



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 544.65

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

Влияние морфологии и состава триметаллических PtCuAu/C катализаторов на активность и стабильность в реакции окисления метанола

В. С. Меньшиков[✉], С. В. Беленов, А. Ю. Никулин

Южный федеральный университет,
ул, Большая Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону 344006, Российская Федерация

Аннотация

Проведено исследование влияния способа получения триметаллических PtCuAu/C катализаторов на их активность в реакции окисления метанола.

Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии изучены структурные характеристики синтезированных триметаллических катализаторов. Наночастицы материала, полученного гальваническим методом синтеза, имеют размер в два раза больше (~ 6 нм), чем наночастицы материала, полученного совместным осаждением прекурсоров металлов. По результатам ускоренного стресс-тестирования катализаторов установлено, что материал, полученный гальваническим методом замещения атомов меди на золото, обладает большей активностью в реакции окисления метанола после стресс-тестирования, чем коммерческий Pt/C аналог.

Данное исследование показывает перспективность получения и использования многокомпонентных платино-содержащих наночастиц, нанесенных на углеродный носитель, как эффективных катализаторов для использования в метанольных топливных элементах.

Ключевые слова: метанольные топливные элементы, катализ, триметаллические катализаторы, гальванический метод синтеза

Источник финансирования: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90140.

Благодарности: Авторы выражают благодарность «Системы для микроскопии и анализа» (Сколково, Москва) за проведение ПЭМ и ЭРС исследований.

Для цитирования: Меньшиков В. С., Беленов С. В., Никулин А. Ю. Влияние структуры триметаллических катализаторов на активность и стабильность в реакции окисления метанола. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(1): 76–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

For citation: Menshchikov V. S., Belenov S. V., Nikulin A. Yu. Effect of the morphology and composition of trimetallic PtCuAu/C catalysts on the activity and stability of the methanol oxidation reaction. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(1): 76–87. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9057>

✉ Меньшиков Владислав Сергеевич, e-mail: men.vlad@mail.ru

© Меньшиков В. С., Беленов С. В., Никулин А. Ю., 2022



1. Введение

Изучение протекания реакции электроокисления метанола (РОМ) имеет большое практическое значения для коммерциализации прямых метанольных топливных элементов (ПМТЭ). Несмотря на многочисленные исследования в области ПМТЭ, их широкое использование сдерживается несколькими факторами: медленная реакция окисления метанола, отравление каталитического слоя промежуточными продуктами окисления, а также высокой стоимостью самих катализаторов, содержащих благородные металлы. Эти проблемы актуальны как для анодного катализатора окисления метанола [1], так и для катодного катализатора восстановления кислорода. При этом еще одной важной проблемой катодных катализаторов является кроссовер метанола в катодное пространство [2]. Наночастицы Pt, нанесенные на высокодисперсный углеродный носитель, являются одним из наиболее распространенных катализаторов, однако, довольно высокая стоимость этого металла в сочетании с низкой толерантностью к промежуточным продуктам окисления остаются главной проблемой, мешающей широкому использованию Pt в качестве анода и/или катода в ПМТЭ.

Механизм окисления метанола в кислой среде можно представить в виде последовательности нескольких этапов [3].

1. Электроадсорбция молекул метанола на Pt-электроде с последующим образованием промежуточных продуктов, таких как -СНО, -СООН, -СО и др.

2. Образование Pt-ОН на поверхности катализатора в результате разложения воды с последующим участием гидроксильных групп в окислении промежуточных продуктов.

3. Удаление образовавшегося CO_2 .

Среди промежуточных продуктов окисления метанола наибольший вред представляет СО. Молекулы СО хемосорбируются на поверхности Pt-катализатора, что приводит к блокировке активных участков поверхности и снижает активность катализатора. Одним из возможных путей решения данной проблемы является изменение электронной структуры металла за счет легирования Pt-катализатора различными благородными (Pd, Ru, Au) и некоторыми переходными *d*-металлами (Cu, Ni, Fe, Co и др.), которые способствуют удалению СО с поверхности, облегчая его окисление до CO_2 [4–6]. Общеизвестным катализатором с пониженной, по сравнению с чистой Pt, чувствительностью к СО являются PtRu

сплавы [7–8]. Однако ввиду относительно высокой стоимости легирующего компонента Ru, наиболее актуальными являются катализаторы, легированные переходными *d*-металлами, такие как PtNi [9], PtCu [10], PtCo [10–11].

Так авторы [10] показали, что полученные PtCo/C и PtCu/C катализаторы продемонстрировали большую активность в реакции окисления, по сравнению с PtRu/C. При этом в работе было отмечено, что в процессе стандартизации (активации) поверхности может происходить растворение легирующего компонента с поверхности катализатора, и переходящие в электролит ионы меди могут исказить результаты экспериментальных исследований.

В работе [4] было показано, что легирование платины атомами меди увеличивает каталитическую активность в реакциях окисления метанола и восстановления кислорода, соответственно, в 5 и 2 раза по сравнению с Pt/C. Позитивное влияние легирующего компонента на активность Pt катализаторов может быть объяснено двумя эффектами. Первый – бифункциональный механизм катализа, при котором высокая скорость окисления метанола обусловлена более легкой адсорбцией ОН групп на поверхности легирующего компонента, что в свою очередь приводит к более быстрому окислению хемосорбированных молекул СО на соседних участках поверхности Pt [12]. Второй – электронный эффект, связанный с электронным взаимодействием атомов легирующего компонента с атомами Pt. Данный эффект приводит к уменьшению энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью катализатора. Как уже говорилось ранее, главным недостатком биметаллических PtCu/C катализаторов является возможное селективное растворение легирующего компонента в процессе их функционирования [10]. За последние два года получение и модифицирование биметаллических PtCu/C катализаторов является актуальной задачей для исследователей всего мира. Кроме того, все больше и больше групп сосредотачиваются на получении и исследовании триметаллических наночастиц (НЧ), содержащих Cu: PtCuNi [13], PtCuAu [14], PtPdCo [15], PtCuCo [16] и др. Ранее было показано [18–19], что замещение атомов Cu на атомы Au на поверхности платиносодержащего катализатора способствует не только увеличению активности в РОМ и реакции восстановления кислорода (РВК), но и уменьшению селективного растворения легирующего компонента в электрохимической ячейке

ке. Однако, неясным остается вопрос о взаимосвязи структуры с активностью и стабильностью триметаллических катализаторов.

Целью настоящей работы было исследование взаимосвязи структуры, активности в РОМ и стабильности триметаллических PtCuAu/C катализаторов, полученных различными способами.

2. Экспериментальная часть

Синтез триметаллических PtCuAu/C катализаторов проводился двумя разными способами. В первом случае получение катализатора проходило в две стадии. На первой стадии был получен PtCu/C материал со структурой твердого раствора с теоретическим соотношением Pt:Cu – 1:1 [18–19]. Для этого к водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan-XС72 добавляли необходимое количество прекурсоров $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия, массовая доля патины 37.6 %) и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.) из расчета, что массовые доли металлов составят 30 % масс. Pt и 10 % масс. Cu. Затем при постоянном перемешивании приливался избыток 0.5 М раствора NaBH_4 для совместного восстановления Pt и Cu. Более подробно данная методика синтеза описана в [20–21]. Далее, после фильтрации и сушки, часть полученного на первой стадии PtCu/C катализатора использовали на второй стадии синтеза. Для этого к навеске PtCu/C материала добавляли водно-этиленгликолевый раствор, полученную суспензию диспергировали ультразвуком и приливали рассчитанное количество прекурсора золота $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Аурат, Россия, массовая доля золота 49.04 %) при постоянном перемешивании. Количество прекурсора золота рассчитывали таким образом, чтобы при полном восстановлении содержание золота в полученном материале составляло 5 ат. % от металлической фазы. При этом после добавления прекурсора золота происходило гальваническое замещение атомов Cu с поверхности катализатора на атомы Au. После выдержки суспензии при постоянном перемешивании в течение 30 минут, полученную суспензию фильтровали, многократно промывали водой и изопропиловым спиртом, а затем сушили над P_2O_5 . Полученный катализатор маркировали как PtCuAu/C_G.

Другой способ синтеза PtCuAu/C катализатора основан на совместном восстановлении прекурсоров трех металлов раствором NaBH_4 в водно-этиленгликолевой суспензии [18–19]. При этом теоретический расчет массовых долей ме-

таллов соответствовал материалу PtCuAu/C_G. Такой катализатор маркировали как PtCuAu/C_A.

Массовую долю металлов определяли методом термогравиметрии по массе несгоревшего остатка. Для этого исследуемый образец помещали в заранее прокаленный тигель с постоянной массой и производили термообработку в муфельной печи в воздушной атмосфере при 800 °С в течение 40 минут. При этом следует учитывать, что несгораемый остаток состоит из Pt, Au и CuO. Соотношение металлов Pt : Cu и Pt : Cu : Au в полученных катализаторах 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) [22].

Фазовый состав материалов и средний размер кристаллитов определялся методом порошковой рентгенографии при комнатной температуре на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15 до 55 градусов, с шагом 0.02 градуса и скоростью регистрации 2 градуса в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [23]:

$$D = \frac{K\lambda}{\text{FWHM} \cdot \cos\theta},$$

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

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполняли с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL). Навески материалов массой 0.5 мг помещали в 1 мл гептана, полученную суспензию гомогенизировали в ультразвуке в течение 2–3 минут и наносили на никелевую сеточку, покрытую тонким слоем аморфного углерода. Материалы исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с применением средств электронно-зондового микрорентгеноспектрального анализа элементного состава (ЭРС). Электрохимическое поведение катализаторов исследо-

вали при комнатной температуре на вращающемся дисковом электроде в трехэлектродной ячейке методом циклической вольтамперометрии на потенциостате VersaSTAT 3. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, с потенциалом 0.208 В. Далее все потенциалы в работе будут пересчитаны относительно потенциала обратимого водородного электрода. Для нанесения исследуемого катализатора на рабочий электрод готовили каталитические чернила по методике, описанной в [24]. Для этого образец катализатора массой 0.0060 г помещали в смесь 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5 % спиртового раствора Nafion (DuPont). Полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 минут, а затем диспергировали ультразвуком в течение того же времени, при этом следили за температурой каталитических чернил, которая не поднималась выше 25 °С [25–26]. Процедуру перемешивания повторяли, а затем аликвоту чернил 6 мкл наносили на торец дискового электрода, сушили при вращении 700 об/мин при комнатной температуре, при этом поверхность дискового электрода предварительно была отполирована и обезжирена, согласно рекомендациям производителя.

Стандартизацию поверхности каталитического слоя проводили в 0.1 М растворе HClO_4 , насыщенным Ag в течение 30 минут, в диапазоне потенциалов 0.04–1.20 В при скорости развертки 200 мВ/с. После стандартизации электролит заменяли на свежеприготовленный 0.1 М HClO_4 (Sigma Aldrich) для исключения влияния растворенных ионов меди на значения измеряемых характеристик. После этого ячейка снова насыщалась аргоном и проводилось измерение электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Значения ЭХАП рассчитывались по электрохимической адсорбции и десорбции водорода [27] по формуле:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q_{\text{H}}}{R \cdot m},$$

где Q_{H} – среднее количество электричества затрачиваемое на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода; R – количество электричества, затрачиваемое на адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода, которое составляет 210 мкКл/см²; m – масса платины на электроде (масса платины рассчитывалась из массы нанесенного каталитического слоя на рабочий

электрод с учетом массовой доли металлов). Данный подход к расчету величины ЭХАП успешно применяется не только для Pt/C, но и для биметаллических катализаторов [28]. Кроме того, для биметаллических катализаторов была показана хорошая корреляция величин ЭХАП, измеренных независимо методом адсорбцию/десорбцию монослоя атомарного водорода и методом оценки площади по окислению монослоя хемосорбированного СО [18–19].

Оценку активности катализаторов в РОМ проводили в 0.1 М HClO_4 с добавлением 0.5 М CH_3OH со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. При этом для оценки активности в РОМ были использованы общепринятые характеристики ЦВА [29], такие как: $Q_{\text{CH}_3\text{OH}}$ – количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала; а также $I_{\text{макс}}$ – максимальная плотность тока на прямом ходу развертки потенциала. Для оценки толерантности катализаторов к промежуточным продуктам окисления метанола регистрировались хроноамперограммы в аналогичных условиях при потенциале 0.87 В течение 30 минут. Потенциал 0.87 В соответствует потенциалу прямого пика окисления метанола. Увеличение поляризующего потенциала нецелесообразно из-за формирования пассивирующих оксидных соединений на поверхности электроактивных частиц катализатора, что, наряду с адсорбцией продукта окисления – монооксида углерода, может являться причиной наблюдаемого падения тока на хроноамперограммах. Для оценки толерантности были рассчитаны коэффициенты $K = \frac{I_{\text{конеч}}}{I_{\text{нач}}} \cdot 100\%$ – степень остаточного тока

после 30 минут, где $I_{\text{нач}}$ и $I_{\text{конеч}}$ – начальные и конечные плотности токов на хроноамперограмме соответственно, и $\delta = \frac{100}{I_0} \cdot (dI/dt)_{t>500}$ – ко-

эффициент долгосрочного отравления СО [30], учитывающий наклон кривой, где I_0 – плотность тока в начале поляризации обратно экстраполированного из линейного спада тока, $(dI/dt)_{t>500}$ – наклон линейного затухания тока.

Для оценки стабильности полученных катализаторов был выбран режим многократного циклирования (1000 циклов) в диапазоне потенциалов 0.4–1.6 В со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с [31]. По завершению стресс-тестирования в электрохимической ячейке к электролиту добавляли 0.5 М CH_3OH и проводили

съемку ЦВА и хроноамперограмм. Стабильность катализаторов в РОМ оценивали путем сравнения параметров, характеризующих активность и толерантность материалов. Все потенциалы в данной работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

3. Результаты и обсуждение

2.1. Исследование состава и структуры PtCuAu/C материалов

Массовая доля металлов в полученных катализаторах оказалась близка к расчетной (40 % масс.) и составила 34 – 37 % масс. (табл. 1). Широкий максимум отражения в области углов 2θ около 41° на рентгенограмме PtCu/C катализатора (рис. 1а) смещен в область больших значений углов 2θ (рис. 1), по сравнению с фазой платины ($2\theta = 39.8^\circ$), что обусловлено образованием твердого раствора PtCu. При последующем гальваническом замещении части меди на зо-

лото на рентгенограмме наблюдается меньший сдвиг максимума Pt(111), по сравнению с PtCu/C материалом, что может быть связано с образованием твердого раствора PtCuAu, поскольку параметр решетки золота (3.83 \AA) больше, чем у платины и меди. Аналогичное положение максимума демонстрирует PtCuAu/C_A материал, полученный совместным восстановлением прекурсоров. Для данного материала наблюдаются также дополнительные слабовыраженные пики фазы золота в области 2θ около 38° и 44° , соответствующие Au(111) и Au(200). Данные максимумы свидетельствуют о наличии отдельной фазы Au в PtCuAu/C_A материале и, соответственно, неполном вхождении золота в состав твердого раствора PtCu. Отметим, что на дифрактограммах изученных катализаторов не наблюдается пиков, соответствующих фазам чистой меди и её оксидов. Тем не менее нельзя исключить наличие аморфизованных структур [32]. Средний

Таблица 1. Состав и структурные характеристики для PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов

Материал	Состав (РФЛА)	$\omega(\text{Me})$	D_{cp} , нм	Параметр кристаллической решетки, \AA	D_{cp} ПЭМ, нм
PtCu/C	Pt_1Cu_1	37 ± 1	1.9 ± 0.3	3.79	–
PtCuAu/C_G	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.51}\text{Au}_{0.10}$	34 ± 1	2.0 ± 0.3	3.82	6.5
PtCuAu/C_A	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.49}\text{Au}_{0.10}$	36 ± 1	2.6 ± 0.3	3.83	2.9
JM20	Pt	40 ± 1	2.0 ± 0.2	3.94	3.6*

*Результаты ПЭМ для JM20 из литературы [37]

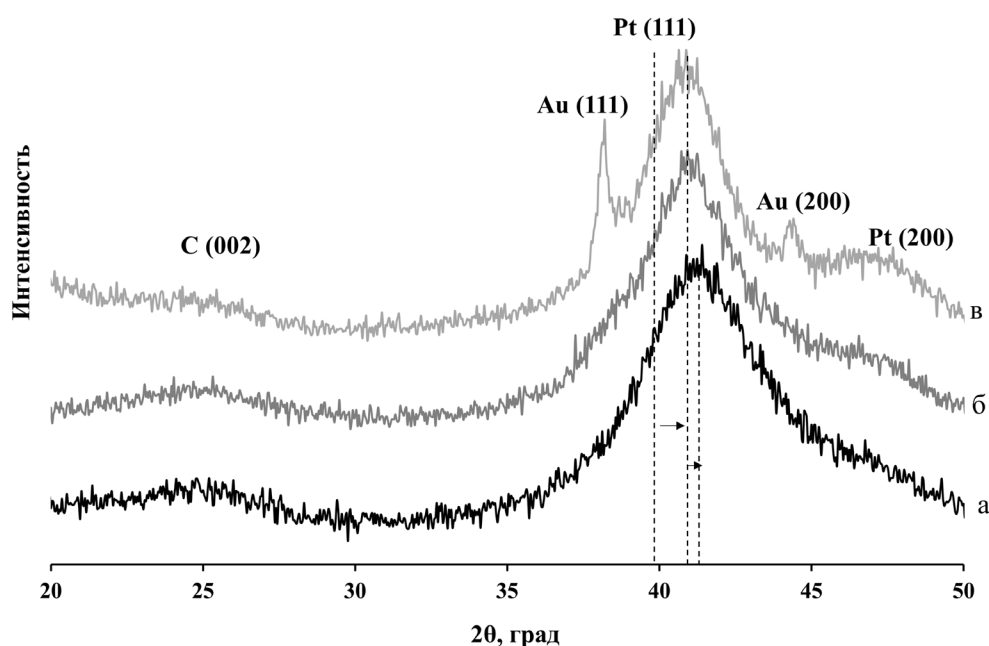


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (а) PtCu/C, (б) PtCuAu/C_G и (в) PtCuAu/C_A катализаторов

размер кристаллитов для полученных катализаторов, определенный по уравнению Шеррера, находится в диапазоне 1.9–2.6 нм.

По результатам ПЭМ (рис. 2) полученные PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A катализаторы характеризуются равномерным распределением металлических НЧ по поверхности углеродного носителя. Для определения среднего размера и размерного распределения металлических НЧ была проведена обработка фотографий ПЭМ, для каждого материала определен размер не менее 400 частиц. Установлено, что средний размер наночастиц для PtCuAu/C_G материала составил 6.5 нм (табл. 1), что значительно выше, чем для PtCuAu/C_A катализатора, средний размер частиц которого – 2.7 нм. При этом для PtCuAu/C_A характерно узкое размерное распределение наночастиц, в то время как PtCuAu/C_G образец характеризуется широким распределением НЧ по размерам – от 2 до 12 нм (см. гистограммы на рис. 2). Отметим, что средний размер НЧ по данным ПЭМ для исследованных катализаторов оказался больше по сравнению со средним размером кристаллитов, рассчитанным по уравне-

нию Шеррера (табл. 1) [33], что указывает на поликристалличность частиц. По всей видимости больший размер НЧ для PtCuAu_G катализатора связан с большим размером наночастиц исходного PtCu/C катализатора, что обусловлено особенностями методики боргидридного синтеза. Так, в работе [34] было показано, что полученный в аналогичных условиях PtCu/C материал имеет средний размер НЧ около 5.5 нм. По-видимому, гальваническое замещение золота приводит лишь к незначительному укрупнению PtCu НЧ.

Фактический состав полученных материалов оказался близким к рассчитанному по загрузке прекурсоров (табл. 1). Для ЭРС анализа элементного состава отдельных участков поверхности PtCuAu/C материалов использовали метод элементного картирования. По данному ЭРС видно, что большинство металлических наночастиц содержат атомы Pt, Cu и Au. Интенсивность сигнала от атомов золота существенно ниже, что связано с его меньшей атомной долей в материале, по сравнению с другими металлами. Для более детального анализа сетку трафарета, состоящую из эллипсов, нанесенную на места локализации

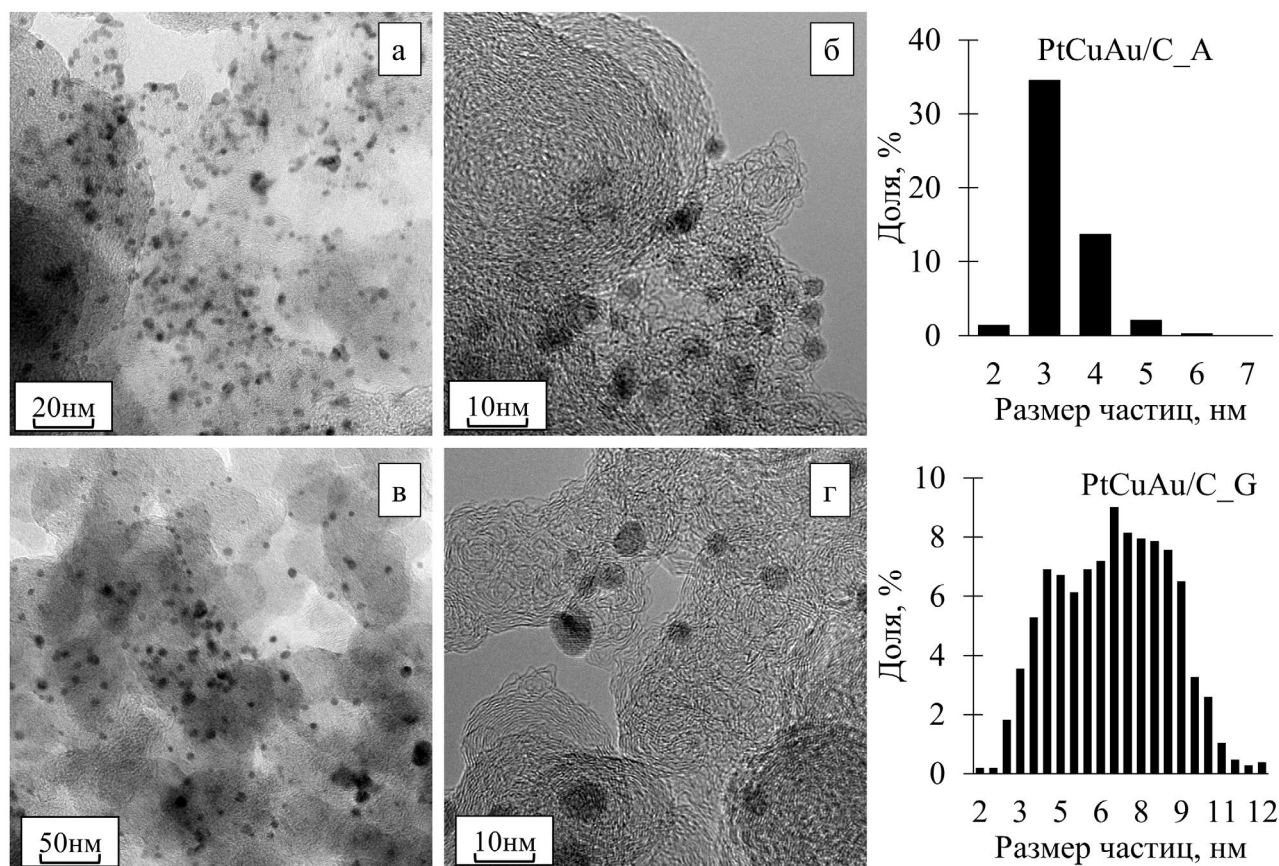


Рис. 2. Фотографии ПЭМ а,б – образца PtCuAu/C_A; в,г – образца PtCuAu/C_G и гистограммы распределения наночастиц по размерам. Для анализа было выбрано 1000 частиц каждого материала

Pt (красным цветом) и золота (желтым), перенесли на фотографии, отображающие места локализации других металлов (рис. 3). Из рисунка видно, что не всегда все три компонента входят в состав одних и тех же наночастиц. Например, в материале PtCuAu/C_G кроме триметаллических PtCuAu наночастиц присутствуют биметаллические CuAu наночастицы, поскольку для желтых эллипсов наблюдается несовпадение локализации атомов золота и платины. Для PtCuAu/C_A материала наличие CuAu наночастиц не характерно (рис. 3б, рис. 3в).

2.2. Изучение активности и стабильности PtCuAu/C катализаторов

Перед измерением активности катализаторов методом циклической вольтамперометрии проводили электрохимическую стандартизацию электродов [18–21]. На стадии электрохимической стандартизации полученных PtCuAu/C катализаторов на ЦВА не было обнаружено пиков растворения меди в диапазонах потенциалов 0.25–0.45 В и 0.70–0.80 В относительно ОБЭ, которые характерны для растворения меди из собственной

фазы или фазы твердого раствора [35–36]. По всей видимости это связано с отсутствием фазы меди на поверхности наночастиц или на углеродном носителе и свидетельствует о достаточно полном вхождении меди в состав твердого раствора. С другой стороны, отсутствие пиков растворения меди на ЦВА не опровергает возможность присутствия рентгеноаморфного оксида меди.

После стандартизации поверхности материалов регистрировали ЦВА (рис. 4), водородную область которых использовали для определения величины ЭХАП катализатора по электрохимической адсорбции/десорбции атомов водорода. Значения ЭХАП для PtCu/C и PtCuAu/C материалов заметно уступают величине ЭХАП, рассчитанной для коммерческого Pt/C аналога (табл. 2). В случае образца PtCuAu/C_G меньшую величину ЭХАП можно объяснить значительно большим размером и широким размерным распределением наночастиц, по сравнению с коммерческим Pt/C материалом. В то же время размер частиц PtCuAu/C_A материала по ПЭМ незначительно отличается от такового для Pt/C катализатора. Возможно, меньшее значение ЭХАП вызвано за-

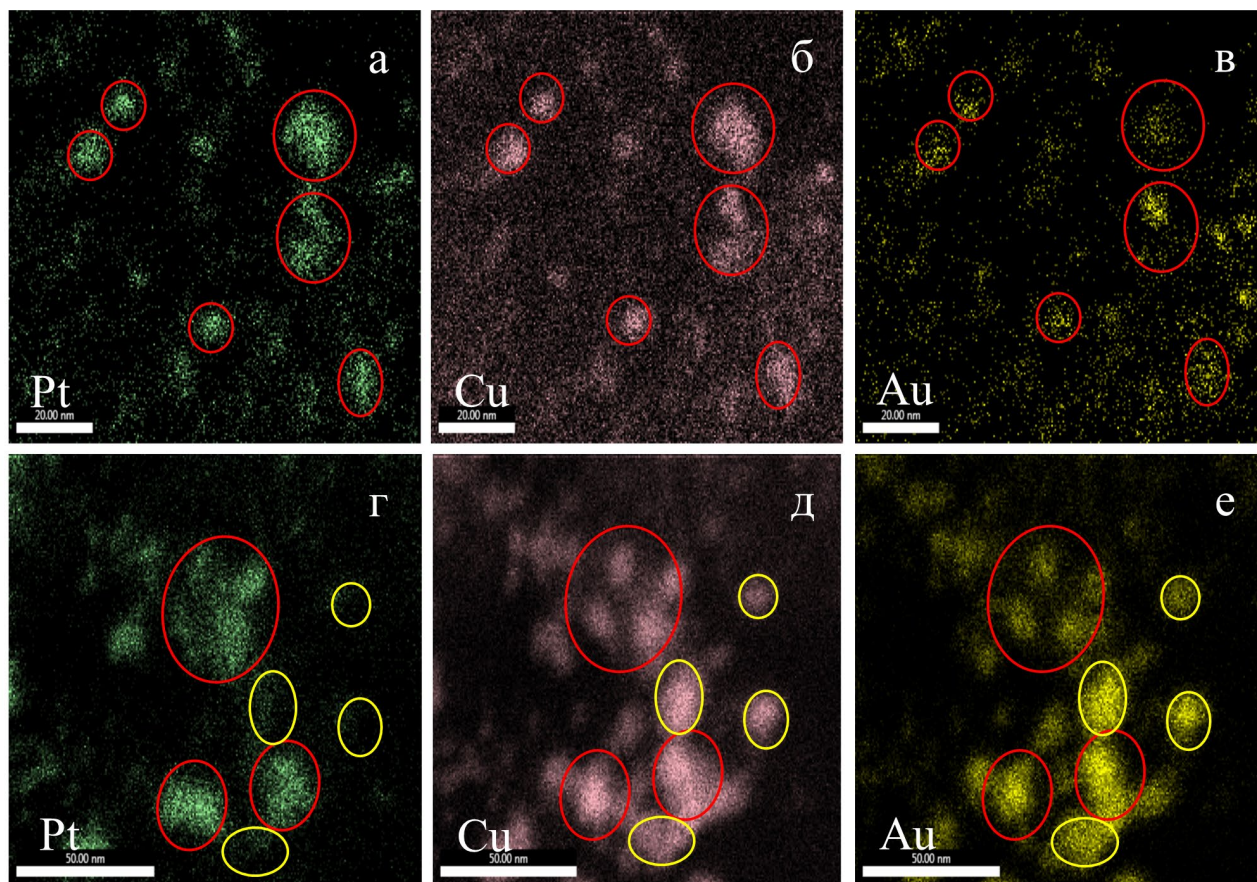


Рис. 3. Элементное картирование а,б,в – PtCuAu/C_A и г,д,е - PtCuAu/C_G катализаторов

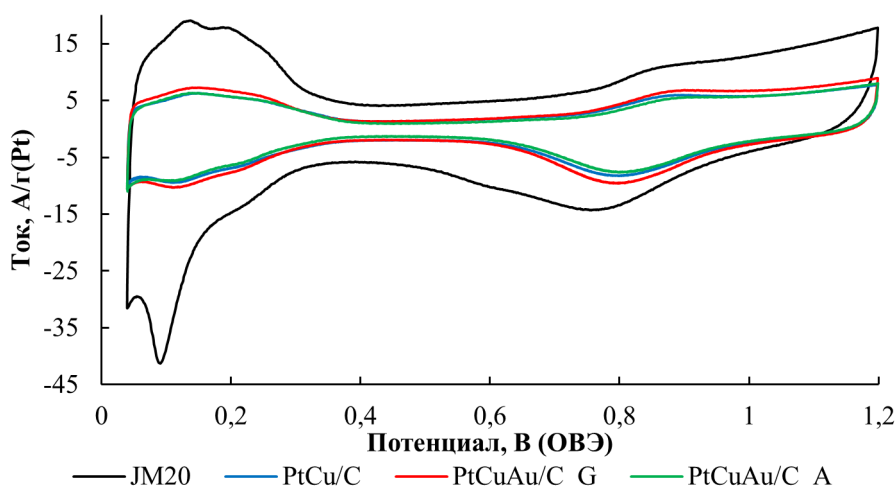


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы катализаторов. Электролит 0.1 М HClO₄, насыщенный Ag при атмосферном давлении

Таблица 2. Характеристики катализаторов в РОМ до стресс-тестирования

Материал	Количество электричества Q _{сн3онp} , Кл/г(Pt)*10 ⁵	ЭХАП H _{ад} /H _{дес} , м ² /г(Pt)	Ток максимума прямого хода I _{max} , А/г(Pt)	Ток на хроноамперограммах А/г(Pt)		Коэффициент отравления СО d, %/с
				I _{нач}	I _{конеч}	
PtCu/C	43	28 ± 3	380	220	48	0.0435
PtCuAu/C_G	59	32 ± 3	572	395	77	0.0481
PtCuAu/C_A	52	31 ± 3	516	331	75	0.0495
JM20	42	77 ± 8	350	320	127	0.0327

мещением части атомов платины на поверхности наночастиц катализатора на атомы золота, для которых нехарактерна обратимая адсорбция/десорбция водорода, а также большей степенью агломерации НЧ, обусловленной используемой методикой синтеза [34]. Отметим, что величина ЭХАП материала PtCuAu/C_G незначительно отличается от величины ЭХАП PtCu/C

катализатора, из которого он был получен. Этот факт свидетельствует о том, что в процессе гальванического замещения атомов меди на золото не происходит дефектность поверхности.

Активность катализаторов в РОМ изучали методом ЦВА после добавления в электролит 0.5 М CH₃OH (рис. 5а). Материалы PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A продемонстрировали наибольшую

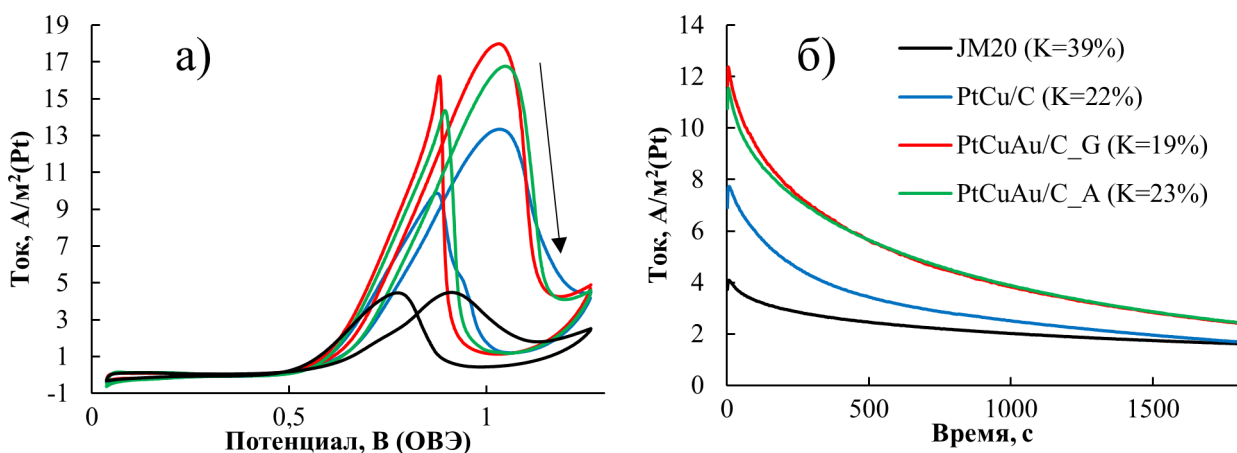


Рис. 5. (а) – ЦВА и (б) – хроноамперограммы полученных катализаторов после стандартизации. Электролит 0.1 М HClO₄ + 0.5 М CH₃OH, насыщенный Ag при атмосферном давлении

активность в РОМ как в расчете на массу платины в катализаторе, так и в расчете на величину ЭХАП (табл. 2). При этом для PtCuAu/C_G катализатора наблюдается максимальный удельный ток и количество электричества, затраченное на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала, среди исследуемых материалов. По результатам хроноамперометрических измерений при потенциале $E = 0.87$ В (рис. 5б, табл. 2), катализаторы PtCuAu/C_G и PtCuAu/C_A демонстрируют как наибольшую величину начального, так и конечного удельного тока, зарегистрированного после 30 минут выдержки при постоянном потенциале, по сравнению с PtCu/C и Pt/C материалами. В то же время для PtCu/C и обоих PtCuAu/C катализаторов характерно большее относительное падение токов со временем (рис. 5б), что отражается на значении коэффициента K (рис. 5б, 6б). Коэффициент долгосрочного отравления СО (δ) учитывает спад тока во времени и будет иметь наименьшее значение для тех катализаторов, у которых разница начального и конечного тока близки между собой. Действительно, коэффициент отравления СО имеет наименьшее значение для коммерческого Pt/C материала. По всей видимости наименьшее значение коэффициента для Pt/C образца связано с тем, что уже после 500 секунд эксперимента величина тока выходит на практически постоянное значение, что указывает на высокую толерантность катализатора к промежуточным продуктам окисления метанола. Ускоренное стресс-тестирование PtCu/C и PtCuAu/C катализаторов в трехэлектродной ячейке приводит к тому, что наибольшая величина тока в расчете на массу платины после 30 минут эксперимента наблюдается для Pt/C катализатора (табл. 2). Таким образом, легирование платины атомами меди и золота приводит к увеличению каталитической активности в реакции окисления метанола, но в то же время к снижению толерантности материалов к отравлению промежуточными продуктами.

Изучение стабильности катализаторов в ускоренном стресс-тестировании показало, что би- и триметаллические катализаторы деградируют меньше, чем коммерческий Pt/C аналог. Это хорошо видно при сравнении значений ЭХАП после завершения испытаний (табл. 3). Так для PtCuAu/C_G наблюдалось снижение ЭХАП на 18 %, для PtCuAu/C_A на 38 %, а для PtCu/C на 33 %. В то же время для коммерческого Pt/C (JM20) катализатора снижение ЭХАП составило – 78 %. Еще более важным является тот факт, что после завершения стресс-тестирования как массовая, так и удельная активность в РОМ оказалось наибольшей для PtCuAu/C_G катализатора (рис. 6а, табл. 3). Этот же катализатор – PtCuAu_G продемонстрировал наибольшую толерантность к продуктам превращения метанола (рис. 6б, табл. 3). Также следует отметить тенденцию к уменьшению коэффициента отравления, которая наблюдается для би- и триметаллических материалов после стресс-тестирования.

4. Заключение

По результатам оценки каталитической активности, стабильности и толерантности к промежуточным продуктам окисления метанола полученных катализаторов методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии установлено, что несмотря на меньшие значения ЭХАП по сравнению с коммерческим Pt/C аналогом, би- и триметаллические катализаторы обладают наибольшей активностью в РОМ.

Установлено, что небольшая добавка золота позволяет повысить активность в РОМ исходного PtCu/C катализатора. Толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола для полученных катализаторов оказалась ниже, чем у Pt/C материала, что может быть связано с наименьшими значениями ЭХАП. При меньшей величине ЭХАП материала одинаковое количество метанола окисляется на меньшей площади поверхности и, в расчете на единицу площади

Таблица 3. Характеристики катализаторов в РОМ после стресс-тестирования

Материал	Количество электричества $Q_{\text{СНЗОН}}$, Кл/г(Pt)·10 ⁵	ЭХАП $H_{\text{ад}}/H_{\text{дес}}$, м ² /г(Pt)	Ток в максимуме прямого пика I_{max} , А/г(Pt)	Ток на хроноамперограммах А/г(Pt)		Коэффициент отравления СО δ , %/с
				$I_{\text{нач}}$	$I_{\text{конеч}}$	
PtCu/C	21	19 ± 2	235	216	11	0.0333
PtCuAu/C_G	37	26 ± 3	370	284	71	0.0394
PtCuAu/C_A	19	19 ± 3	216	207	14	0.0353
JM20	4	17 ± 8	50	86	3	0.0499

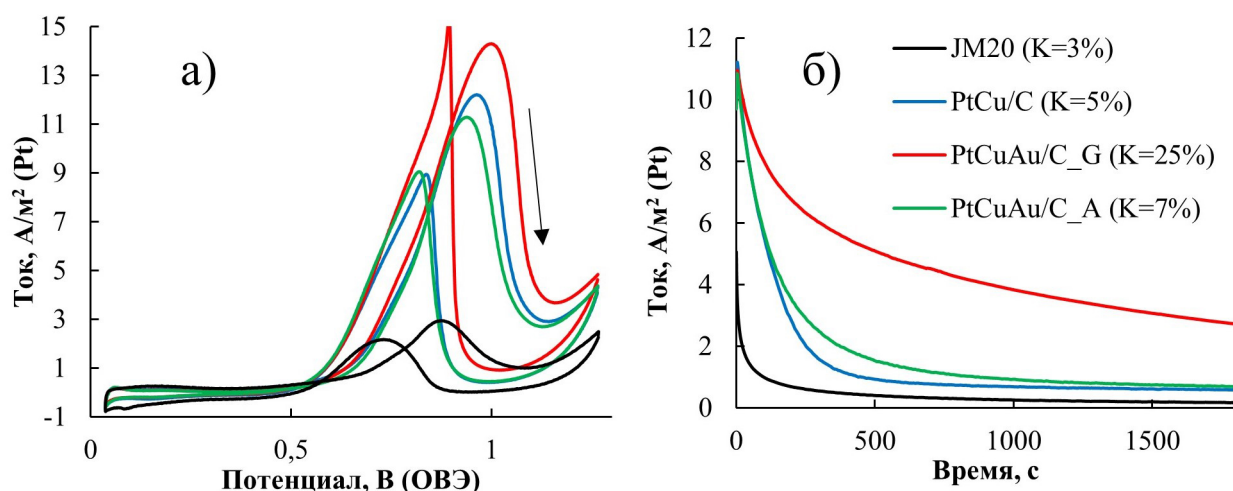


Рис. 6. (а) – ЦВА и (б) – хроноамперограммы катализаторов после стресс-тестирования в электрохимической ячейке. Электролит $0.1 \text{ M HClO}_4 + 0.5 \text{ M CH}_3\text{OH}$, насыщенный Ag при атмосферном давлении

поверхности, количество окисленного метанола больше. Это приводит к большему отравлению поверхности, по сравнению с материалами с большей величиной ЭХАП. Однако после завершения стресс-тестирования, активность и толерантность для полученных триметаллических катализаторов оказалась на порядок выше, чем для Pt/C JM20 материала. При этом среди исследуемых катализаторов наибольшую активность и толерантность в РОМ после стресс-тестирования демонстрирует PtCuAu/C_G катализатор, в 7.5 раз больше, чем Pt/C JM20 материал. Триметаллические PtCuAu/C_A и PtCuAu/C_G катализаторы, полученные различными методами синтеза, демонстрируют сопоставимую активность в РОМ, однако после стресс-тестирования материал PtCuAu/C_G значительно превосходит по активности PtCuAu/C_A катализатор. Данный факт может быть связан с большим размером триметаллических наночастиц для PtCuAu/C_G, по сравнению с PtCuAu/C_A, что и обеспечивает большую стабильность данного материала по результатам стресс-тестирования. Так в работе [14] PtCuAu/C материал проявляет активность в 4.5 раза больше, чем коммерческий Pt/C. Таким образом, триметаллические катализаторы представляют интерес для дальнейшего изучения и испытания в МЭБах. Немаловажный вопрос, который необходимо решить для проведения испытаний – предотвращение растворения меди в процессе работы МЭБа. Одним из путей решения данной проблемы, наряду с замещением атомов меди на золото, может быть предобработка полученных катализаторов в кислотах.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Alias M. S., Kamarudin S. K., Zainoodin A. M., Masdar M. S. Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(38): 19620–19641. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.202>
2. Gwak G., Kim D., Lee S., Ju H. Luo Y., Zhao J. Studies of the methanol crossover and cell performance behaviors of high temperature-direct methanol fuel cells (HT-DMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(30): 13999–14011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.029>
3. Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*. 1997;38(4): 445–457. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00054-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00054-0)
4. Wu M., Wu X., Zhang L., Abdelhafiz A., Chang I., Qu C., Jiang Y., Zeng J., Alamgir F. Cu@Pt catalysts prepared by galvanic replacement of polyhedral copper nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*. 2019;306: 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.111>
5. Qian J., Wei W., Huang X., Tao Y., Chen K., Tang X. A study of different polyphosphazene-coated carbon nanotubes as a Pt–Co catalyst support for methanol oxidation fuel cell. *Journal of Power Sources*.

- 2012;210: 345–349. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.012>
6. Fang B., Liu Z., Bao Y., Feng L. Unstable Ni leaching in MOF-derived PtNi-C catalyst with improved performance for alcohols fuel electro-oxidation. *Chinese Chemical Letters*. 2020;31(9): 2259–2262. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.02.045>
7. Mansor M., Timmiati S, Lim K, Wong W, Kamarudin S. K., Kamarudin N. H. N. Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44: 14744–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.100>
8. An X.-S., Fan Y.-J., Chen D.-J., Wang Q., Zhou Z.-Y., Sun S.-G. Enhanced activity of rare earth doped PtRu/C catalysts for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*. 2011;56(24): 8912–8918. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.106>
9. Sulaiman J, Zhu S, Xing Z, Chang Q, Shao M. Pt-Ni octahedra as electrocatalysts for ethanol electro-oxidation reaction. *ACS Catalysis*. 2017;7: 5134–5141. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.7b01435>
10. Page T, Johnson R, Hormes J, Noding S, Ramababu B. A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electrocatalysts by EXAFS. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;485: 34–41. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00090-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00090-5)
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: 10238–10247. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.011>
12. Markovic N, Gasteiger H, Ross P, Jiang X, Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt–Ru alloy surfaces. *Electrochimica Acta*. 1995;40: 91–8. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00241-R](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00241-R)
13. 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>
14. Wang X., Zhang L., Gong H., Zhu Y., Zhao H., Fu Y. Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Electrochimica Acta*. 2016;212: 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.028>
15. Sarkar A., Murugan A. V., Manthiram A. Rapid microwave-assisted solvothermal synthesis of methanol tolerant Pt-Pd-Co nanoalloy electrocatalysts. *Fuel Cells*. 2010;10(3): 375–383. <https://doi.org/10.1002/fuce.200900139>
16. Srivastava R., Mani P., Hanh N., Strasser P. Efficient oxygen reduction fuel cell electrocatalysis on voltammetrically dealloyed Pt-Cu-Co nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007;46(47): 8988–8991. <https://doi.org/10.1002/anie.200703331>
17. Khatib F. N., Wilberforce T., Ijaodola O., Ogungbemi E., El-Hassan Z., Durrant A., Thompson J., Olabi A.G., Material degradation of components in polymer electrolyte membrane (PEM) electrolytic cell and mitigation mechanisms: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019;111: 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.007>
18. Беленов С. В., Меньщиков В. С., Никулин А. Ю., Новиковский Н. М. PtCu/C-материалы, легированные различным количеством золота как катализаторы электровосстановления кислорода и электроокисления метанола. *Электрохимия*. 2020;56(8): 726–236. <https://doi.org/10.31857/S0424857020080022>
19. Беленов С. В., Меньщиков В. С., Невельская А. К., Резван Д. В. Влияние структуры PtCuAu-наночастиц на активность в реакции окисления метанола. *Российские нанотехнологии*. 2019;14(11-12): 49–57. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-11-12-49-57>
20. Алексеев А. А., Гутерман В. Е., Волочаев В. А., Беленов С. В. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов. *Неорганические материалы*. 2015;51(12): 1355–1355. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15120015>
21. Guterma V. E., Belenov S. V., Pakharev A. Yu., Min M., Tabachkova N. Yu., Mikheykina E. B., Vysochina L. L., Lastovina T. A. Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016;41(3): 1609–1626. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.11.002>
22. Брюгеман С. А., Зехцер М. Ю., Новиковский Н. М. *Universal Roentgen Spectra (UniveRS)*. Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010615318 (Россия). 2010.
23. 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: 102–103. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>
24. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Ластовина Т. А., Фокина Е. П., Пруцакова Н. В., Константинова Я. Б. Микроструктура и электрохимически активная площадь поверхности PtM/C-электрокатализаторов. *Электрохимия*. 2011;47(8): 997–4004. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16553130>

25. Groger O., Gasteiger H. A., Suchsland J. P. Review—Electromobility: Batteries or Fuel Cells? *Journal of The Electrochemical Society*. 2015;162(14): 2605–2623. <http://dx.doi.org/10.1149/2.0211514jes>
26. Garsany Y., Ge J., St-Pierre J., Rocheleau R., Swider-Lyons K. Analytical procedure for accurate comparison of rotating disk electrode results for the oxygen reduction activity of Pt/C. *Journal of The Electrochemical Society*. 2014;161(5): 628–640. <http://dx.doi.org/10.1149/2.036405jes>
27. Banham D., Ye S. Current status and future development of catalyst materials and catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells: An industrial perspective. *ACS Energy Letters*. 2017;2(3): 629–638. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00644>
28. Zhang C., Zhang Y., Xiao H., Zhang J., Li L., Wang L., Bai Q., Liu M., Wang Z, Sui N. Superior catalytic performance and CO tolerance of PtCu/graphdiyne electrocatalyst toward methanol oxidation reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021;612: 125960. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125960>
29. Menshikov V. S., Novomlincky 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(2): 158–176. <https://doi.org/10.3390/catal11020158>
30. Guo J. W., Zhao T. S., Prabhuram J., Chen R., Wong C. W. Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalysts for direct methanol fuel cell. *Electrochimica Acta*. 2005;51(4): 754–763. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.056>
31. Shao Y., Yin G., Gao Y. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2007;171(2): 558–566. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.004>
32. Pryadchenko V. V., Srabionyan V. V., Kurzin A. A., Bulat N. V., Shemet D. B., Avakyan L. A., Belenov S. V., Volochaev V. A., Zizak I., Guterma V. E., Bugaev L. A. Bimetallic PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: structural and electrochemical characterization. *Applied Catalysis A: General*. 2016;525: 226–236. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.008>
33. Guterma V. E., Belenov S. V., Alekseenko A. A., Lin R., Tabachkova N. Y., Safronenko O. I. Activity and stability of Pt/C and Pt-Cu/C. *Electrocatalysts*. 2018;9(5): 550–562. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0451-1>
34. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Алексеенко А. А., Табачкова Н. Ю., Волочаев В. А. О связи активности и стабильности нанесенных платиноуглеродных электрокатализаторов. *Электрохимия*. 2017;53(5): 602–610. <https://doi.org/10.7868/80424857017050085>
35. Zhu H., Li X., Wang F. Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011;36(15) 9151–9154. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.224>
36. Wang Y., Zhou H., Sun P., Chen T. Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt-Cu nanocrystals catalysts. *Journal of Power Sources*. 2014;245(1): 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.015>
37. Na H., Choi H., Oh J. W., Jung Y. S., Cho Y. S. Enhanced CO oxidation and cyclic activities in three-dimensional platinum/indium tin oxide/carbon black electrocatalysts processed by cathodic arc deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019;11(28): 25179–25185. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b06159>

Информация об авторах

Меньщиков Владислав Сергеевич, аспирант, м. н. с. кафедры электрохимии, Южный федеральный университет (Ростов-на-Дону, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0531-2156>
men.vlad@mail.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

Поступила в редакцию 22.08.2021; одобрена после рецензирования 07.12.2021; принята к публикации 15.02.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.