



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.65

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов

Д. К. Мауэр[✉], С. В. Беленов, А. Ю. Никулин, Н. В. Топорков

Южный федеральный университет,

ул., Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

Аннотация

Данное исследование рассматривает жидкофазный синтез PtCo/C катализаторов с различной массовой долей металлов и соотношением Pt:Co на основе CoO_x/C композитных носителей. Цель статьи – изучить активность в реакциях окисления метанола и этанола PtCo/C электрокатализаторов различного состава и сравнить их характеристики с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

Синтезированы PtCo/C катализаторы с соотношением Pt:Co – 1:1 и 3:1. Определена величина удельной активной поверхности полученных PtCo/C материалов, изучена их активность в реакциях окисления метанола и этанола, устойчивость к отравлению промежуточными продуктами окисления спиртов. Структурные и электрохимические характеристики полученных PtCo/C катализаторов были изучены методами рентгеновской дифракции, циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Было установлено, что PtCo/C материалы с массовой долей платины близкой к 20 % демонстрируют наибольшую активности и стабильность, по сравнению с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

Представленные результаты показывают перспективность использования PtCo/C катализаторов в прямых спиртовых топливных элементах.

Ключевые слова: метанольные топливные элементы, этанольные топливные элементы, электрокатализ, реакция окисления этанола, реакция окисления метанола, биметаллические катализаторы

Источник финансирования: исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852–2020–0019.

Для цитирования: Мауэр Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В. Активность и стабильность PtCo/C электрокатализаторов окисления спиртов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(1): 72–84. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

For citation: Mauer D. K., Belenov S. V., Nikulin A. Y., Toporkov N. V. Activity and stability of PtCo/C electrocatalysts for alcohol oxidation. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(1): 72–84. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/10976>

✉ Мауэр Дмитрий Константинович, e-mail: dima333000@yandex.ru

© Мауэр Д. К., Беленов С. В., Никулин А. Ю., Топорков Н. В., 2023



1. Введение

В последние годы происходит интенсивное развитие технологий топливных элементов (ТЭ), в которых в качестве топлива используют различные спирты. Такое развитие связано с высокой эффективностью, простотой транспортировки и заправки топливом и низким уровнем выброса вредных веществ [1–5]. Однако в настоящее время такие устройства не лишены ряда серьезных недостатков, связанных в первую очередь с замедленным протеканием многостадийных реакций окисления метанола (РОМ) или этанола (РОЭ) [6,7], недостаточной стабильностью катализаторов и способностью противостоять отравлению CO [8, 9]. В настоящее время наиболее распространёнными катализаторами для низкотемпературных водород-воздушных и спиртовых топливных элементов являются наночастицы платины, нанесённые на углеродную сажу [2, 9]. Тем не менее чистая платина на углеродном носителе является недостаточно эффективным катализатором для РОМ и РОЭ из-за быстрого отравления ее поверхности CO и другими продуктами окисления спиртов [8–10]. Исходя из этого, перед исследователями возникает необходимость поиска катализаторов, которые бы обладали более высокой толерантностью к промежуточным продуктам реакции окисления спиртов.

Одним из наиболее перспективных подходов к улучшению характеристик катализаторов является получение биметаллических катализаторов путем легирования Pt некоторыми переходными *d*-металлами, такими как: Co, Ni, Fe, Cu и др. [11–16]. Повышение активности биметаллических платиносодержащих электрокатализаторов может быть объяснено геометрическими факторами (уменьшение межатомного расстояния в кристаллической решетке) [17], изменением энергии *d*-орбиталей платины [18], изменением морфологии поверхности наночастиц [19], обусловленным селективным растворением легирующего компонента [16]. Необходимо отметить, что на данный момент наиболее эффективными биметаллическими катализаторами для РОМ являются PtRu/C катализаторы [3], однако серьезным недостатком таких катализаторов выступает высокая стоимость за счет содержания драгоценных металлов.

Известно, что в автомобилях Mirai [20] компания Toyota использует PtCo/C катализаторы, что свидетельствует о коммерческой перспективности таких систем. Исходя из этого, мы

предполагаем, что PtCo/C также могут быть эффективными в случае РОМ и РОЭ. Так, в работе [21] сплав PtCo с развитой структурой продемонстрировал заметно улучшенную активность в РОМ по таким параметрам как масс-активность, электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП), потенциал начала окисления метанола и долговечность по сравнению с Pt₃Co, Pt/C и PtRu/C катализаторами. Авторы [22] утверждают, что полученные гидротермальным методом синтеза PtCo наночастицы в форме вогнутых нанокрестов с размерами более 20 нм демонстрируют высокую активность и стабильность в РОМ. При сравнении PtCo/C, PtNi/C и Pt/C катализаторов в работе [23] оба биметаллических катализатора демонстрирует более высокие характеристики, а именно стабильность и активность в РОМ по сравнению с коммерческими катализатором. Также необходимо отметить, что PtCo/C катализатор обладает повышенной стабильностью по сравнению с PtNi/C. Необходимо подчеркнуть тот факт, что разработка катализаторов для окисления этанола из-за сложности механизма окисления и большого количества промежуточных продуктов [24] является трудной задачей. Поэтому для РОЭ часто используют многокомпонентные платиносодержащие катализаторы: PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSn/C, CoPtAu [25–27]. Использование PtCo/C катализаторов в РОЭ на данный момент находится на стадии изучения, существует ряд исследований активности таких катализаторов в РОЭ [28–31]. В работе [28] авторами было установлено, что PtCo и PtMn электрокатализаторы, полученные методом электроосаждения на титановую фольгу, проявляют наибольшую активность в реакции окисления метанола и этанола, по сравнению с чистой платиной. Авторы [29] изучили активность ряда нанесенных на графен PtCo наночастиц с атомным соотношением Pt:Co – 1:1, 1:7 и 1:44 и размером частиц от 1 до 3 нм. В данном исследовании было установлено, что все Pt:Co катализаторы демонстрируют повышенную активность и стабильность в РОЭ по сравнению с наночастицами платины на графене, а наилучшими характеристиками обладает катализатор с соотношением Pt:Co – 1:7. В работе [30] сравнивали активность в РОЭ PtCo/C материалов, полученных различными методами синтеза. Было установлено, что наибольшей активностью обладают PtCo/C катализаторы, полученные с использованием в качестве восстановителя этиленгликоля и боргидрида натрия. В [31] показано, что катализа-

торы в виде нанопроволок состава Pt₁Co₁, полученные гидротермальным методом синтеза, демонстрируют массовую активность в РОЭ выше в 3.69 раза, чем у чистой Pt.

Таким образом, легирование платины некоторыми *d*-металлами является хорошо известным методом, позволяющим значительно повысить характеристики электрокатализаторов в РОМ и РОЭ. Мы полагаем что PtCo/C катализаторы могут быть перспективными для использования в прямых спиртовых топливных элементах.

Исходя из вышеизложенного целью данного исследования было изучить характеристики PtCo/C катализаторов различного состава, полученных на основе композитных CoO_x/C носителей, и сравнить с коммерческими PtRu/C и Pt/C аналогами.

2. Экспериментальная часть

Платинокобальтовые катализаторы получали методом боргидридного синтеза на основе CoO_x/C носителей с содержанием оксида кобальта – 8 и 25 %, как это было описано в опубликованном ранее исследовании [32]. Состав и структура CoO_x/C носителей также были представлены ранее [32]. Материалы, полученные на основе носителя с массовой долей оксида кобальта 8 %, обозначили как ПК2 (состав PtCo) и ПК3 (состав Pt₃Co), а с массовой долей оксида 25 % – ПК1 (состав PtCo).

Массовую долю металлов в полученных образцах определяли методом термогравиметрии по массе несгоревшего остатка. Для этого навеску исследуемого образца помещали в прокаленный тигель с постоянной массой и проводили термообработку при температуре 800 °C в течение 40 минут. При расчете массовой доли Pt и PtCo учитывалось образование оксида Co₃O₄.

Соотношение металлов Pt:Co в полученных образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре РФС-001 (НИИ физики ЮФУ, Россия). Условия проведения анализа: напряжение на рентгеновской трубке – 50 кВ, ток – 150 мкА, материал анода – молибден, время набора спектра – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ, Россия).

Рентгенофазовый состав (РФА) и средний размер кристаллитов определялся методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ARL X'TRA (Cu K_α). Условия эксперимента: ком-

натная температура, интервал углов 2θ от 15 до 55 градусов. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [33]:

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

где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах), D – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах.

Электрохимическое поведение катализаторов изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хроноамперометрии на потенциостате VesaSTAT 3. Для проведения данного исследования использовали вращающейся дисковый электрод и трехэлектродную ячейку, в качестве противоиэлектрода использовали платиновую проволоку, а в качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод. Все потенциалы в работе даны относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Навеску катализатора массой 0.0060 г помещали в смесь 100 мкл 0.5%-го спиртового раствора Nafion и 900 мкл изопропилового спирта («ос.ч.»). Полученную суспензию гомогенизировали в ультразвуке в течение 30 минут, при этом следили, чтобы температура воды не поднималась выше 20 °C, а затем перемешивали на вибрационной платформе в течении 30 мин. Затем на торец дискового электрода наносили аликвоту чернил в объеме 6 мкл и сушили при вращении при комнатной температуре.

Стандартизацию поверхности проводили 0.1 М растворе электролита (HClO₄ Sigma Aldrich), насыщенном аргоном при атмосферном давлении, в диапазоне потенциалов 0.04–1.20 В при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Определение значения площади электрохимической активной поверхности определяли по формуле:

$$\text{ЭХАП}(\text{CO}_{\text{ад}}) = Q_{\text{CO}} / Rm1000,$$

где Q_{CO} – количество электричества, затраченного на окисление монослоя хемосорбированного СО на вольтамперограмме, измеренного при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в аналогичных условиях [5]; R – количество электричества, затрачиваемое на окисление СО (420 мкКл/см²); m – масса Pt на электроде (г).

Оценку активности катализаторов в РОМ проводили в 0.1 М HClO₄ с добавлением раствора метанола для достижения концентрации 0.5 М CH₃OH. ЦВА регистрировались аналогичным образом, как при определении ЭХАП, при этом для оценки активности использовали общепри-

нятые параметры [5]: $Q_{\text{СН}_3\text{ОН}}$ – количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала; а также $I_{\text{макс}}$ – максимальная плотность тока на прямом ходу развертки потенциала и $E_{\text{нач}}$ – потенциал начала окисления прямого анодного пика. Для оценки толерантности материалов к СО использовали метод хроноамперометрии, по которому оценивали значения токов в начальный и конечный момент времени эксперимента. Для этого при постоянном потенциале 0.6 В регистрировались кривые спада тока в течение 30 минут. Для количественного выражения толерантности к СО использовали коэффициент $\delta_{\text{СО}}$ (коэффициент долгосрочного отравления СО) [34]

ПЭМ-анализ состава и микроструктуры катализаторов проводили на микроскопе FEI Tecnai G2 F20S-TWIN TMP с приставкой EDAX, работающем при ускоряющем напряжении 200 кВ. Порошки электрокатализатора (0.5 мг) помещали в 1 мл гептана, чтобы приготовить образцы для анализа ПЭМ. Затем суспензию диспергировали с помощью ультразвука, после чего каплю суспензии наносили на медную сеточку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. С помощью программного алгоритма eZAF (MThin), реализованного в ПО «EDAX TEAM», рассчитывали концентрации элементов с учетом их интенсивности пиков и сечения выхода вторичного рентгеновского излучения для линий каждого элемента в каждой точке карты.

3. Результаты и обсуждение

Для исследования влияния состава и структуры PtCo/C катализаторов на их активность в реакции окисления спиртов методами жидкофазного синтеза были получены PtCo/C катализаторы с различной массовой долей металлической компоненты и соотношением Pt:Co. Рентгеновские дифрактограммы полученных PtCo/C материалов (рис. 1) характеризуются пиками, относящимися к фазам углерода С (002) и платины Pt (111) и Pt (200). Отметим, что все отражения на рентгенограммах характеризуются значительным уширением, что связано с нанодисперсностью материала. Также для всех биметаллических материалов наблюдается смещение пиков Pt (111) и Pt (200) от характерных для фазы платины углов $2\theta = 39.8$ и 46.3 градусов в сторону более высоких значений углов 2θ . Данный факт связан с уменьшением параметра решетки (табл. 1) вследствие образования твердых растворов Pt:Co и Pt:Ru. По величине параметра кристаллической решетки для твердых растворов полученных PtCo/C материалов был рассчитан состав твердых растворов Pt:Co по закону Вегарда [35] (табл. 1).

На основе данных РФА по уширению отражений с использованием формулы Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов, так для катализаторов ПК2, ПК3 и JM20 рассчитанное значение составило от 2.3 до 2.8 нм (табл. 1), а для катализаторов PtRu/C и ПК1 3.2 и 3.3 нм со-

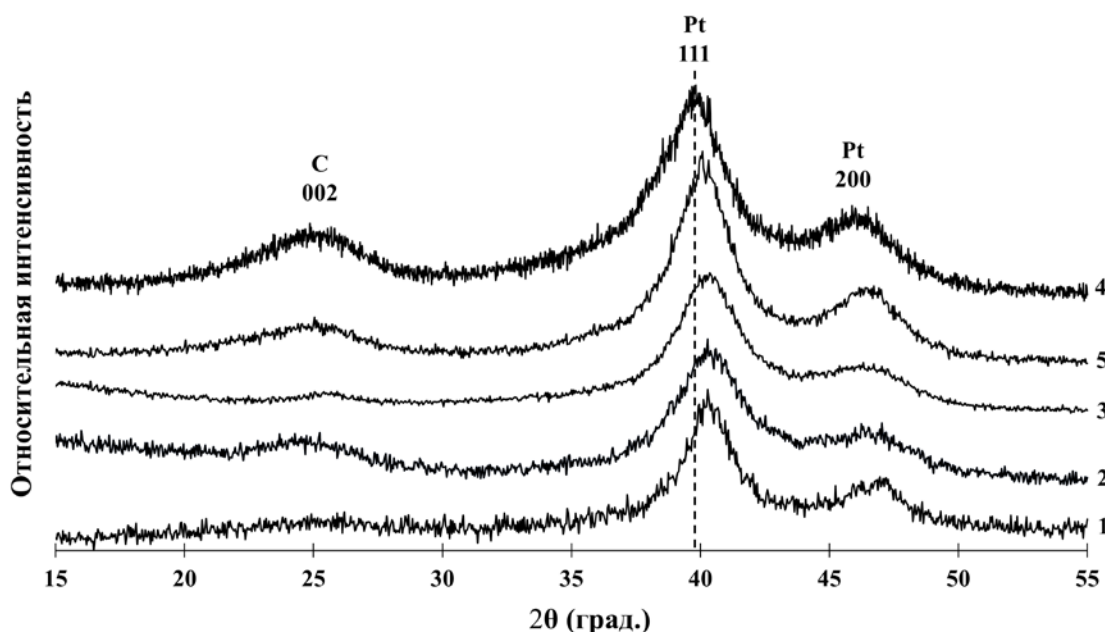


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы платиносодержащих материалов: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 5 – коммерческий образец PtRu/C

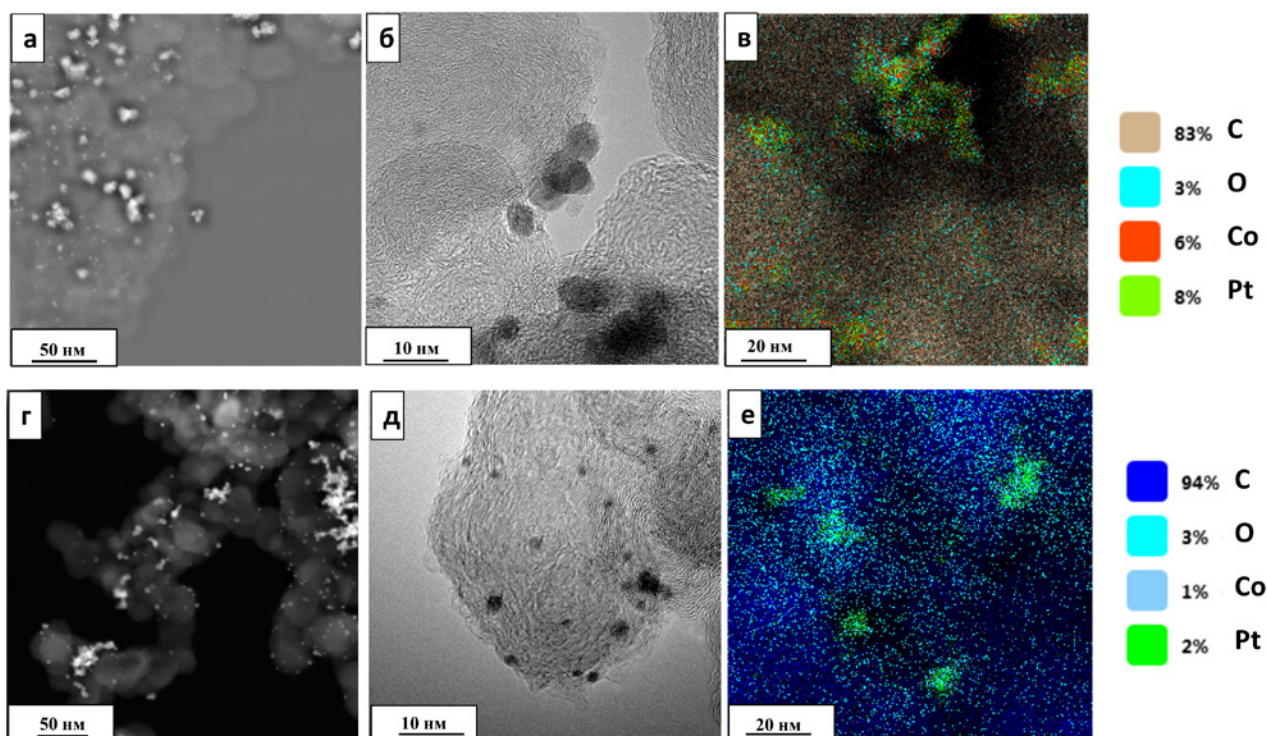
Таблица 1. Характеристики материалов ПК, полученных на основе CoO_x/C носителей

Образец	Массовая доля Pt, % масс.	Соотношение металлической компоненты (РФЛА)	Состав металлической компоненты по данным РФА	Параметр кристаллической решетки, Å	Средний размер кристаллитов Pt, нм (XRD)
ПК1	30±0.6	$\text{Pt}_{1.1}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{7.1}\text{Co}$	3.875	3.3±0.3
ПК2	14±0.3	$\text{Pt}_{1.6}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{6.9}\text{Co}$	3.876	2.6±0.2
ПК3	18±0.4	$\text{Pt}_{3.2}\text{Co}_1$	$\text{Pt}_{6.9}\text{Co}$	3.876	2.8±0.2
JM20	20±0.4	–	–	3.923	2.3±0.2
PtRu/C	40±0.8	Pt_1Ru_1	–	3.851	3.2±0.3

ответственно. Согласно результатам РФЛА атомные соотношения металлов для всех PtCo/C материалов оказались близкими к заложенным на стадии синтеза (табл. 1). Однако необходимо отметить, что состав, рассчитанный по закону Вегарда, значительно отличается от данных по РФЛА, что может быть связано с неполным вхождением кобальта в твердый раствор с платиной (табл. 1). Отметим, что несмотря на различные соотношения Pt и Co по данным РФЛА для полученных PtCo/C материалов, количество кобальта, вошедшего в твердый раствор, практически одинаково и соответствует составу Pt_7Co .

Микроструктура и состав материалов ПК1 и ПК2 были также изучены методом ПЭМ, кроме

того было проведено исследование состава исследуемых образцов методом локального EDAX микроанализа (рис. 2). Фотографии ПЭМ материала ПК2 (рис. 2г, д) демонстрируют равномерное распределение частиц по поверхности углеродного носителя, диаметр одиночных частиц находится в интервале от 1.5 до 3.5 нм, при этом наблюдается ряд крупных агломератов с размером около 10 нм. Для образца ПК1 характерны размеры частиц в интервале от 3 до 5 нм (рис. 2а, б), однако для данного материала наблюдается большое количество крупных агломератов размерами около 20 нм. Средний размер металлических наночастиц как для материала ПК1, так и для материала ПК2, оказался несколько выше,

**Рис. 2.** ПЭМ фотографии фрагментов поверхности материала ПК1 (а, б), ПК2 (г, д) и элементное картирование фрагментов поверхности PtCo/C образца ПК1 (в), ПК2 (е)

чем средний размер кристаллитов, определённый по данным РФА. Отметим, что для Pt/C и Pt-M/C материалов типична ситуация, когда средний размер кристаллитов по данным РФА меньше, чем размер металлических наночастиц по данным ПЭМ, и это может быть связано с целым рядом причин [36].

Результаты элементного картирования фрагментов поверхности материалов ПК1 и ПК2 указывают на преимущественную локализацию атомов платины и кобальта в одних и тех же местах (наночастицах) (рис. 2в, е), что также подтверждает формирование биметаллических наночастиц в полученных материалах. Определение состава исследуемых образцов методом локального EDAX микроанализа дало атомное соотношение $PtCo_{1,27}$ и $PtCo_{1,05}$ для ПК1 и ПК2 соответственно. Эти составы несколько отличаются от данных рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1), но подтверждают высокое содержание кобальта в полученных материалах.

ЦВА полученных катализаторов имеют характерный для платиносодержащих катализаторов вид (рис. 3). Величины ЭХАП для всех кобальтсодержащих катализаторов, определенные по адсорбции/десорбции водорода, оказались достаточно близкими (табл. 2) и несколько ниже, чем у коммерческого образца JM20. Значения ЭХАП для материалов серии ПК оказались достаточно высокими и превышают или соответствуют материалам, описанным в [12, 37]. Необходимо отметить, что определение площади таким методом для PtRu/C катализаторов затруднено [38–39], поэтому для всех материалов дополнительно было проведено определение площади поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного СО. Определение величины ЭХАП катализаторов методом окисления СО (рис. 3б), проведенное для всех катализаторов, хорошо согласуется с данными, полученными по адсорбции/десорбции водорода (табл. 2). Наличие нескольких максимумов на вольтамперо-

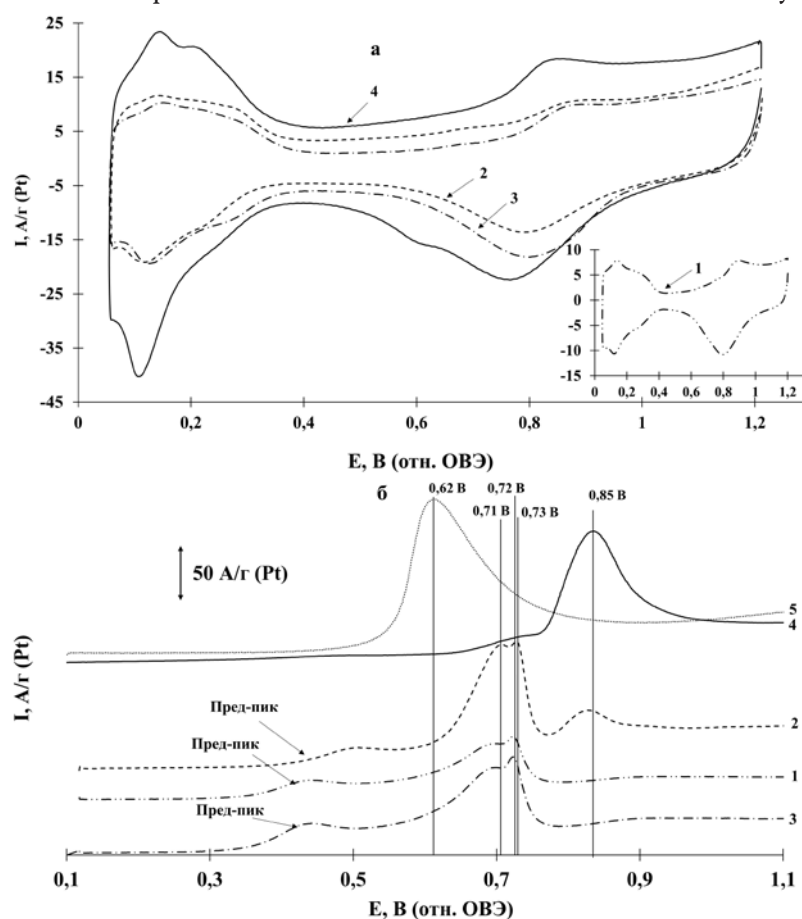


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) (а) и фрагменты циклических вольтамперограмм, включающие пики электрохимической десорбции СО с поверхности наночастиц исследуемых катализаторов (б): 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 5 – коммерческий образец PtRu/C. Электролит 1 М $HClO_4$, насыщенный аргоном при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с

Таблица 2. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОМ

Материал	ЭХАП		$I_{\text{макс}}$, А/г (Pt, PtRu)	$E_{\text{нач}}$, В	Ток на хроноамперограммах, А/г (Pt, PtRu)		δ_{CO} , %/с
	$N_{\text{алс/дес}}$ м ² /г(Pt)	СО м ² /г(Pt)			$I_{\text{нач}}$ *	$I_{\text{конеч}}$	
ПК1	52±5	45±5	563	0.57	19.3	9.5	0.039
ПК2	51±5	58±5	849	0.54	32.6	17.4	0.036
ПК3	53±5	47±5	834	0.55	35.4	16.6	0.041
JM20	75±7	76±7	401	0.58	20.5	17.2	0.012
PtRu/C	–	80±8	218	0.52	47.8	26.3	0.034

* - значения через 10 секунд после начала эксперимента

граммах окисления СО может быть обусловлено различными факторами, такими как образование сплавов различного состава [40–41], влияние различных граней платины [42], наличие дефектов на гранях платины [43]. Все эти факторы могут быть характерны и для полученных нами PtCo/C материалов. Отметим, что окисление СО для всех биметаллических PtCo/C катализаторов начинается при менее положительных потенциалах, чем для коммерческого Pt/C материала, и при более положительных по сравнению с PtRu/C. При этом для PtCo/C катализаторов наблюдается ярко выраженный предпик при потенциалах 0.4–0.5 В. Согласно обзору Петрия [6] предпики в интервале потенциалов 0.35–0.6 В обычно связывают с окислением $\text{CO}_{\text{алс}}$ на дефектных местах поверхности металлов. Это косвенно свидетельствует о большей толерантности полученных биметаллических систем к отравлению СО по сравнению с Pt/C материалом, и делает их потенциально весьма перспективными катализаторами для реакций окисления органических веществ, в которых СО является одним из промежуточных продуктов реакции окисления [6].

Активность полученных катализаторов в РОМ определяли по параметрам прямого пика окисления метанола на ЦВА (рис. 4а). Прямой пик (0.7–1 В) обусловлен окислением молекул метанола и их промежуточных соединений на чистой поверхности платиносодержащих катализаторов. Катализаторы ПК2 и ПК3 характеризуются наиболее высокими токами в максимуме – 849 и 834 А/г соответственно, что превосходит в 1.48 раза данный параметр для катализатора ПК1 и в 2.0 и 3.8 раза коммерческие катализаторы JM20 и PtRu/C. Такие результаты хорошо соотносятся с данными авторов [44]. Необходимо отметить, что PtRu/C отличается наиболее низким потенциалом начала окисления, что в свою очередь говорит о его наиболее высокой активности в РОМ. Для всех материалов серии ПК ве-

личины $E_{\text{нач}}$ очень близки и находятся в интервале от 0.54 до 0.57 В, что в свою очередь несколько ниже, чем для коммерческого катализатора JM20 (табл. 2, рис. 4б). При рассмотрении участка прямого хода циклических вольтамперограмм видно, что наибольшей активностью в диапазоне потенциалов 0.6 – 0.8 В обладает материал ПК2. Наименьшими величинами токов характеризуются образцы PtRu/C и ПК1 при потенциале 0.6 В (рис. 4б врезка), при этом образец ПК1 при потенциалах 0.7 и 0.8 В характеризуется более чем в 2 раза большими токами, чем PtRu/C катализатор. Увеличение активности PtCo/C материалов в реакции РОМ по сравнению с Pt/C может быть связано как с размером металлических наночастиц и структурой активного компонента, так и с легированием платины кобальтом. Отметим, что влияние легирования платины кобальтом нельзя исключать, несмотря на вымывание кобальта с поверхности наночастиц. Как отмечается в [44–47], введение кобальта уменьшает параметр кристаллической решетки и приводит к снижению энергии d -подуровня, что приводит к увеличению каталитической активности. Данные эффекты наблюдаются и после вымывания кобальта с поверхности наночастиц.

Для комплексного изучения характеристик исследуемых катализаторов в реакции окисления спиртов необходимо проводить хроноамперометрические измерения при потенциалах, близких к потенциалу начала окисления метанола, в данном случае при потенциале 0.6 В (рис. 5). Наибольшие значения $I_{\text{нач}}$ и $I_{\text{конеч}}$ характерны для PtRu/C катализатора. Данный факт согласуется с началом окисления СО при менее положительных потенциалах по сравнению с другими исследуемыми катализаторами (рис. 3). При рассмотрении материалов серии ПК наиболее высокие характеристики проявляют материалы с близкой массовой долей: 14 и 18 %. Отметим, что зависимости характеристик катализаторов в РОМ

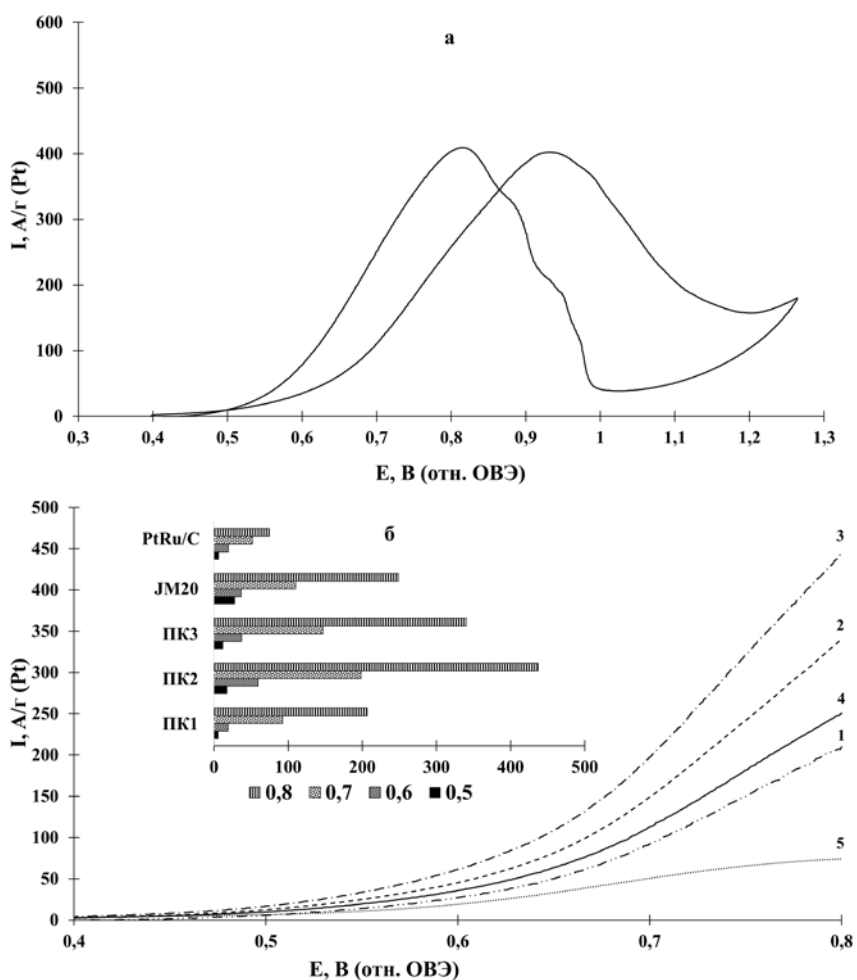


Рис. 4. Типичный вид ЦВА (а) и участок прямого хода циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0.4 до 0.8 В (б), величины удельных токов при некоторых потенциалах (врезка) для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH . Атмосфера Ar

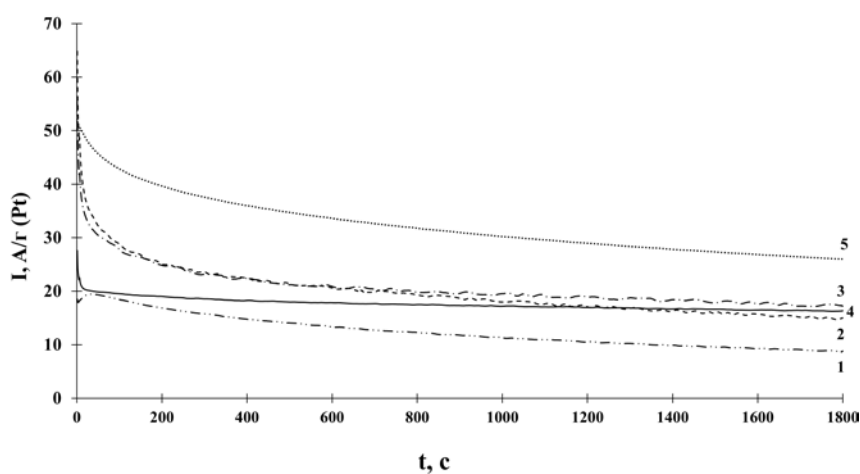


Рис. 5. Хроноамперограммы при потенциале 0.6 В для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH . Атмосфера Ar

от состава катализатора не наблюдается, возможно по причине одинакового состава твёрдого раствора PtCo по данным РФА. Отметим, что образец ПК1, характеризующийся величиной $I_{нач}$, близкой к образцу JM20, деградирует за 30 минут значительно сильнее, и величина $I_{конеч}$ оказывается для ПК1 практически в 2 раза ниже, чем для коммерческого Pt/C катализатора (рис. 5). Величина дельта показывает степень деградации материалов в процессе измерений хронопотенциометрии и, согласно этой величине наиболее стабильным материалом является коммерческий Pt/C материал ($\delta = 0.012$). Необходимо отметить, что для остальных катализаторов значения δ значительно выше, чем у катализатора JM20, что говорит о более низкой стабильности как PtCo/C, так и PtRu/C катализаторов. Однако так как абсолютные значения $I_{нач}$ и $I_{конеч}$ для PtRu/C выше, чем для JM20, это означает что данный катализатор является более перспективным.

Основываясь на вышеизложенном, можно сделать выводы о том, что наиболее активным

катализатором в РОМ по данным хроноамперометрии и величине потенциала начала окисления СО является коммерческий PtRu/C, однако PtCo/C материалы ПК2 и ПК3 значительно превосходят коммерческий Pt/C катализатор. Анализ данных вольтамперометрии для PtCo/C материалов серии ПК демонстрирует их более высокие характеристики при потенциалах выше 0.5 В по сравнению с коммерческими материалами. Данные различия связаны с особенностями методов. Так по данным ЦВА мы регистрируем кривые с высокой скоростью развертки, что позволяет оценить активность и толерантность катализаторов к СО. При измерении хроноамперометрии мы выдерживаем систему до достижения стационарных токов, что дает информацию для оценки стабильности электрокатализаторов и их отравления хемосорбированными продуктами реакции [48, 49].

Аналогичными методами была исследована активность всех полученных катализаторов в РОЭ. По данным циклической вольтамперометрии (рис. 6б) можно сделать выводы о менее

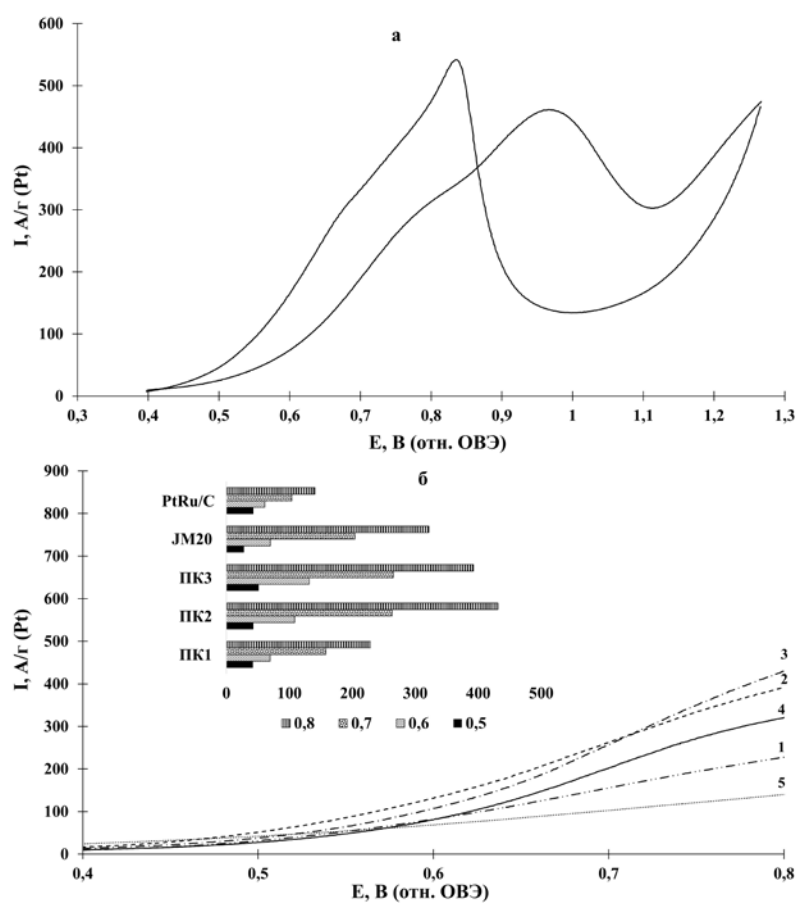


Рис. 6. Типичный вид циклических вольтамперограмм (а) и участок прямого хода циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов от 0.4 до 0.8 В (б), значения токов при некоторых потенциалах (врезка) для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческого образца PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор $HClO_4$ с добавкой 0.5 М C_2H_5OH . Атмосфера Ar

положительной величине $E_{\text{нач}}$ для серии материалов ПК по сравнению с коммерческими катализаторами, что подтверждает высокую активность данных катализаторов в РОЭ (табл. 3). При этом значения $E_{\text{нач}}$ для всех материалов серии ПК достаточно близки. В случае РОЭ величина $I_{\text{макс}}$ от 1.5 до 3.7 раз выше для образца ПК2, чем у всех исследованных образцов. Также отметим, что для материалов ПК1 и ПК3 значения $I_{\text{макс}}$ выше, чем у коммерческих катализаторов PtRu/C и JM20 (табл. 3).

Анализ участков прямого хода циклических вольтамперограмм в РОЭ позволяет сделать выводы о высоких величинах тока при потенциале 0.5 В для всех катализаторов, кроме JM20. При дальнейшем росте потенциалов наблюдается тенденция к резкому возрастанию токов в случае всех PtCo/C катализаторов серии ПК (рис. 6б врезка).

По результатам хроноамперометрических (рис. 7) измерений наибольшие значения $I_{\text{нач}}$ и $I_{\text{конеч}}$ характерны для материалов ПК2 и ПК3. Материал ПК2 характеризуется наименьшим значением δ , что в свою очередь говорит о наилуч-

шей стабильности данного материала. Важно подчеркнуть, что PtRu/C катализатор демонстрирует характеристики близкие к катализатору ПК1 и ниже, чем материалы ПК2 и ПК3. Катализатор JM20, в свою очередь, демонстрирует наиболее низкие характеристики среди исследованных материалов.

Превосходные характеристики полученных PtCo/C материалов по сравнению с коммерческим PtRu/C образцом в РОМ, по-видимому, могут быть объяснены уменьшением параметра кристаллической решетки и электронными эффектами на поверхности наночастиц, что вызвано влиянием подповерхностного твердого раствора PtCo [49, 50]. Данные эффекты приводят к снижению энергии d -подуровня Pt, уменьшают прочность адсорбции на поверхности Pt промежуточных продуктов отравления и способствуют их более легкому удалению с поверхности [50, 51].

4. Выводы

Изучена возможность использования PtCo/C материалов различного состава для реак-

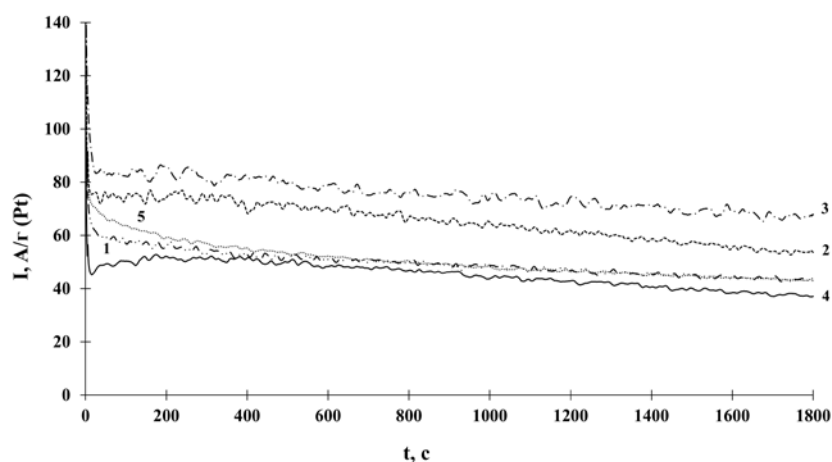


Рис. 7. Хроноамперограммы при потенциале 0.6 В для: 1 – ПК1; 2 – ПК2; 3 – ПК3; 4 – JM20; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt или PtRu. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Атмосфера Ar

Таблица 3. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОЭ

Материал	$I_{\text{макс}}, \text{А/г}$ (Pt, PtRu)	$E_{\text{нач}}, \text{В}$	Ток на хроноамперограммах, А/г (Pt, PtRu)		$\delta_{\text{CO}}, \%/с$
			$I_{\text{нач}}^*$	$I_{\text{конеч}}$	
ПК1	460	0.53	61.6	43.6	0.022
ПК2	867	0.54	83.4	67.6	0.015
ПК3	563	0.52	75.3	53.6	0.022
JM20	454	0.58	48.0	37.3	0.017
PtRu/C	234	0.59	68.7	43.7	0.027

* – значения через 10 секунд после начала эксперимента

ции окисления метанола и этанола. Установлено, что для образцов PtCo/C катализаторов с близкой массовой долей платины 14 и 18 % и различным составом PtCo/C и Pt₅Co/C характерны близкие величины активности и стабильности как в РОЭ, так и в РОМ. Увеличение загрузки платины в PtCo/C материале негативно влияет на характеристики катализатора в РОМ и РОЭ, так величины $I_{\text{макс}}$ для образца ПК1 наиболее низкие среди всех PtCo/C образцов, а величины токов в диапазоне потенциалов 0.5 до 0.8 В примерно в 2 раза ниже в РОМ и в 1.5 раза в РОЭ. При сравнительном анализе коммерческих катализаторов Pt/C и PtRu/C с серией PtCo/C материалов в реакции окисления метанола по совокупности данных хроноамперометрии и значений $E_{\text{нач}}$ наиболее активным и стабильным является PtRu/C катализатор. В случае реакции окисления этанола PtCo/C образцы ПК2 и ПК3 по всем изученным параметрам превосходят коммерческие образцы. Рассматривая совокупность характеристик PtCo/C материалов, можно сделать выводы о перспективности дальнейшего исследования кобальтсодержащих катализаторов для спиртовых топливных элементов.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

1. Sundarrajan S., Allakhverdiev S. I., Ramakrishna S. Progress and perspectives in micro direct methanol fuel cell. *Int J of Hydrogen Energy*. 2012;37(10): 8765–8786. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.12.017>
2. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шагалева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. *Успехи химии*. 2012;81(3): 191–220. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17392021>
3. Karim N. A., Kamarudin S. K. Introduction to direct alcohol fuel cells (DAFCs). *Direct Liquid Fuel Cells*. 2021: 49–70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818624-4.00002-9>
4. Wang X. X., Swihart M. T., Wu G. Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation. *Nature Catalysis*. 2019;2: 578–589. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0304-9>
5. Menshikov V. S., Novomlinsky I. N., Belenov S. V., Alekseenko A. A., Safronenko O. I., Guterma V. E. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts. *Catalysts*. 2021;11: 1–18. <https://doi.org/10.3390/catal11020158>
6. Петрий О. А., Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019;55: 3–38. <https://doi.org/10.1134/s0424857019010122>
7. Vigier F., Coutanceau C., Hahn F., Belgsir E. M., Lamy, C. On the mechanism of ethanol electro-oxidation on Pt and PtSn catalysts: electrochemical and in situ IR reflectance spectroscopy studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2004;563(1): 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.08.019>
8. Chen A., Holt-Hindle P. Platinum-based nanostructured materials properties, and applications. *Chemical Reviews*. 2010;110(6): 3767–3804. <https://doi.org/10.1021/cr9003902>
9. Shi G. Y., Yano H., Tryk D. A., Watanabe M., Uchida H. A novel Pt–Co alloy hydrogen anode catalyst with superlative activity, CO-tolerance and robustness. *Nanoscale*. 2016;8: 13893–13897. <https://doi.org/10.1039/c6nr00778c>
10. Antolini E., Salgado J. R. C., Gonzalez E. R. The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and –Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006;63(1–2): 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.014>
11. Baronia R., Goel J., Tiwari S., Singh P. Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017;42(15): 10238–10247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.011>
12. Xu Y., Yuan Y., Ma A., Wu X., Liu Y., Zhang B. Composition-tunable Pt–Co alloy nanoparticle networks: facile room-temperature synthesis and supportless electrocatalytic applications. *ChemPhysChem*. 2012;13: 2601–2609. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100989>
13. Sorsa O., Romar H., Lassi U., Kallio T. Co-electrodeposited mesoporous PtM (M=Co, Ni, Cu) as an active catalyst for oxygen reduction reaction in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2017;230: 49–57. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.158>
14. Mohl M., Dobo D., Kukovec A., ... Ajayan P. M. Formation of CuPd and CuPt bimetallic nanotubes by galvanic replacement reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011;115: 9403–9409. <https://doi.org/10.1021/jp112128g>
15. Wang X., Zhang L., Wang F., Yu J., Zhu H. Nickel-introduced structurally ordered PtCuNi/C as

high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2020;30(6): 905–911. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.10.017>

16. Asset T., Chattot R., Fontana M., ... Maillard F. A Review on recent developments and prospects for the oxygen reduction reaction on hollow Pt-alloy nanoparticles. *ChemPhysChem*. 2018;19: 1552–1567. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800153>

17. Jalan V. M., Taylor E. J. Importance of interatomic spacing in catalytic reduction of oxygen in phosphoric acid. *Journal of The Electrochemical Society*. 1983;130(11): 2299–2302. <https://doi.org/10.1149/1.2119574>

18. Toda T., Igarashi H., Uchida H., Watanabe M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146: 3750–3756. <https://doi.org/10.1149/1.1392544>

19. Munoz M., Ponce S., Zhang G. R., Etzold B. J. M. Size-controlled PtNi nanoparticles as highly efficient catalyst for hydrodechlorination reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;192: 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.03.038>

20. Konno N., Mizuno S., Nakaji H., Ishikawa Y. Development of compact and high-performance fuel cell stack. *SAE International Journal of Alternative Powertrains*. 2015;4(1): 123–129. <https://doi.org/10.4271/2015-01-1175>

21. Ding J., Ji S., Wang H., Pollet B. G., Wang R. Tailoring nanopores within nanoparticles of PtCo networks as catalysts for methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*. 2017;255: 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.159>

22. Li Z., Jiang X., Wang X., ... Tang Y. Concave PtCo nanocrosses for methanol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020;270: 119135–119160. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119135>

23. Xu C., Hou J., Pang X., Li X., Zhu M., Tang B. Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 37(14), 10489–10498. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.04.041>

24. Flórez-Montaña J., García G., Guillén-Villafranca O., Rodríguez J. L., Planes G. A., Pastor E. Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up. *Electrochimica Acta*. 2016;209: 121–131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.070>

25. Bonesi A., Garaventa G., Triaca W., Castro Luna A. Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(13): 3499–3501. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.056>

26. Parreira L. S., Antoniassi R. M., Freitas I. C., de Oliveira D. C., Spinacé E. V., Camargo P. H. C., dos Santos M. C. MWCNT-COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability. *Renewable Energy*. 2019;143: 1397–1405. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.067>

27. Li J., Jilani S. Z., Lin H., ... Sun S. Ternary CoPtAu nanoparticles as a general catalyst for highly efficient electro-oxidation of liquid fuels. *Angewandte Chemie*. 2019;131(33): 11651–11657. <https://doi.org/10.1002/ange.201906137>

28. Xu C., Su Y., Tan L., Liu Z., Zhang J., Chen S., Jiang S. P. Electrodeposited PtCo and PtMn electrocatalysts for methanol and ethanol electrooxidation of direct alcohol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2009;54(26): 6322–6326. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.088>

29. Kepenienė V., Tamašauskaitė-Tamašiūnaitė L., Jablonskienė J., Vaičiūnienė J., Kondrotas R., Juškėnas R., Norkus E. Investigation of graphene supported platinum-cobalt nanocomposites as electrocatalysts for ethanol oxidation. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161(14): F1354–F1359. <https://doi.org/10.1149/05901.0217ecst>

30. Mondal A., De A., Datta J. Selective methodology for developing PtCo NPs and performance screening for energy efficient electro-catalysis in direct ethanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(21): 10996–11011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.146>

31. Zhai X., Wang P., Wang K., Li J., Pang X., Wang X., Li Z. Facile synthesis of PtCo nanowires with enhanced electrocatalytic performance for ethanol oxidation reaction. *Ionics*. 2020;26(6): 3091–3097. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03419-1>

32. Mauer D., Belenov S., Guterman V., ... Safronenko O. Gram-scale synthesis of CoO/C as base for PtCo/C high-performance catalysts for the oxygen reduction reaction. *Catalysts*. 2021;11(12): 1539–1558. <https://doi.org/10.3390/catal11121539>

33. Langford J. I., Wilson A. J. C. Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*. 1978;11(2): 102–103. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

34. Guo J. W., Zhao T. S., Prabhuram J., Chen R., Wong C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2005;51(4): 754–763. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.056>

35. Jenkins R., Snyder R. L. *Introduction to X-Ray powder diffractometry*. John Wiley & Sons; 1996. 432 p.

36. Favilla P. C., Acosta J. J., Schvezov C. E., Sercovich D. J., Collet-Lacos J. R. Size control of car-

- bon-supported platinum nanoparticles made using polyol method for low temperature fuel cells. *Chemical Engineering Science*. 2013;101: 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.05.067>
37. Hu S., Wang Z., Chen H., Wang S., Li X., Zhang X., Shen P. K. Ultrathin PtCo nanorod assemblies with self-optimized surface for oxygen reduction reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020;870, 114194–114201. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114194>
38. Huang T., Zhang D., Xue L., Cai W.-B., Yu A. A facile method to synthesize well-dispersed PtRuMoOx and PtRuWOx nanoparticles and their electrocatalytic activities for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*. 2009;192(2): 285–290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.037>
39. Kuo C.-W., Lu I.-T., Chang L.-C., ... Lee J.-F. Surface modification of commercial PtRu nanoparticles for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*. 2013;240: 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.001>
40. Rudi S., Cui C., Gan L., Strasser P. Comparative study of the electrocatalytically active surface Aareas (ECSAs) of Pt alloy nanoparticles evaluated by H_{upd} and CO-stripping voltammetry. *Electrocatalysis*. 2014;5: 408–418. <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0205-2>
41. Van der Vliet D. F., Wang C., Li D., ... Stamenkovic V. R. Unique electrochemical adsorption properties of Pt-skin surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012;51(3): 3139–3142. <https://doi.org/10.1002/anie.201107668>
42. de la Fuente J. L. G., Rojas S., Martínez-Huerta M. V., Terreros P., Peña M. A., Fierro J. L. G. Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H₂ and CO electrooxidation. *Carbon*. 2006;44: 1919–1929. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.009>
43. Travitsky N., Rippenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg Y., Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;161: 782–789. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.035>
44. Li X., Liu Y., Zhu J., Tsiakaras P., Shen P. K. Enhanced oxygen reduction and methanol oxidation reaction over self-assembled Pt-M (M = Co, Ni) nano-flowers. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2022;607: 1411–1423. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.09.060>
45. Yang H. Platinum-based electrocatalysts with core-shell nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(12): 2674. <https://doi.org/10.1002/anie.201005868>
46. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenković V., Marković N. M., Ross P. N. Oxygen reduction on high surface area Pt-based alloy catalysts in comparison to well defined smooth bulk alloy electrodes. *Electrochimica Acta*. 2002;47(22-23): 3787. [https://doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00349-3](https://doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00349-3)
47. Xing Z., Li J., Wang S., Su C., Jin H. Structure engineering of PtCu₃/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction. *Nano Research*. 2022;15: 3866–3871. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3993-8>
48. Petrii O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. 2008;12(5): 609–642. <https://doi.org/10.1007/s10008-007-0500-4>
49. Tolmachev Y. V., Petrii O. A. Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: developments in the last decade. *Journal of Solid-State Electrochemistry*. 2017;21: 613–639. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3382-5>
50. Castagna R. M., Sieben J. M., Alvarez A. E., Duarte M. M. E. Electrooxidation of ethanol and glycerol on carbon supported PtCu nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44: 5970–5982. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.090>
51. Fang B., Feng L. PtCo-NC catalyst derived from the pyrolysis of Pt-incorporated ZIF-67 for alcohols fuel electrooxidation. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 2020;36(7): 1905023. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201905023>

Информация об авторах

Мауэр Дмитрий Константинович, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-1658-2426>
dima333000@yandex.ru

Беленов Сергей Валерьевич, к. х. н., в. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-2980-7089>
serg1986chem@mail.ru

Никулин Алексей Юрьевич, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

chemistnik@yandex.ru

Топорков Никита Васильевич, стажёр-исследователь, НИИ физики, Отдел аналитического приборостроения, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

ntoporkov@sfedu.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022; одобрена после рецензирования 21.11.2022; принята к публикации 15.12.2022; опубликована онлайн 25.03.2023.