

PtM (M = Ni, Co, Cu)/C КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2017 В. С. Меньщиков, С. В. Беленов, А. А. Алексеенко, В. А. Волочаев

*Южный федеральный университет, ул. Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: serg1986chem@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2016 г.

Аннотация. Представлено сравнительное исследование структуры и активности полученных методом синтеза в жидкой фазе PtM (M = Ni, Co, Cu)/C катализаторов с атомным соотношением Pt-M 1:1 и коммерческого Pt/C материала E-TEK 20. Средний размер кристаллитов по данным порошковой дифрактометрии для изученных материалов составил от 1.7 до 2.5 нанометров при содержании платины 20–27 % масс. По результатам оценки активности материалов в реакции электровосстановления кислорода установлено, что PtCu/C катализатор, несмотря на меньшую величину площади поверхности – 40 м²/г (Pt) по сравнению с Pt/C катализатором – 100 м²/г (Pt), демонстрирует сопоставимую с коммерческим материалом активность в расчете на массу платины. PtM/C материалы характеризуются высокой удельной активностью в реакции окисления метанола (в расчете на реальную площадь поверхности), а также высокой толерантностью к продуктам его окисления, однако для повышения активности необходимо получать PtM/C катализаторы с максимально большей площадью поверхности.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, реакция электровосстановления кислорода, электроокисление метанола, топливные элементы.

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) – перспективный источник энергии для широкого ряда устройств [1–5]. В последнее время значительно вырос интерес к метанольным топливным элементам (МТЭ), т.к. метанол менее опасен в обращении, хранении и транспортировке, чем газообразный водород. Одна из возможностей использования метанола в качестве топлива – его непосредственное анодное окисление в МТЭ. Однако широкое коммерческое использование подобных устройств затрудняют высокая стоимость производимой электроэнергии и недостаточный ресурс.

Необходимым компонентом МТЭ являются электрокатализаторы, на поверхности которых и протекают токогенерирующие реакции. На сегодняшний день наиболее эффективными катализаторами для метанольных НТЭ являются платиносодержащие наночастицы, нанесенные на поверхность высокодисперсного углеродного носителя [6, 7]. Для понижения стоимости производимой электроэнергии необходимо увеличить

удельную активность и стабильность катализаторов. Согласно [8–10], один из способов повышения активности Pt/C электрокатализаторов в метанольном топливном элементе – легирование платины различными *d*-металлами (Cu, Ni, Ru, Rh и др.), что к тому же снижает и стоимость самих электродных материалов. Положительный эффект легирования может быть связан с изменением электронных характеристик платины при легировании [11, 12], либо с реализацией т.н. бифункционального механизма электроокисления [13], согласно которому органические частицы хемосорбируются на платине, а частицы OH_{ад}, необходимые для окисления органических молекул – главным образом на *d*-металле.

Цель настоящей работы: выявление корреляции между структурой, электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП) и каталитической активностью в реакциях электровосстановления кислорода (РВК) и электроокисления метанола (РОМ) для серии PtM/C (M = Ni, Co, Cu) электрокатализаторов с атомным соотношением Pt-M 1:1, полученных методом химического восстановления

металлов из водно-органических растворов их соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

PtM (M = Ni, Co, Cu)/C катализаторы получены методом синтеза в жидкой фазе из водно-этиленгликолевой углеродной суспензии с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя [14–16], а также прекурсоров металлов: платинохлороводородной кислоты ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и солей Ni, Co и Cu. В качестве углеродного носителя использовали сажу VulcanXC-72 с удельной площадью поверхности 200–250 м²/г. В процессе приготовления суспензий в качестве растворителя использовали смесь воды и этиленгликоля (1:1). Перед добавлением восстанавливающего агента суспензию диспергировали ультразвуком в течение 5 минут с помощью гомогенизатора Soniprep 150 и доводили значение pH до 10 водным раствором аммиака. Для восстановления прекурсоров металлов использовали свежеприготовленный водный раствор 0.5 М NaBH_4 . Полученные металлуглеродные порошки отделяли посредством фильтрования суспензии на воронке Бюхнера, многократно промывали этиловым спиртом и водой, а затем не менее 2-х суток сушили в эксикаторе над P_2O_5 .

Порошковые рентгенограммы материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuK_α – излучения, средняя длина волны 0.15418 нм. Измерения проводили в интервале углов 15–55 градусов со скоростью регистрации 2 град/мин. Средний размер кристаллитов находили по формуле Шеррера [17, 18].

Фотографии просвечивающей электронной микроскопии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для проведения измерений 0.5 мг катализатора помещали в 1 мл изопропанола и диспергировали ультразвуком, после чего полученную суспензию наносили на медную сетку, покрытую слоем аморфного углерода, которую в течение 20 минут высушивали на воздухе при комнатной температуре. При получении гистограмм распределения частиц по размеру обрабатывали не менее 400 частиц.

Для определения соотношения металлов в исследуемых PtM (M = Ni, Co, Cu)/C образцах использовали метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре ARL OPTIM'X.

Для определения площади активной поверхности использован метод циклической вольтампе-

рометрии. Электрохимические измерения проведены в стандартной трехэлектродной ячейке при комнатной температуре с насыщенным хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновой проволокой в качестве вспомогательного электрода; все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Электролит – раствор 0.1М HClO_4 , насыщенный Ag при атмосферном давлении. Аликвоту специально приготовленных каталитических чернил (более подробно методика их приготовления дана в [19]) наносили на торец вращающегося дискового электрода, сушили, а затем закрепляли раствором полимера Nafion (0.05 %).

Для стандартизации поверхности электродов перед измерением активной площади поверхности через электролит продували аргон в течение 40 минут, после чего проводили циклическое сканирование потенциала (0.2 В/с, 100 циклов) в диапазоне от –0.03 до 1.2 В. Затем в том же диапазоне регистрировали 2 цикла сканирования потенциала на неподвижном электроде со скоростью 0.02 В/с. Расчет площади электрохимически активной поверхности платины проводили для второй циклической вольтамперограммы (ЦВА) по количеству электричества, затраченному на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с учетом вклада токов заряжения двойного электрического слоя, согласно [16, 19].

В ходе определения активной площади поверхности металлов по количеству электрохимически окисленного хемосорбированного СО [20], поддерживая постоянный потенциал электрода 0.45 В, через электролит продували СО в течение 20 минут, а затем аргон – 30 минут. После этого регистрировали ЦВА в диапазоне 0.04–1.2 В, скорость сканирования потенциала составляла 0.04 В/с.

Для оценки активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода [21] проводили снятие вольтамперограмм в диапазоне от 1.2 до 0.02 В и скоростью сканирования потенциала 0.02 В/с; предварительно электролит насыщали кислородом. Сравнение активности электродных материалов проводили при скорости вращения электрода 1600 об/мин, при этом токи нормировали на массу платины в образце (масс-активность, А/г(Pt)), а также на истинную площадь катализатора (специфическая активность, мА/см² (Pt)).

Активность различных катализаторов в реакции окисления метанола сравнивали, используя методы ЦВА и потенциостатической хроноампе-

рометрии ($E = 0.8$ В) в электролите, содержащем 0.5 М CH_3OH на фоне 0.1 М HClO_4 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ состава полученных биметаллических материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа показал хорошее соответствие атомному соотношению Pt-M 1:1 (табл. 1), использованному в ходе синтеза при расчете соотношения прекурсоров металлов. Массовые доли компонентов и, в частности, платины, в полученных материалах различаются (табл. 1), что в ряде случаев может

быть связано с неполнотой восстановления прекурсоров в процессе синтеза. Отметим, что содержание платины в исследованных материалах, кроме PtCu/C материала, находится в диапазоне 20–27 % масс., что важно для последующего сопоставления их каталитической активности.

Результаты рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о формировании на углеродном носителе металлической фазы на основе платины (рис. 1). На рентгенограммах наблюдаются отражения фаз углерода и платины с гранцентрированной кубической решеткой. Для всех биметал-

Таблица 1. Структурные характеристики Pt/C и Pt-M (M = Ni, Co, Cu)/C материалов

[Table 1. Some structure characteristics of commercial Pt/C and Pt-M (M = Ni, Co, Cu)/C materials]

Образец [Sample]	Состав по данным РФА [Composition by XRF]	Массовая доля металлов $\omega(M)$, % [Metals loading $\omega(M)$, %]	Массовая доля платины (Pt), % [Platinum loading (Pt), %]	Средний размер кристаллитов, D_{cp} , нм [Average nanoparticle size, D_{av} , nm]	Параметр кристаллической решетки, a , Å [Lattice parameter, a , Å]
Pt/C	–	20.0	20.0	1.7 ± 0.2	3.947
PtCo/C	Pt _{0.94} Co	27.2	20.6	2.5 ± 0.2	3.854
PtNi/C	Pt _{0.96} Ni	25.3	19.2	2.5 ± 0.2	3.884
PtCu/C	Pt _{1.09} Cu	35.0	27.0	1.9 ± 0.2	3.829

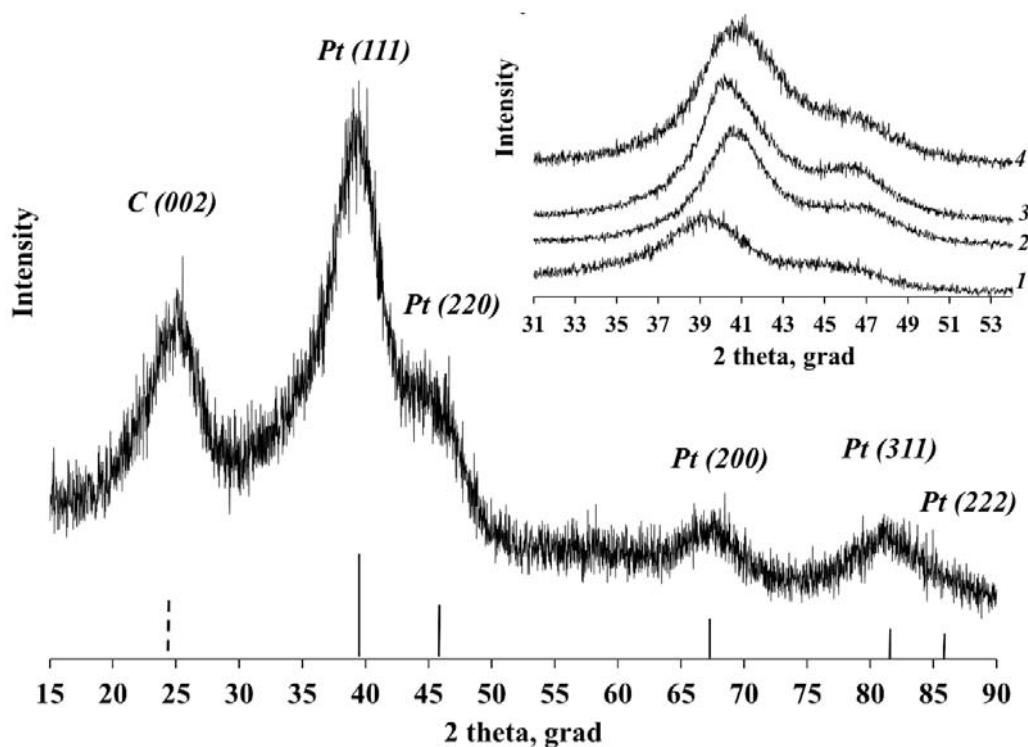


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма Pt/C катализатора E-ТЕК 20. На врезке представлено сравнение дифрактограмм 1 – Pt/C, 2 – PtCo/C, 3 – PtNi/C, 4 – PtCu/C катализаторов в диапазоне 2θ от 31 до 54 град

[Fig 1. XRD pattern of the commercial Pt/C catalyst E-TEK 20. Inset: XRD patterns of the Pt/C and Pt-M/C catalysts: 1 – Pt/C, 2 – PtCo/C, 3 – PtNi/C, 4 – PtCu/C]

лических катализаторов зафиксировано смещение максимумов отражения в область больших значений 2θ по сравнению с чистой платиной (врезка на рис. 1), что свидетельствует об уменьшении параметра кристаллической решетки (табл. 1). Это обусловлено формированием твердых растворов замещения платины с соответствующими d -металлами. Для дифракционных отражений металлической фазы наблюдается значительное уширение, что связано с формированием наноразмерных металлических частиц. Расчет среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеивания) по формуле Шеррера (см. раздел «Методика эксперимента») показал, что получены материалы со средним размером кристаллитов от 1.7 до 2.5 нм (табл. 1). На порошковых дифрактограммах изученных материалов не наблюдается фаз оксидов Ni, Co, Cu, что само по себе не исключает наличия оксидов этих металлов в рентгеноаморфном состоянии.

Выборочное электронно-микроскопическое исследование, проведенное для PtCu/C образца,

показало равномерное распределение металлических наночастиц по поверхности углеродного носителя в полученном материале (рис. 2*a*). При большем увеличении (рис. 2*b, c*) видно, что отдельные наночастицы на поверхности углеродного носителя имеют сложную форму, различаются по размеру и, в некоторых случаях, представляют собой агломераты, состоящие из 2–3 кристаллитов. Гистограмма размерного распределения НЧ для PtCu/C материала (рис. 2*d*), полученная по результатам обработки фотографий ПЭМ, имеет максимум в области размеров 4.5 нм и характеризуется широким размерным распределением частиц. Средний размер наночастиц для PtCu/C материала по результатам ПЭМ значительно выше рассчитанного по данным РФА среднего размера кристаллитов (табл. 1), что согласуется с литературными данными [22, 23] и может быть вызвано сложным строением наночастиц, в том числе – наличием в них рентгеноаморфной металлической оболочки [22].

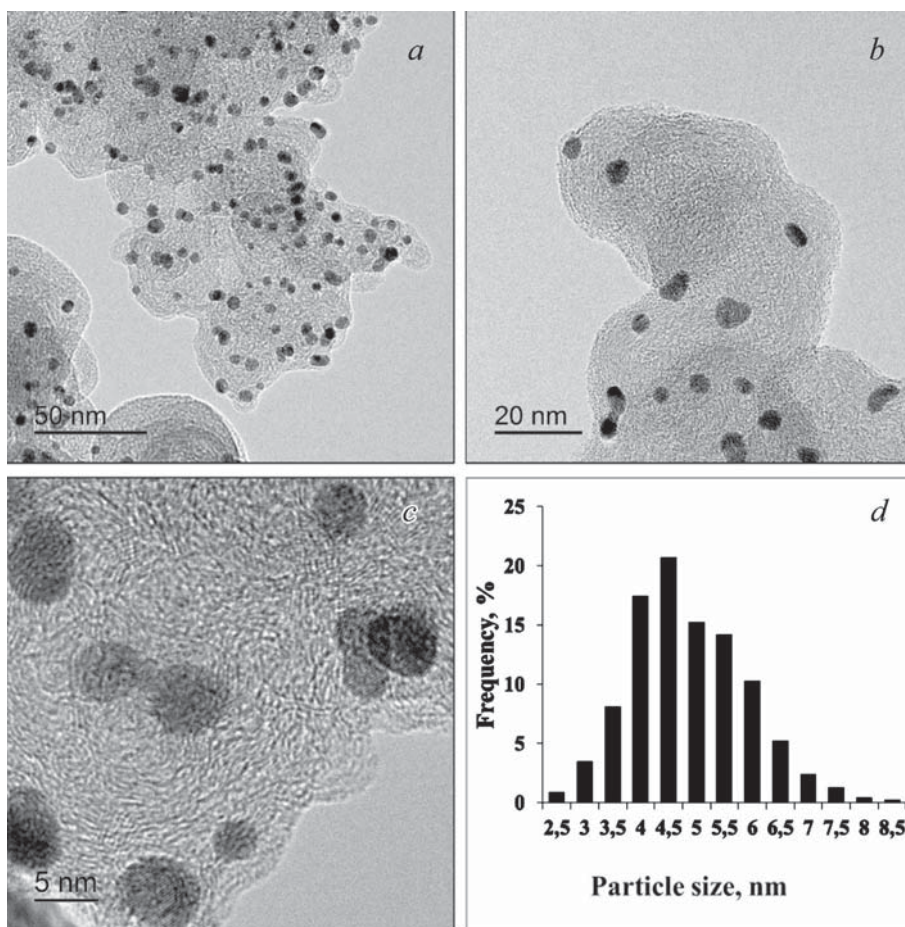


Рис. 2. Фотографии просвечивающей электронной микроскопии различных участков поверхности PtCu/C катализатора (*a, b, c*) и гистограмма распределения наночастиц по размерам для данного материала (*d*)
[Fig. 2. Transmission electron microscopy photographs of PtCu/C catalyst (*a, b, c*) and particle size distribution (*d*)

Таблица 2. Сравнение активности Pt/C и Pt-M (M = Ni, Co, Cu)/C катализаторов, где ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности, определенная по адсорбции/десорбции водорода (H_{upd}) или по окислению монослоя хемосорбированного СО, $m^2/g(Pt)$; $J_{уд}$ – удельная (в расчете на массу платины – А/г (Pt) или в расчете на площадь поверхности mA/cm^2 (Pt)) активность катализатора при потенциале 0.85 В; I_n и I_o – удельные токи максимумов электроокисления метанола прямого и обратного хода вольтамперограммы; $E_{нСО}$ – величина потенциала начала окисления монослоя хемосорбированного СО, В

[Table 2. Catalytic activity of commercial Pt/C and Pt-M (M = Ni, Co, Cu)/C materials, when: ESA – electrochemical surface area by hydrogen adsorption/desorption (H_{upd}) or CO-stripping, m^2/g (Pt); J_{spec} – specific activity (mass activity per mass Pt – A/g(Pt) and surface activity per electrochemical surface area – mA/cm^2 (Pt)) at 0.85 V; I_f and I_b – forward and backward current of methanol oxidation; E_{sCO} – potential value of starting CO-stripping, V

Образец [Sample]	ЭХАП, $m^2/g(Pt)$ [ESA, $m^2/g(Pt)$]		$J_{уд}$ (0.85 В) [J_{spec} (0.85 V)]		I_n [I_f]		I_o [I_b]		I_n/I_o [I_f/I_b]	$E_{нСО}$, В [E_{sCO} , V]
	H_{upd}	СО	А/г (Pt)	mA/cm^2 (Pt)	А/г (Pt)	mA/cm^2 (Pt)	А/г (Pt)	mA/cm^2 (Pt)		
Pt/C	102	100	34.4	0.034	307.8	0.30	248.1	0.25	1.24	0.64
PtCo/C	43	45	10.1	0.023	183.0	0.42	115.1	0.26	1.59	0.62
PtNi/C	45	45	17.5	0.039	250.3	0.56	172.0	0.38	1.46	0.62
PtCu/C	36	41	49.6	0.123	198.9	0.52	135.6	0.35	1.47	0.61

Расчет электрохимически активной площади поверхности платины, проведенный по количеству электричества, затраченному как на адсорбцию/десорбцию водорода (рис. 3а), так и на окисление монослоя хемосорбированного СО (рис. 3б), дал для 3-х PtM/C катализаторов близкие значения (около $40 m^2/g(Pt)$) и значительно большую величину ЭХАП (около $100 m^2/g(Pt)$) для коммерческого Pt/C катализатора Е-ТЕК 20 (табл. 2). Существенно меньшая площадь поверхности PtM/C катализаторов, скорее всего, обусловлена не столько большим размером кристаллитов, сколько более выраженной по сравнению с Pt/C агломерацией наночастиц [16, 26].

Отметим, что значение потенциала начала окисления СО для Pt/C катализатора более положительное, чем для PtM/C материалов (табл. 2). В тоже время для Pt/C катализатора характерен один узкий пик окисления СО (рис. 3б), в то время как для всех PtM/C катализаторов – широкие пики с несколькими максимумами (врезка на рис. 3б). Это согласуется с известными литературными данными [27] и может быть связано как с более широким размерным распределением наночастиц в случае сплавов, так и с неоднородным составом поверхности биметаллических наночастиц.

Сопоставление вольтамперограмм, измеренных в насыщенном кислородом 0.1 М растворе $HClO_4$ (рис. 4), демонстрирует различия в активности катализаторов. Наибольшие удельные токи (в расчете на массу платины) в области потен-

циалов 0.8–0.9 В демонстрируют коммерческий Pt/C и полученный нами PtCu/C катализаторы (табл. 2). Для PtNi/C и PtCo/C катализаторов характерны значительно более низкие удельные токи в реакции восстановления кислорода. При сопоставлении значений активности, отнесенной к ЭХАП катализаторов, PtCu/C образец проявляет значительно более высокую удельную активность (mA/cm^2), по сравнению с остальными изученными катализаторами. Сравнение кинетических токов катализаторов (i_k) в полулогарифмических координатах (врезка на рис. 4) подтвердило большую активность PtCu/C и Pt/C материала. Таким образом, каталитическая активность в РВК растет в ряду PtCu/C \approx Pt/C > PtNi/C > PtCo/C.

Характеристики электрокатализаторов в реакции окисления метанола (РОМ) изучали методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. На ЦВА в области потенциалов $E = 0.5–1.1$ В регистрируются обусловленные окислением метанола токи (рис. 5а), удельные величины которых приведены в табл. 2. PtNi/C катализатор продемонстрировал наибольшую среди биметаллических образцов величину масс-активности РОМ (табл. 2) как для прямого (J_n), так и для обратного (J_o) хода развертки потенциала. С другой стороны, значения тока окисления метанола ниже, чем для коммерческого Pt/C катализатора. В первую очередь это связано с меньшей ЭХАП биметаллических катализаторов, по сравнению с Pt/C. Действительно, все полученные биметаллические

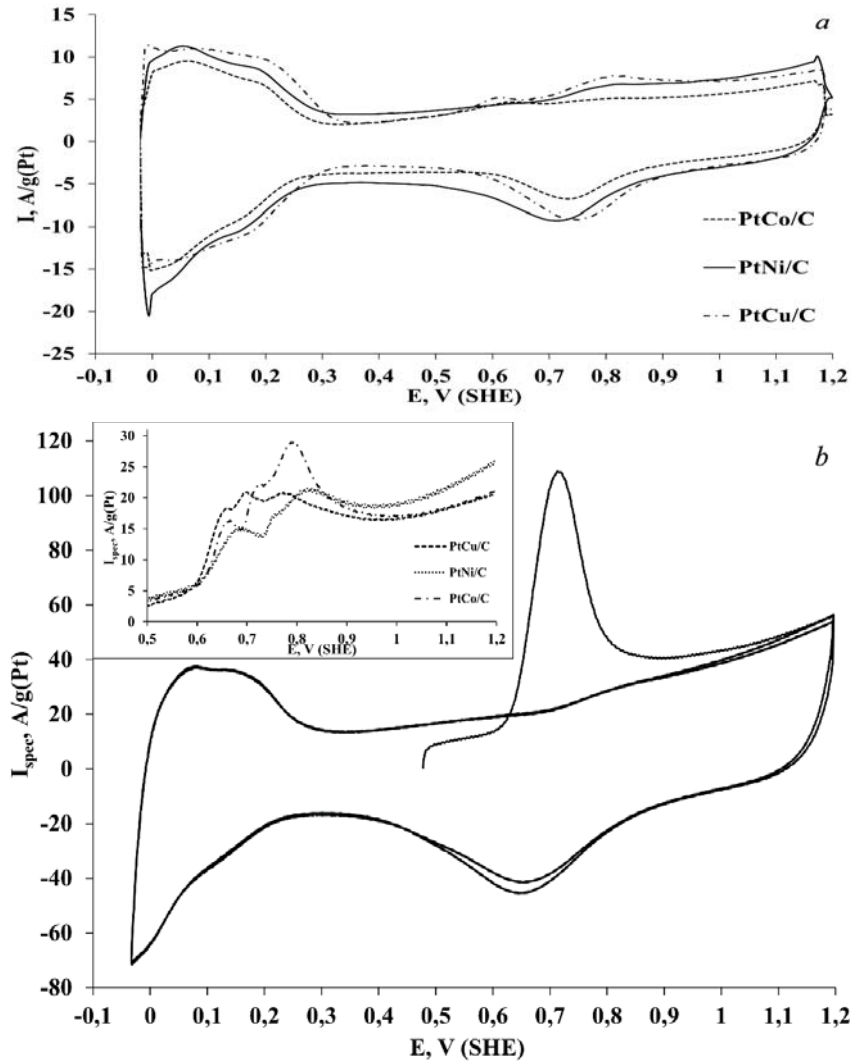


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для различных PtM/C материалов и коммерческого Pt/C материала E-ТЕК 20. Токи нормированы на массу платины. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М раствор HClO₄ (a) насыщенный Ar при атмосферном давлении, (b) после предварительной продувки CO и выдержки при 0.5 В

[Fig. 3. CV curves for different PtM/C catalysts and commercial Pt/C material E-TEK 20 in 0.1 M HClO₄ at scan rate – 20 mV s⁻¹ (a) saturated by Ar at room temperature, (b) CO-stripping]

катализаторы демонстрируют большие значения удельной активности ($I_{уд}$, mA/cm²), по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором (табл. 2).

Известно, что промежуточные продукты электроокисления метанола, особенно CO, блокируют поверхность катализатора и могут снижать его активность [26, 27]. Для характеристики чувствительности катализаторов к отравлению используют величину соотношения максимумов (токов) прямого и обратного пиков (J_n/J_o) на циклической вольтамперограмме (рис. 5a). Чем выше это соотношение, тем материал устойчивее к отравлению [26, 27]. Полученные биметаллические катализа-

торы характеризуются большими значениями J_n/J_o , чем коммерческий материал E-ТЕК 20 (табл. 2). Наибольшим соотношением характеризуется образец PtCo/C, что говорит о высокой степени его толерантности к промежуточным продуктам окисления метанола. Согласно литературным данным, большая толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола может быть связана с позитивным влиянием легирующего компонента на кинетику его электроокисления, что обусловлено электронным эффектом, бифункциональным механизмом доокисления CO, а также изменением размера и формы наночастиц [28, 29]. Отмеченные

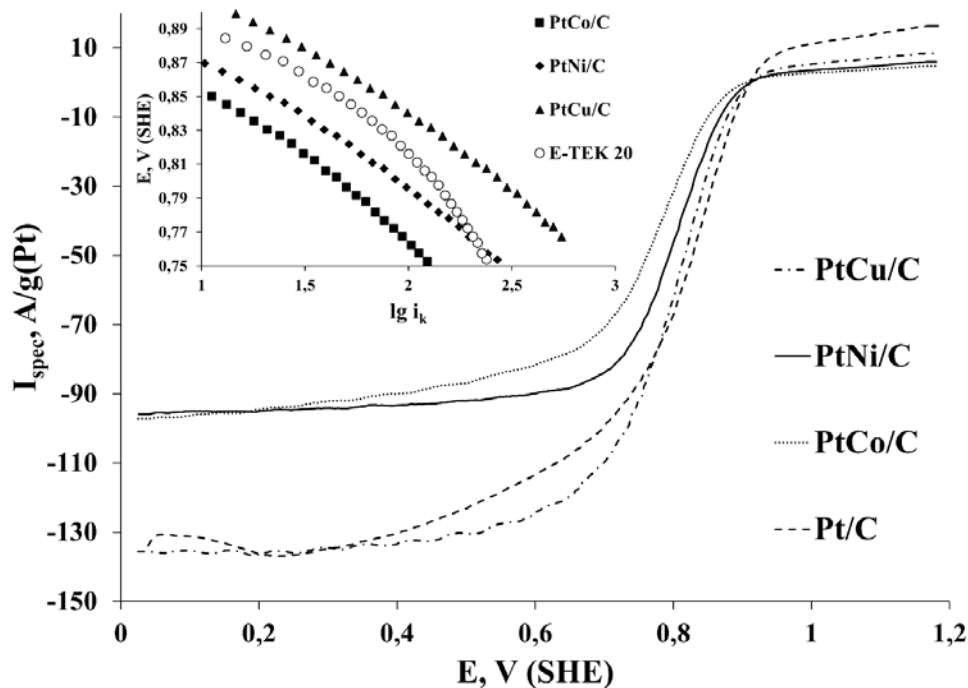


Рис. 4. Вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала для различных PtM/C материалов и коммерческого Pt/C материала E-ТЕК 20. На врезке показаны фрагменты вольтамперограмм в Тафельских координатах. Токи нормированы на массу платины. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, скорость вращения электрода 1600 об/мин. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 насыщенный O_2 при атмосферном давлении

[Fig. 4. LSV curves for different PtM/C catalysts and commercial Pt/C material E-TEK 20 in 0.1 M HClO_4 saturated by O_2 at room temperature. Insert: Tafel plots. A scan rate – 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, rotating speed – 1600 rpm]

характеристики легированных систем хорошо согласуются характером изменения потенциалов начала окисления СО, величина которых для всех биметаллических катализаторов более отрицательна, по сравнению с Pt/C материалом (см. табл. 2).

Более детальное изучение процесса электроокисления метанола на различных по составу катализаторах было проведено с помощью хроноамперометрии при потенциале 0.8 В (рис. 5b). Для изученных материалов величина удельного тока окисления метанола падает во времени с разной скоростью. Так для Pt/C катализатора резкий спад тока наблюдается уже в первые 100–200 секунд (рис. 5b), и если в начале измерений данный материал демонстрировал наибольшую величину катодного тока, то спустя 600 секунд его величина тока достигает минимального среди изученных материалов значения 18 А/г(Pt). Для биметаллических материалов ток падает медленнее, а его установившееся значение выше, чем для Pt/C (рис. 5b). Таким образом, несмотря на наибольшую масс-активность в начальный момент времени, отравление коммерческого материала E-ТЕК 20 происходит быстрее, чем у других исследованных

образцов. При этом наибольшую активность в реакции электроокисления метанола уже спустя 90 секунд после начала реакции проявляет PtNi/C катализатор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование структурно-морфологических характеристик и электрохимического поведения коммерческого Pt/C и синтезированных PtM/C электрокатализаторов с атомным соотношением Pt-M 1:1 показало, что для PtM/C материалов характерна меньшая площадь поверхности ($40 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$), по сравнению с Pt/C материалом - $100 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$. Однако несмотря на меньшую величину площади поверхности, наибольшую активность в реакции восстановления кислорода, близкую к активности коммерческого Pt/C катализатора E-ТЕК 20, демонстрирует PtCu/C образец. Наибольшую активность в реакции окисления метанола среди исследованных PtM/C катализаторов проявил PtNi/C катализатор, тем не менее, его активность оказалась ниже активности Pt/C катализатора. Этот же материал продемонстрировал наиболее высокую толерантность к продуктам окисления мета-

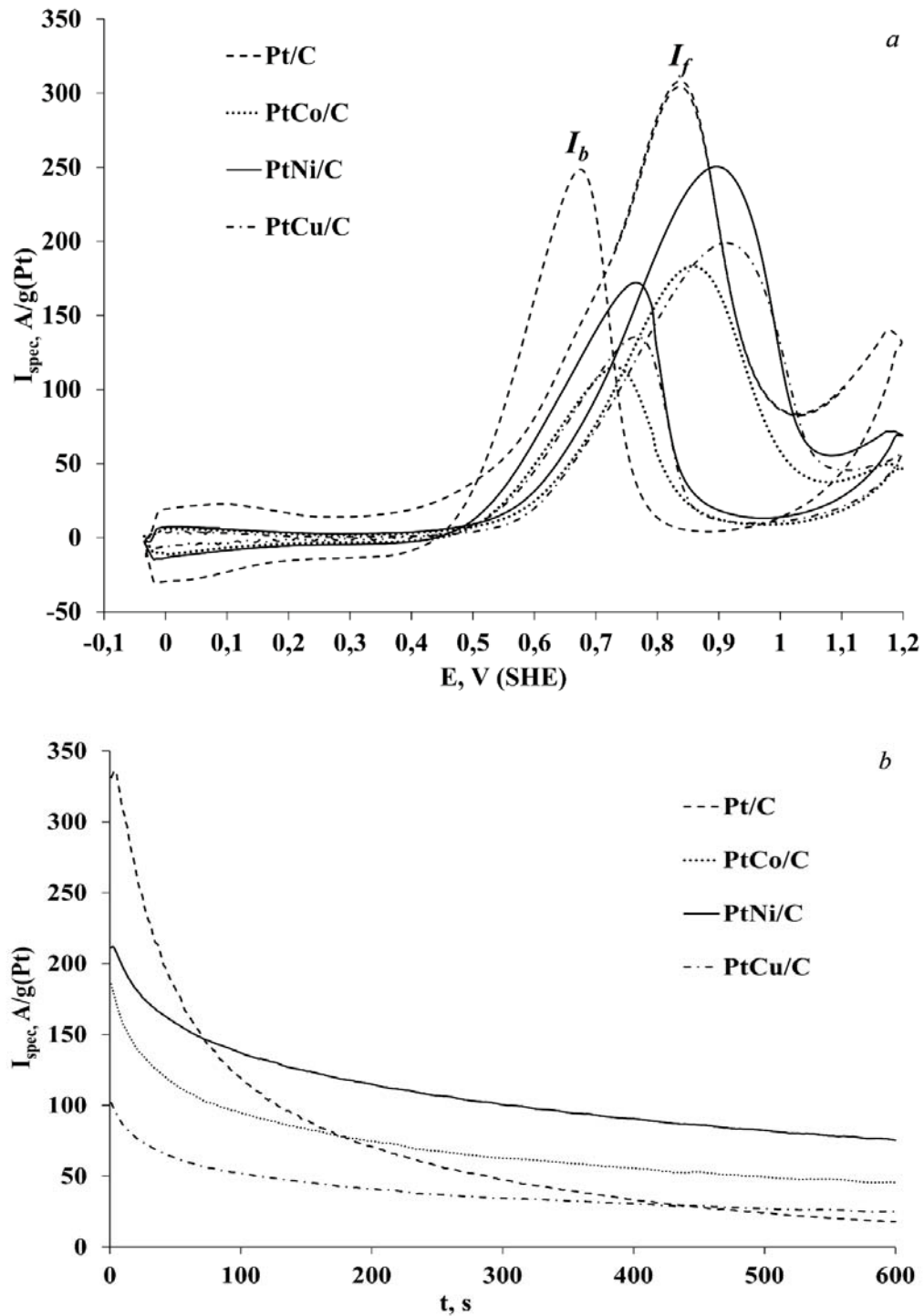


Рис. 5. (а) Циклические вольтамперограммы и (б) хроноамперограммы при потенциале 0.8 В для различных PtM/C материалов и коммерческого Pt/C материала E-ТЕК 20. Токи нормированы на массу платины. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH насыщенный Ar при атмосферном давлении

[Fig. 5. CV curves (a) and chronoamperometry (b) at 0.8 V for different PtM/C catalysts and commercial Pt/C material E-TEK 20 in 0.1 M HClO_4 +0.5 M CH_3OH at scan rate – 20 mV s^{-1} saturated by Ar at room temperature]

нола (наибольшую стабильность токов окисления метанола при $E=0.8$ В).

Таким образом, установлено, что легирование различными *d*-металлами может оказывать позитивное влияние на активность как в реакции электровосстановления кислорода, так и в реакции окисления метанола, однако меньшая, по сравнению с Pt/C катализатором площадь поверхности приводит к снижению активности в расчете на массу платины. Как следствие, необходимо повысить площадь PtM/C катализаторов за счет оптимизации методики синтеза, что, с учетом полученных результатов, должно привести к существенно повышению масс-активности в сочетании с более высокой, чем у Pt/C толерантностью к продуктам окисления метанола.

Авторы благодарят РФФИ (проект 16-38-60112 мол а дк) за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг В. А., Кулова Т. Л., Майорова Н. А., Доброхотова Ж. В., Пасынский А. А., Скудин А. М., Хазова О. А. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, с. 77–86.
2. Arict A. S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Van Schalkwijk W. *Nature Materials*, 2005, vol. 4, № 5, pp. 366–377.
3. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шаглаева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. // *Успехи химии*, 2012, т. 81, с. 191–220.
4. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скудин А. А. // *Электрохимия*, 2003, т. 39, № 9, с. 1027–1045.
5. Tiwari J. N., Tiwari R. N., Singh G., Kim K. S. // *NanoEnergy*, 2013, vol. 2, № 5, pp. 553–578.
6. Peng, Z., Yang, H. // *NanoToday*, 2009, vol. 4, № 2, pp. 143–164.
7. Yao Nie, Li Li and Zidong Wei. // *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 2168–2201.
8. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, vol. 56, pp. 9–35.
9. Colmenares L., Guerrini E., Jusys Z., et al. // *J. Appl. Electrochem.*, 2007, vol. 37, pp. 1413–1427.
10. Смирнова Н. В., Куриганова А. Б., Леонтьева Д. В., Леонтьев И. Н., Михейкин А. С. // *Кинетика и катализ*, 2013, т. 54, № 2, с. 265–272.
11. Lv H., Li D., Strmcnik D., Paulikas A. P., Markovic N. M., Stamenkovic V. R. // *Nano Energy*, 2016, vol. 29, pp. 149–165.
12. Brancovic S. R., McBreen J., Adzic R. R. // *Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 503, pp. 99–104.
13. Gasteiger H. A., Markovic N., Ross P. N., Cairns E. J. // *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 617–625.
14. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Дымникова О. В., Ластовина Т. А., Константинова Я. Б., Пруцакова Н. В. // *Неорг. материалы*, 2009, т. 45, с. 552–559.
15. Алексеенко А. А., Гутерман В. Е., Волочаев В. А., Беленов С. В. // *Неорг. материалы*, 2015, т. 51, № 12, с. 1355–1360.
16. Guterman V. E., Lastovina T. A., Belenov S. V., Tabachkova N. Y., Vlasenko V. G., et al. // *J. of Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, pp. 1307–1317.
17. Langford J. I., Wilson A. J. C. // *J. of Applied Crystallography*, 1978, vol. 11, № 2, pp. 102–113.
18. Гутерман В. Е., Алексеенко А. А., Волочаев В. А., Табачкова Н. Ю. // *Неорг. материалы*, 2016, т. 52, № 1, с. 25–30.
19. Беленов С. В., Гебретсadikan В. И., Гутерман В. Е., Скибина Л. М., Лянгузов Н. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2015, т. 17, № 1, с. 37–49.
20. Гудко О. Е., Ластовина Т. А., Смирнова Н. В., Гутерман В. Е. // *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, с. 68–72.
21. Алексеенко А. А., Беленов С. В., Волочаев В. А., Новомлинский И. Н., Гутерман В. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, с. 460–471.
22. Ръжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. // *Наноматериалы: Учебное пособие*. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008, с. 365.
23. Wang C., Dennis van der Vliet, Chang K.-C., You H., Strmcnik D., Schlueter J. A., Markovic N. M. and Stamenkovic V. R. // *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 19365–19368.
24. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y. // *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113–120.
25. van der Vliet D. F., Wang C., Li D., Paulikas A. P., Greeley J., Rankin R. B., Strmcnik D., Tripkovic D., Markovic N. M. and Stamenkovic, V. R. // *Angew. Chem*, 2012, vol. 124, pp. 3193–3196.
26. Acres G. J. K., Frost J. C., Hards G. A., Potter R. J., Ralph T. R., Thompsett D., Burstein G. T., Huchings G. J. // *Catal. Today*, 1997, vol. 38, pp. 393–400.
27. Wasmus S., Kuver A. // *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 461, pp. 14–31.
28. Liu Z. L., Ling X. Y., Su X. D., Lee J. Y. and Gan L. M. // *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp. 1–7.
29. Mu Y. Y., Liang H. P., Hu J. S., Jiang L. and Wan L. J. // *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 22212–22216.

PtM (M = Ni, Co, Cu)/C CATALISTS: SYNTHESIS, STRUCTURE, ACTIVITY IN OXYGEN REDACTION AND METHANOL OXIDATION REACTION

© 2017 V. S. Menshchikov, S. V. Belenov, V. E. Guterman, V. A. Volochaev

Southern Federal University, 7 Zorge str., 344090 Rostov-on-Don, Russia
e-mail: serg1986chem@mail.ru

Received 21.12.2016

Abstract. The purpose of this work is study to correlation between structure, electrochemically active surface area and activity in the oxygen reduction reaction and methanol electrooxydation of obtained by wet-synthesis PtM/C (M = Ni, Co, Cu) materials with atomic ratio Pt-M 1:1 and a commercial Pt/C material E-TEK 20.

Bimetallic PtM/C electrocatalysts were obtained by chemical reduction of metals from their compounds a carbon (Vulcan XC-72, Cabot) suspension based on two-component water-organic solvent at pH = 10 (excess of NH₃). The characterization of PtM/C materials was performed by powder X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and cycle voltammetry (CV).

The average crystallite size according XRD for the received materials have from 1.7 to 2.5 nm and a platinum content of materials is 20–27 % by weight. It was found that PtM/C catalysts have a smaller value of surface area – 40 m²/g (Pt) as compared with Pt/C catalyst – 100 m²/g(Pt). But despite this fact mass-activity (activity per mass of platinum, A/g(Pt)) in the oxygen reduction reaction (ORR) PtCu/C catalyst have not inferior to commercial Pt/C material. All of PtM/C materials demonstrated a high specific activity (activity per real surface area, mA/cm²) in the reaction of methanol oxidation (MOR) and a high tolerance for intermediate of methanol oxidation.

It was found that the alloying of various d-metals can have a positive effect on the activity in the reaction of oxygen electroreduction, methanol electrooxydation and a high tolerance for intermediate of methanol oxidation. However, for increase of the mass-activity it necessary to obtain of PtM/C catalysts with higher surface area.

Keywords: bimetallic nanoparticles, oxygen reduction reaction, methanol electrooxidation, fuel cells.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the Russian Foundation for Basic Research (project 16-38-60112 mol_a_dk) for the financial support of research.

REFERENCES

1. Grinberg V. A., Kulova T. L., Maiorova N. A., Skundin A. M., Khazova O. A., Dobrokhotova Zh. V., Pasynskii A. A. *In Russian Journal of Electrochemistry*, 2007, vol. 43, no. 1, pp. 75–84. DOI: 10.1134/S1023193507010119
2. Aricr A. S., Bruce, P., Scrosati B., Tarascon J.-M., Van Schalkwijk W. *Nature Materials*, 2005, vol. 4, no. 5, pp. 366–377. DOI:10.1038/nmat1368
3. Yaroslavtsev A. B., Dobrovolsky Yu. A., Shaglaeva N. S., Frolova L. A., Gerasimova E. V., Sanginov E. A. *In Russian Chemical Reviews*, 2012, vol. 81, no.3, pp. 191–220. DOI:10.1070/RC2012v081n03ABEH004290.
4. Bagotzky V. S., Osetrova N. V., Skundin A. M. *In Russian Journal of Electrochemistry*, 2003, vol. 39, no. 9, pp. 919–934. DOI: 10.1023/A:1025719619261.
5. Tiwari J. N., Tiwari R. N., Singh G., Kim K. S. *Nano Energy*, 2013, vol. 2 no. 5, pp. 553–578. DOI: 10.1016/j.nanoen.2013.06.009
6. Peng Z., Yang H. *Nano Today*, 2009, vol. 4 no. 2, pp. 143–164. DOI: 10.1016/j.nantod.2008.10.010
7. Yao Nie, Li Li and Zidong Wei. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, vol. 44, pp. 2168–2201. DOI: 10.1039/C4CS00484A
8. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, vol. 56, pp. 9–35. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
9. Colmenares L., Guerrini E., Jusys Z., et al. *J. Appl Electrochem*, 2007, vol. 37, pp. 1413–1427. DOI: 10.1007/s10800-007-9353-x
10. Smirnova N. V., Kuriganova A. B., Leont'eva D. V., Leont'ev I. N., Mikheikin A. S. *Kinetics and Catalysis*, 2013, vol. 54, no. 2, pp. 255–262. DOI: 10.1134/S0023158413020146
11. Lv H., Li D., Strmcnik D., Paulikas A. P., Markovic N. M., Stamenkovic V. R. *Nano Energy*, 2016, vol. 29, pp. 149–165. DOI: 10.1016/j.nanoen.2016.04.008

12. Brancovic S. R., McBreen J., Adzic R. R. *Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 503, pp. 99–104. DOI: 10.1016/S0022-0728(01)00349-7
13. Gasteiger H. A., Markovic N., Ross P. N., Cairns E. J. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, pp. 617–625. DOI: 10.1021/j100053a042.
14. Guterman V. E., Belenov S. V., Dymnikova O. V., Lastovina T. A., Konstantinova Y. B., Prutsakova N. V. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, no. 5, pp. 498–505. DOI: 10.1134/S0020168509050082
15. Alekseenko A. A., Guterman V. E., Volochaev V. A. and Belenov S. V. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 12, pp. 1258–1263. DOI: 10.1134/S0020168515120018
16. Guterman V. E., Lastovina T. A., Belenov S. V., Tabachkova N. Y., Vlasenko V. G., et al. *J. of Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, pp. 1307–1317. DOI: 10.1007/s10008-013-2314-x
17. Langford J. I., Wilson A. J. C. *J. of Applied Crystallography*, 1978, vol. 11, no. 2, pp. 102–113.
18. Guterman V. E., Alekseenko A. A., Volochaev V. A., Tabachkova N. Yu. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 1, pp. 23–28. DOI: 10.1134/S002016851601009X
19. Belenov S. V., Gebretsadik V. I., Guterman V. E., Skibina L. M., Ljanguzov N. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 37–49. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_1_2015_005.pdf
20. Gudko O. E., Smirnova N. V., Lastovina T. A., Guterman V. E. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, no. 5–6, pp. 309–318. DOI: 10.1134/S1995078009050085
21. Alekseenko A. A., Belenov S. V., Volochaev V. A., Novomlinskij I. N., Guterman V. E. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 460–471. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_4_2016_002.pdf
22. Ryzhonkov D. I., Levina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterials: Textbook*. Moscow, Binom Knowledge Laboratory Publ., 2008, p. 365. (in Russian)
23. Wang C., Dennis van der Vliet, Chang K.-C., You H., Strmcnik D., Schlueter J. A., Markovic N. M. and Stamenkovic V. R. *J. Phys. Chem. C*, 2009, vol. 113, pp. 19365–19368. DOI: 10.1021/jp908203p
24. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113–120. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.11.041
25. van der Vliet D. F., Wang C., Li D., Paulikas A. P., Greeley J., Rankin R. B., Strmcnik D., Tripkovic D., Markovic N. M. and Stamenkovic V. R. *Angew. Chem*, 2012, vol. 124, pp. 3193–3196. DOI: 10.1002/ange.201107668
26. Acres G. J. K., Frost J. C., Hards G. A., Potter R. J., Ralph T. R., Thompsett D., Burstein G. T., Huchings G. J. *Catal. Today*, 1997, vol. 38, pp. 393–400. DOI: 10.1016/S0920-5861(97)00050-3
27. Wasmus S., Kuver A. *J. Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 461, pp. 14–31. DOI: 10.1016/S0022-0728(98)00197-1
28. Liu Z. L., Ling X. Y., Su X. D., Lee J. Y. and Gan L. M. *J. Power Sources*, 2005, vol. 149, pp 1–7. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.009
29. Mu Y. Y., Liang H. P., Hu J. S., Jiang L. and Wan L. J. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 22212–22216. DOI: 10.1021/jp0555448.

Меньщиков Владислав Сергеевич – студент, н. с., Южный федеральный университет; тел.: +7 (988) 9477431, e-mail: men.vlad@mail.ru

Беленов Сергей Валерьевич – к. х. н., с. н. с., Южный федеральный университет; тел.: +7 (904) 4499483, e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Алексеенко Анастасия Анатольевна – ассистент, химический факультет, кафедра электрохимии, Южный федеральный университет; тел.: +7 (988) 5888468, e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Волочаев Вадим Александрович – к. х. н., с. н. с., химический факультет, кафедра электрохимии, Южный федеральный университет; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: v.a.volotchaev@mail.ru

Menshchikov Vladislav S. – student, Researcher, Southern Federal University; ph.: +7 (988) 9477431, e-mail: men.vlad@mail.ru

Belenov Sergey V. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Southern Federal University, ph.: +7 (904) 4499483, e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Alekseenko Anastasia A. – postgraduate student, Assistant, Chemistry Department, Southern Federal University; ph.: +7 (988) 5888468, e-mail: an-an-alekseenko@yandex.ru

Volochaev Vadim A. – Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Chemistry Department, Southern Federal University; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: v. a.volotchaev@mail.ru