, так и присутствием небольшого количества атомов Си в

поверхностных слоях НЧ. Определенную роль могут играть также различия в размере и форме НЧ в различных образцах катализаторов.

В ряду исследованных термообработанных материалов позитивное влияние на активность в РОМ проявляется для катализаторов группы А. Так наивысшей активностью 700 и 730 А/г(Рt) характеризуются образцы А<sub>250</sub> и А<sub>350</sub>.

В ходе данной части исследования определено, что подбор оптимальной температуры и продолжительности термообработки PtCu<sub>1,2</sub>/С катализаторов может приводить к одновременному увеличению их каталитической активности в РВК, РОМ и стабильности в ходе стресс-теста.

**В пятой главе** предпринята попытка получения и исследования PtCu/С электрокатализаторов, содержащих биметаллические НЧ с градиентным распределением компонентов. Такая архитектура НЧ, определяемая методикой их формирования посредством последовательного наращивания слоев с повышающейся концентрацией Рt, может способствовать устранению внутренних дефектов, обусловленных, в числе прочего, различием структурных характеристик кристаллических решеток d-металла и Рt. Для получения НЧ с «градиентной» архитектурой восстановление прекурсоров меди и платины в ходе синтеза PtCu/С проводили в четыре последовательных стадии, увеличивая на каждом шаге концентрацию Рt (IV) в маточном растворе прекурсоров. В результате содержание Рt в образце закономерно росло на каждой стадии синтеза: Cu (AG1) → Pt<sub>0,2</sub>Cu (AG2) → Pt<sub>0,5</sub>Cu (AG3) → Pt<sub>0,8</sub>Cu (AG4) при одновременном увеличении массовой доли металлов в катализаторах от 11 до 29% масс. и среднего размера кристаллитов примерно от 1.23 до 2.3 нм (табл. 4). Материал АА5 со структурой НЧ «твердый раствор» получен совместным восстановлением прекурсоров платины и меди.

Таблица 4 – Структурные характеристики Pt<sub>x</sub>Cu/С материалов

Образец	ω (Pt+Cu), % масс.	ω (Pt), % масс.	Состав металлической компоненты	D <sub>(111)</sub> , нм (РФА)
AG1	3.2±0.2	-	Cu	-
AG2	11.6±0.6	4.6±0.2	Pt <sub>0,2</sub> Cu	1.2±0.1
AG3	22.9±1.1	13.3±0.7	Pt <sub>0,5</sub> Cu	2.2±0.2
AG4	28.8±1.4	20.1±1.0	Pt <sub>0,8</sub> Cu	2.3±0.2
AA5	27.7±1.4	21.0±1.0	Pt <sub>1,0</sub> Cu	3.1±0.3

Микрофотографии ПЭМ демонстрируют наличие в материале AG4 небольшой доли НЧ со структурой «оболочка-ядро» (рис. 7). Необходимо отметить, что сложно было ожидать идентификацию послойной архитектуры в случае формирования НЧ с градиентной структурой, в которых концентрация

Pt от ядра к поверхности частиц должна нарастать более равномерно, чем в НЧ со структурой «оболочка-ядро». Проведенное элементное картирование фрагментов поверхности материалов AG3 (рис. 8 а, б) и AG4 (рис. 8 в, г) указывает на то, что образующиеся при восстановлении Pt (IV) атомы локализуются преимущественно на поверхности медьсодержащих НЧ. Отметим, что в катализаторе AA5, карты распределения Pt и Cu по поверхности носителя также хорошо соответствуют друг другу (рис. 8 д, е). Это означает, что атомы обоих металлов входят в состав одних и тех же НЧ (рис. 8 д, е).

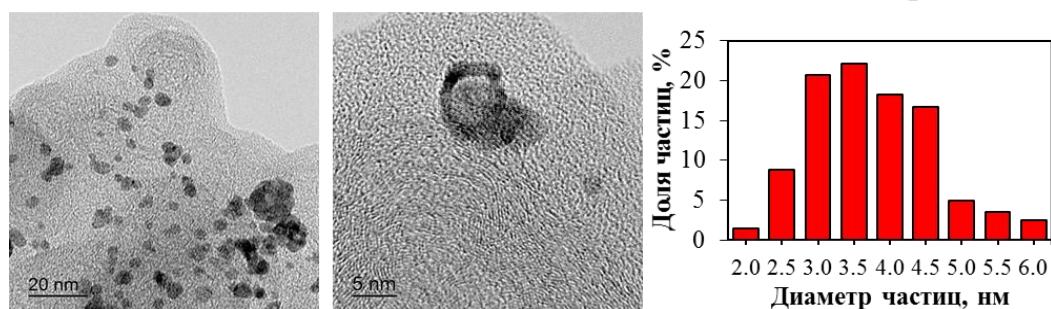


Рисунок 7 – Фотографии поверхности материала AG4 полученные методом ПЭМ и гистограмма распределения частиц по размеру

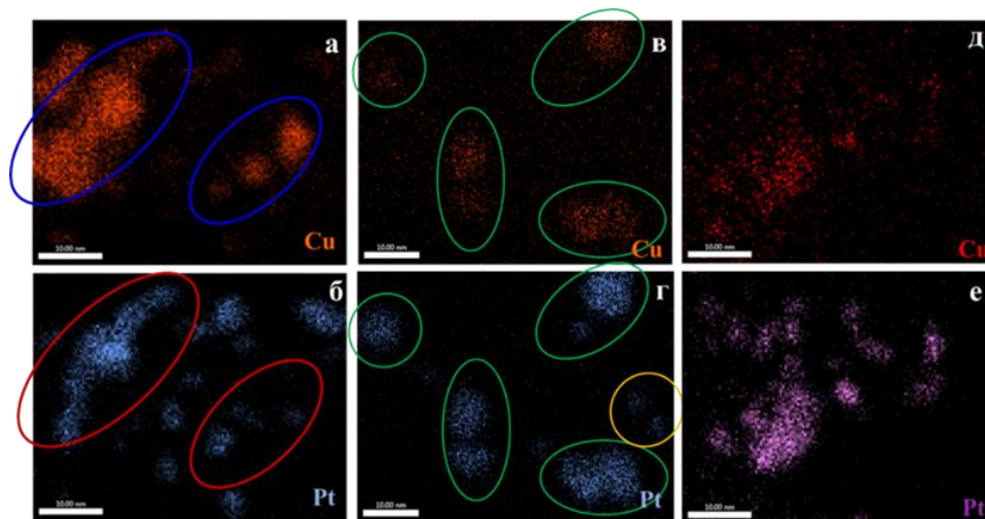


Рисунок 8 – Элементное картирование фрагментов поверхности PtCu/C образцов: AG3 (пред-градиент - Pt<sub>0.5</sub>Cu) (а-б), AG4 (градиент - Pt<sub>0.8</sub>Cu) (в-г) и AA5 (сплав - Pt<sub>1.0</sub>Cu) (д-е)

Анализ состава материалов AG3 – AG5 после завершения предобработки электродов подтвердил снижение содержания в них меди (табл. 5). При этом, несмотря на существенные различия первоначального состава материалов AG3 (Pt<sub>0.5</sub>Cu) и AA5 (Pt<sub>1.0</sub>Cu) в состоянии «как получено», соотношение Pt и Cu в этих катализаторах после стандартизации оказалось одинаковым: 2.1(Pt) : 1(Cu) (табл. 5). В то же время, количество меди, растворившееся из катализатора AG4 оказалось значительно меньше – Pt<sub>1.5</sub>Cu (табл. 5).

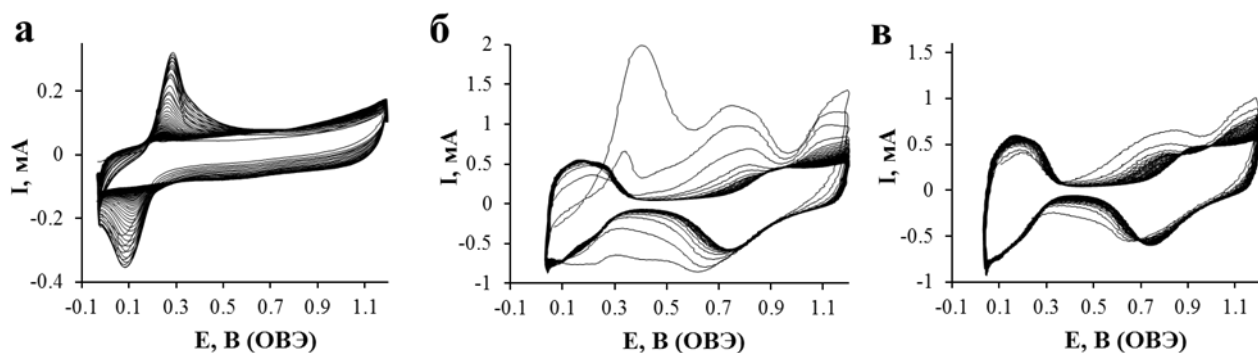


Рисунок 9 – ЦВА металлуглеродных катализаторов в процессе стандартизирующего циклирования: а – AG1 (Cu ядра); б – AG3; в – AG4. 200 мВ/с, 0.1М раствор  $\text{HClO}_4$ , Ar, 100 циклов

Таблица 5 – Изменение состава металлической компоненты и электрохимические характеристики исследуемых PtCu/C катализаторов

Образец	Состав металлической компоненты после ЭХ измерений		ЭХАП, $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$ (по $\text{H}_{\text{ads/des}}$ )	Стабильность, %	ЭХАП, $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$ (по $\text{CO}_{\text{des}}$ )
	После ЭХАП и РВК	После стресс-теста			
AG4	$\text{Pt}_{1.5}\text{Cu}$	$\text{Pt}_{1.7}\text{Cu}$	$104 \pm 10$	82	$86 \pm 9$
AA5	$\text{Pt}_{2.1}\text{Cu}$	$\text{Pt}_{2.5}\text{Cu}$	$75 \pm 8$	64	$68 \pm 7$
Е-ТЕК	Pt	Pt	$87 \pm 9$	73	$97 \pm 10$

Исследуемый PtCu/C материал на основе градиентных НЧ демонстрирует высокое значение ЭХАП, не уступающее характеристикам коммерческих Pt/C катализаторов (табл. 5). Аналогичное определение было проведено методом электрохимической десорбции СО (рис. 10б). Расчет значений ЭХАП, проведенный двумя методами, дал близкие (в пределах  $\pm 10\%$ ) значения для всех исследуемых катализаторов.

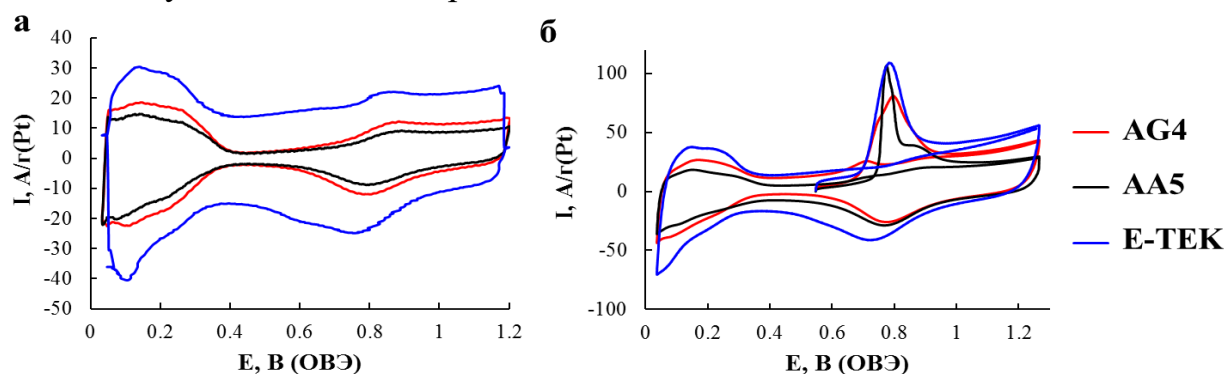


Рисунок 10 – ЦВА стандартизированных PtCu/C и Pt/C электрокатализаторов (а) и десорбции СО (б). 20 мВ/с, 0.1М  $\text{HClO}_4$ , Ar

Сравнение относительной стабильности катализаторов в ходе стресс-теста позволяет считать наиболее устойчивым образец AG4, демонстрирующий



высокие значения ЭХАП как до начала ( $92 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ), так и после завершения ( $76 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ) теста (табл.5, рис. 11а). На рисунке 11б представлены ЦВА образца AG4, измерявшиеся в ходе стресс-теста через каждые 500 циклов. Изменение вида ЦВА в данном случае происходит за счет незначительного снижения токов в водородной области. Отметим, что образцы AA5 и E-ТЕК характеризуются меньшей стабильностью по результатам стресс-теста (рис. 11а, табл. 5).

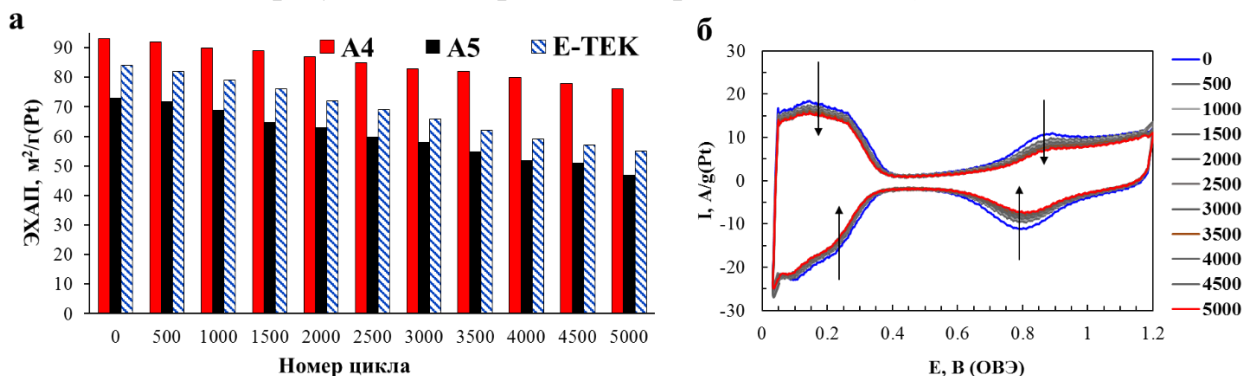


Рисунок 11 – Изменение ЭХАП в ходе стресс-теста (а). ЦВА, зарегистрированные в процессе многократного циклирования образца AG4.  $0.1 \text{ M HClO}_4$ , атмосфера Ar (б)

Важно, что после длительного циклирования (5000 циклов) в образце AG4 сохраняется значительное количество Cu (состав  $\text{Pt}_{1.7}\text{Cu}$ ), заметно превышающее таковое для катализатора AA5, содержащего НЧ твердого раствора ( $\text{Pt}_{2.5}\text{Cu}$ ), близкого по исходному составу (табл. 5). Это еще раз подтверждает тот факт, что Pt-оболочка, формирующаяся на градиентных НЧ, более эффективно защищает Cu от растворения, по сравнению с вторичной оболочкой Pt, формирующейся на НЧ платиномедного сплава (образец AA5) в процессе селективного растворения меди.

Все исследованные PtCu/C материалы характеризуются более высокими значениями потенциалов полувольты в РВК по сравнению с Pt/C катализаторами (табл. 6, рис. 12а). Кинетический ток ( $\text{A}/\text{г}(\text{Pt})$ ) РВК растет в ряду  $\text{E-ТЕК} < \text{AA5} < \text{AG4}$ . При сравнении удельных кинетических токов ( $\text{A}/\text{м}^2(\text{Pt})$ ), PtCu/C образцы также продемонстрировали более высокую активность по сравнению с коммерческими Pt/C материалами. По-видимому, высокая активность образца AG4 связана с преимущественной локализацией Pt в поверхностных слоях биметаллических НЧ (табл. 6). Активность полученных PtCu/C материалов была изучена также и в реакции окисления метанола (рис. 12в). В ходе развертки потенциала в прямом и обратном направлениях на обеих ветвях ЦВА в области потенциалов  $E = 0.5 - 1.1 \text{ В}$  регистрируются максимумы тока, обусловленные реакцией электроокисления метанола (рис. 12в). По абсолютным значениям силы максимального тока и количества электричества,

затраченного на РОМ при прямом ходе развертки потенциала, активность изученных электрокатализаторов растет в ряду: E-ТЕК $\approx$ AA5<AG4 (рис. 12в).

Таблица 6 – Параметры, характеризующие активность материалов в РВК при E = 0.90 В (ОВЭ)

Образец	E <sub>1/2</sub> , В	I <sub>к</sub> , мА	I <sub>масс</sub> , А/Г (Pt)	I <sub>уд</sub> , А/м <sup>2</sup> (Pt)	n <sub>э</sub>
AG4	0.93	1.72 $\pm$ 0.09	218	2.10	3.7
AA5	0.91	1.43 $\pm$ 0.07	167	2.23	4.1
E-ТЕК	0.90	0.77 $\pm$ 0.04	118	1.32	3.9

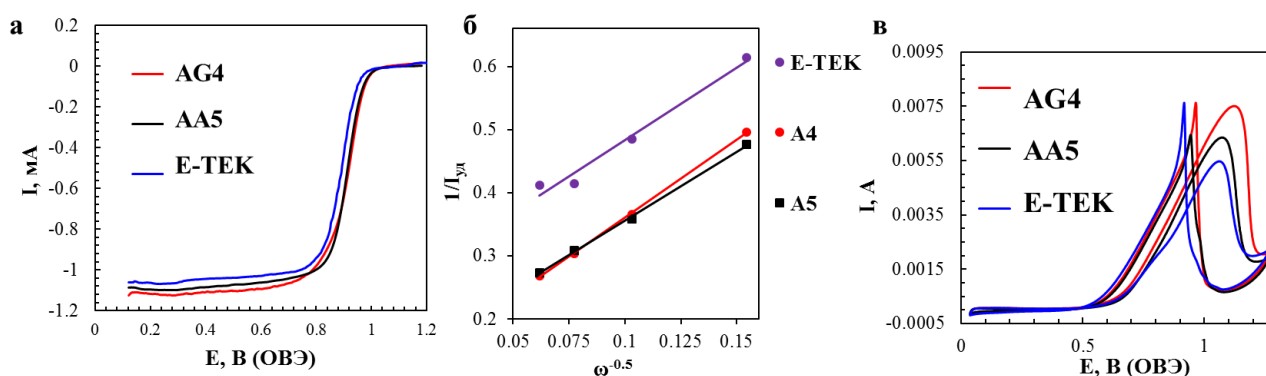


Рисунок 12 – Потенциодинамические поляризационные кривые РВК при 1600 об/мин (а). Зависимости 1/I<sub>уд</sub> от 1/ω<sup>0.5</sup> при потенциале 0.9 В. 20 мВ/с, 0.1 М раствор HClO<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> (б). ЦВА реакции электроокисления метанола. 20 мВ/с. 0.1М HClO<sub>4</sub> и 0.5М CH<sub>3</sub>OH, Ag (в)

Таким образом, в результате проведенного исследования синтезированы PtCu/C электрокатализаторы, содержащие биметаллические наночастицы с неоднородным распределением компонентов, а именно – увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ. Электрохимические характеристики градиентного катализатора AG4 оказались выше, чем у коммерческого Pt/C образца и AA5, содержащего НЧ твердого раствора.

К сожалению, говоря о градиентной структуре PtCu НЧ, мы не можем привести прямые доказательства такой структуры, получение которых для малоразмерных (2-5 нм) НЧ весьма затруднено в рамках современных методов исследования. Речь идет о совокупности факторов, подтверждающих позитивные особенности электрохимического поведения соответствующих материалов (AG3 и AG4), а также о методике многостадийного формирования НЧ, обуславливающей высокую вероятность роста концентрации платины в направлении от центра к поверхности НЧ.

Методика синтеза, апробированная при получении PtCu/C материалов на основе градиентных НЧ, может быть распространена на другие PtM/C

катализаторы. Учитывая возможности управления составом НЧ, формируемых на каждой стадии многостадийного синтеза, а также высокие функциональные характеристики «градиентного» электрокатализатора, исследование подобных материалов представляет существенный интерес для получения систем, перспективных для использования в водородо-воздушных и метанольных ТЭ.

В ходе выполнения диссертационной работы был получен ряд катализаторов, характеризующихся высокой активностью в РВК и/или стабильностью. Основной задачей заключительной части работы являлось определение критериев выбора катализаторов с оптимальным сочетанием активности и стабильности, а также оценка возможности получения материалов, которые значительно превышают доступные аналоги по соотношению этих важных функциональных характеристик.

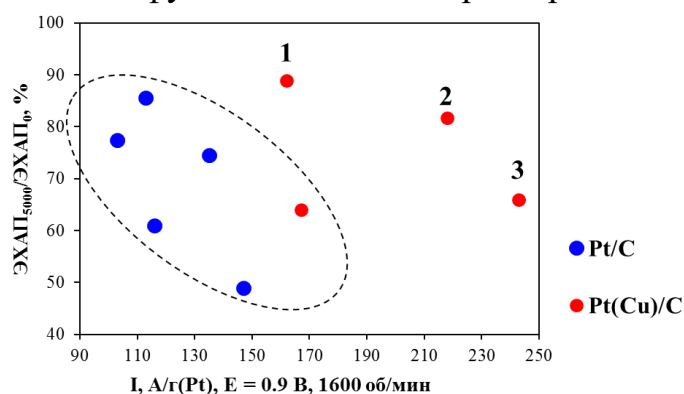


Рисунок 13 – Графическое отображение взаимосвязи между масс-активностью электрокатализаторов в РВК при  $E=0.90 \text{ В}$  и их стабильностью в процессе стресс-теста (5000 циклов, диапазон потенциалов  $0.6 - 1.0 \text{ В}$  (ОВЭ)). 1. Образец В ( $\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}/\text{C}$ ); 2. Образец AG4 ( $\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}/\text{C}$ ); 3. Образец А ( $\text{Pt}_{0.8}\text{Cu}/\text{C}$ )

Для изучения связи активности и стабильности были использованы значения каталитической активности ( $I_{\text{масс}}, \text{А/г(Pt)}$ ) и относительный показатель стабильности в ходе стресс-теста ( $\text{ЭХАП}_{5000}/\text{ЭХАП}_0, \%$ ) для ряда Pt/C (Ф, Ф<sub>СО</sub>, Ф<sub>Ag</sub>, Е-ТЕК, HiSPEC 3000) и PtCu/C (А, В, AG4, АА5) материалов, изученных ранее. Оказалось, что маркеры всех Pt/C катализаторов (как полученных нами, так и коммерческих аналогов) лежат в одной области диаграммы «относительная стабильность – масс-активность» (рис. 13). Для катализаторов с более высокой активностью характерна меньшая относительная стабильность (рис.13). Среди Pt/C катализаторов наибольшую стабильность показал образец Ф, а повышенную активность – образец Ф<sub>СО</sub>. Сильное снижение ЭХАП образца, полученного в атмосфере СО, обсуждавшееся ранее, видимо, связано с малым размером НЧ. Образец Ф<sub>Ag</sub> демонстрирует сочетание средних значений относительной стабильности и активности. В эту же область диаграммы (левая нижняя часть) (рис. 13) попал и маркер PtCu/C катализатора – АА5, содержащего биметаллические НЧ со структурой сплава.

В наиболее «интересную» область диаграммы (рис. 13) – в правый верхний угол, попали маркеры трех PtCu/C образцов с близким составом металлической компоненты ( $Pt_{0.8}Cu/C$ ,  $\omega(Pt) = 15-20\%$ ). Наибольшую стабильность при относительно невысокой масс-активности продемонстрировал образец В, полученный двухстадийным способом синтеза и содержащий НЧ со структурой «оболочка-ядро». Этот катализатор был отмечен ранее, как высокостабильный образец. Он содержит относительно крупные биметаллические частицы и агломераты, следствием чего является невысокая ЭХАП. Два других PtCu/C катализатора (рис. 13, маркеры 2, 3) – это материалы, содержащие биметаллические НЧ сложной архитектуры (с обогащенной Pt оболочкой). При этом, образец А (маркер 1) характеризуется повышенной стабильностью, тогда как образец AG4 (маркер 2) – повышенной масс-активностью.

Проведенный нами анализ связи активности и стабильности с составом/структурой НЧ показал, что электрокатализаторы на основе биметаллических платиномедных НЧ с неоднородным распределением компонентов демонстрируют сочетание более высокой стабильности и масс-активности по сравнению с Pt/C материалами; сравнительно толстая Pt-оболочка обеспечивает высокую стабильность электрокатализатора В; позитивное влияние Cu-ядра на поверхностный слой Pt в тонкой оболочке PtCu наночастиц электрокатализатора А, по-видимому, обуславливает его аномально высокую масс-активность в РВК; наиболее перспективными катализаторами для дальнейших исследований в МЭБе ТЭ могут быть постобработанные PtCu/C материалы, полученные комбинированным способом и способом последовательного (многостадийного) формирования НЧ с обогащенной Pt поверхностью.

Подход, связанный с определением для каждого электрокатализатора области расположения маркера на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность», на наш взгляд, может быть использован для первичного отбора образцов, сочетающих высокие значения активности и стабильности. В то же время, при выборе перспективных катализаторов необходимо учитывать не только относительное изменение площади ЭХАП в процессе ускоренного стресс-теста, но и её абсолютные значения.

Исследование было проведено для катализаторов на основе одного углеродного носителя с близким содержанием Pt. Это оставляет открытым вопрос о возможном выявлении подобной корреляции при оценке функциональных характеристик широкого круга электрокатализаторов, полученных на других носителях или с использованием других режимов циклирования потенциала.

## ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы синтеза нанесенных на дисперсный углеродный носитель наноструктурных платиносодержащих материалов, на базе которых получены новые Pt/C и PtCu/C электрокатализаторы, превосходящие коммерческие аналоги по своим функциональным характеристикам. Исследованы иерархическая структура и электрохимическое поведение синтезированных катализаторов. Выявлены особенности взаимосвязи состава и структуры электрокатализаторов и содержащихся в них наночастиц с их электрохимическим поведением.

2. По результатам исследования выявлено влияние состава газовой атмосферы (воздух, аргон, оксид углерода II) на состав и микроструктуру Pt/C электрокатализаторов, образующихся при проведении жидкофазного синтеза. Установлено, что хемосорбция молекул CO на поверхности зародышей Pt затрудняет их рост, следствием чего является снижение размера НЧ и сужение дисперсии их размерного распределения в получаемых Pt/C материалах. Лучшие из полученных Pt/C электрокатализаторов превосходят коммерческие аналоги (HiSPEC 3000 и E-TEK 20) по масс-активности в РВК и коррозионно-морфологической стабильности в стресс-тесте. Установлено, что «эффект CO» (влияние на размер наночастиц и ЭХАП) практически не чувствителен к природе используемого восстановителя (формальдегид, этиленгликоль, муравьиная кислота) и температурным условиям синтеза (в пределах исследованных температурных диапазонов). Определена продолжительность последовательных стадий образования и роста НЧ Pt в условиях жидкофазного синтеза с использованием муравьиной кислоты.

3. Комбинированный способ синтеза, совмещающий последовательное гальваническое замещение Cu на Pt и химическое восстановление платины, позволяет получить PtCu/C катализаторы с низкой загрузкой, но высокой поверхностной концентрацией Pt, что позитивно влияет на их электрохимическое поведение в РВК, РОМ и стресс-тесте. Показано, что оптимальный режим постобработки (сочетание температуры и продолжительности термообработки) платиномедного катализатора со структурой НЧ «оболочка-ядро» может приводить к одновременному увеличению каталитической активности в РВК и стабильности в ходе стресс-теста. Так, выдержка катализатора с составом PtCu<sub>1.2</sub>/C при температуре 250°C привела к увеличению его активности в РВК 2 раза и 15% повышению относительной стабильности.

4. Показано, что в ходе последовательного многостадийного синтеза PtCu/C материалов, базирующегося на пошаговом увеличении концентрации Pt (IV) в маточном растворе, образуются биметаллические НЧ, характеризующиеся

неоднородным распределением компонентов, а именно – увеличением концентрации Pt в направлении от ядра к поверхности НЧ ( $\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.2}\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.5}\text{Cu} \rightarrow \text{Pt}_{0.8}\text{Cu}$ ). Формирование НЧ с градиентной структурой позволило уменьшить селективное растворение меди в ходе электрохимической стандартизации и стресс-тестирования катализатора. Предложенная в работе методика 4х-стадийного синтеза позволила получить «градиентный» PtCu/C катализатор с более высокой активностью в РВК и РОМ, а также с большей коррозионно-морфологической стабильностью в сравнении с коммерческим Pt/C и PtCu/C катализатором близкого состава. Показано, что материалы, содержащие платинмедные «градиентные» НЧ и НЧ со структурой «оболочка-ядро» обладают высокой активностью в РОМ, значительно превосходящей активность Pt/C катализаторов с той же загрузкой платины.

5. Предложен подход, связанный с определением области расположения маркера электрокатализатора на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность», который может быть использован для первичного отбора образцов, с оптимальным сочетанием активности и стабильности. К таким образцам, в частности, относятся некоторые из полученных нами катализаторов, содержащих платинмедные наночастицы с «градиентной» архитектурой и архитектурой «оболочка-ядро».

#### **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

1. Alekseenko, A.A. Impact of the atmosphere composition in the process of synthesis on the morphology and electrochemical performance of Pt/C electrocatalysts / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, N.Yu. Tabachkova, O.I. Safronenko // J. Solid State Electrochem. – 2017. – V. 21. – P. 2899–2907.
2. Гутерман, В.Е. О связи активности и стабильности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов / В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, А.А. Алексеенко, Н.Ю. Табачкова, В.А. Волочаев // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – №5. – P. 602–610.
3. Alekseenko, A.A. Obtaining and study of Pt(Cu)/C electrocatalysts with low platinum content / A.A. Alekseenko, S.V. Belenov, V.A. Volochaev, I.N. Novomlinskiy, V.E. Guterman // Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Springer Proceedings in Physics. Advanced Materials. – 2017. – P. 3–14.
4. Alekseenko, A.A. Optimization of Microstructure of Pt/C Catalysts for PEMFC / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V.A. Volochaev // An 37-49 in Advanced Materials - Manufacturing, Physics, Mechanics and Applications. Springer Proceedings in Physics. – 2016. – V. 175. P. 37–49.
5. Алексеенко, А.А, Cu@Pt/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода / А.А. Алексеенко, С.В. Беленов, В.А. Волочаев, И.Н. Новомлинский, В.Е. Гутерман // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. – Т. 18. С. 460–471.

6. Киракосян, С.А. Влияние атмосферы СО на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt-Ag/C электрокатализаторов / С.А. Киракосян, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова // Российские нанотехнологии, 2016, том 11, № 5 – 6, с. 23 – 29.
7. Гутерман, В.Е. Синтез наноструктурных Pt/C электрокатализаторов: влияние состава атмосферы и промежуточного носителя на микроструктуру / В.Е. Гутерман, А.А. Алексеенко, В.А. Волочаев, Н.Ю. Табачкова // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 1. С. 25–30.
8. Алексеенко, А.А. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов / А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, С.В. Беленов // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1355–1360.
9. Волочаев, В.А. О возможности распознавания структуры оболочка-ядро в нанесенных биметаллических наночастицах методом порошковой дифракции / В.А. Волочаев, С.В. Беленов, А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман // Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 12. – № 5–6.
10. Меньщиков, В.С. PtM (M = Ni,Co,Cu)/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода и электроокисления метанола / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, А.А. Алексеенко, В.А. Волочаев // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2017. – Т. 19. – №1. – С. 87–97.
11. Alekseenko, A.A. Optimization of composition and microstructure with the aim of increasing the specific electrochemical characteristics of catalysts with a low content of platinum / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V. A. Volochaev, A. Pavlets, K. Paperj // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi, 23-28 May 2017. – P. 37–39.
12. Alekseenko, A.A. The microstructure and electrochemical behavior of core-shell Pt-Cu/C catalysts with increased content of copper / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, V.A. Volochaev, N.Yu. Tabachkova, A.M. Mikheikin, S.V. Belenov // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi, 23-28 May 2016. – P. 25–27.
13. Alekseenko, A.A. An influence of gas-atmosphere during synthesis on some characteristics of Pt/C catalysts / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi 2015
14. Алексеенко, А.А. Получение и исследование PtCu/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов / А.А. Алексеенко, В.Е. Гутерман, В.А. Волочаев, С.В. Беленов // VII Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2015», Воронеж, 10 - 13 ноября 2015
15. Alekseenko, A.A. Effect of reducing agents on the microstructure of electrocatalysts for PEMFC / A.A. Alekseenko, V.E. Guterman // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Sochi, 2 -7 June, 2014. P. 25-26.