

УДК 544.65

PtCu/C-МАТЕРИАЛЫ, ЛЕГИРОВАННЫЕ РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ЗОЛОТА КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА

© 2020 г. С. В. Беленов^{а, *}, В. С. Меньщиков^а, А. Ю. Никулин^а, Н. М. Новиковский^а

^аЮжный федеральный университет, Химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: serg1986chem@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2019 г.

После доработки 13.12.2019 г.

Принята к публикации 13.12.2019 г.

Проведено исследование влияния количества золота, легирующего PtCu-наночастицы на структурные характеристики PtCuAu/C-катализаторов и их активность в реакции восстановления кислорода и электроокисления метанола. Для получения PtCuAu/C-материалов с содержанием золота от 3 до 20% использовали метод гальванического замещения атомов меди атомами золота на поверхности ранее полученных PtCu-наночастиц. Установлено, что введение 5 ат. % Au в состав наночастиц повышает активность в реакции окисления метанола в 2 раза и в реакции восстановления кислорода в 1.7 раз, по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом JM40. Данное исследование показывает перспективность многокомпонентных платиносодержащих наночастиц, нанесенных на высокодисперсный углеродный материал, содержащих атомы золота на поверхности наночастиц, как эффективных катализаторов для использования в метанольных топливных элементах. Напротив, материалы, содержащие 10 ат. % Au и более, характеризуются наличием наночастиц золота на поверхности углеродного носителя и снижением каталитической активности, по сравнению с материалами с меньшим содержанием золота.

Ключевые слова: наночастицы, легирование золотом, электрокатализаторы, реакция восстановления кислорода, электроокисление метанола

DOI: 10.31857/S0424857020080022

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы (ТЭ) с протонообменной мембраной являются одним из самых перспективных источников энергии для использования на транспорте и в портативных источниках питания за счет высокой энергоемкости и низкого уровня выбросов. Для эффективной работы ТЭ необходимо использование катализаторов, которые ускоряют реакции окисления топлива на аноде и электровосстановления кислорода на катоде. Известно, что Pt является лучшим катализатором в ТЭ [1, 2], однако применение чистой Pt для электроокисления небольших органических молекул, например муравьиной кислоты, метанола и этанола является нецелесообразным, так как в процессе окисления участки Pt дезактивируются из-за хемосорбции CO на ее поверхности, тем самым отравляют катализатор и снижают его каталитическую активность [3]. Одним из путей увеличения активности Pt-катализаторов в реак-

ции электроокисления органических молекул является ее легирование различными металлами: Ru [4], Ni [5], Co [5, 6], Cu [7] и др. Наличие второго металла способствует окислению хемосорбированного [8] на поверхности платины CO, а также увеличению каталитических характеристик материалов. Однако в процессе функционирования катализаторов наблюдается растворение благородного металла, что приводит к отравлению протонообменной мембраны и быстрому спаду удельных характеристик ТЭ. Одним из возможных решений этих проблем может быть введение другого инертного металла, который повышает стабильность платиносодержащих материалов. Например, авторы [9, 10] показали, что введение атомов хрома в PtCo-наночастицы позволяет значительно повысить коррозионно-морфологическую стабильность материалов.

Последнее время появилось большое число исследований [11–15], показывающих позитивное

влияние легирования атомами золота биметаллических PtM-наночастиц на их активность в реакции восстановления кислорода (РВК) [12, 15, 16] и окисления метанола (РОМ) [11–15]. Так в работе [15] был получен Pt₁₀Au₁₀Cu₆₄/C-катализатор, который продемонстрировал в 2.2 раза большую активность в РВК и в 4.4 раза в РОМ, по сравнению с коммерческим аналогом, а Pt₁₀Au₃Cu₄₄/C-катализатор продемонстрировал значительно большую стабильность по результатам стресс-теста, по сравнению с Pt/C-материалом. Авторы связывают этот результат с особой структурой поверхности наночастиц, содержащей преимущественно атомы Pt и Au после электрохимического растворения меди. На наш взгляд такие структуры можно рассматривать как вторичные структуры оболочка–ядро, полученные после растворения менее благородного компонента с поверхности НЧ. По результатам оптимизации состава би- и триметаллических наночастиц в работе [15] было показано, что НЧ состава Pt₆₆Au₁₁Ni₂₃ демонстрируют наибольшую активность в реакции окисления метанола. С другой стороны, остается нерешенным вопрос оптимального состава и структуры трехкомпонентных наночастиц, для чего нужно проводить сравнительное исследования каталитической активности ряда материалов с различным составом наночастиц. Таким образом, разработка и оптимизация состава сложных многокомпонентных наночастиц, нанесенных на поверхность углеродного носителя, является перспективным подходом для получения высокоактивных катализаторов реакции окисления метанола с высокой коррозионно-морфологической стабильностью.

Целью настоящей работы было исследование влияния количества золота, легирующего PtCu-наночастицы, на структурные характеристики PtCuAu/C-катализаторов и их активность в реакции восстановления кислорода и электроокисления метанола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез триметаллических PtCuAu/C-катализаторов с различным содержанием золота проводился в две стадии. На первой стадии получали PtCu/C-материал с расчетным атомным соотношением Pt : Cu – 1 : 1 совместным восстановлением прекурсоров платины и меди в водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan XC72 избытком 0.5 М NaBH₄, как это описано в [17–19]. Загрузка прекурсоров проводилась из расчета, что при полном осаждении металлов на углеродном носителе массовые доли металлов в полученном материале составят 9.8 мас. % (Cu) и 30 мас. % (Pt). После фильтрования, промыва-

ния и сушки данный материал, в дальнейшем обозначаемый как PtCu/C, был использован на следующей стадии синтеза. На второй стадии синтеза использовали метод гальванического замещения [15, 20, 21], для этого навеску порошка PtCu/C-материала добавляли в водно-этиленгликолевый раствор и диспергировали ультразвуком 2 мин, после чего при постоянном перемешивании добавляли рассчитанное количество прекурсора золота (HAuCl₄ · 6H₂O). После добавления соли золота происходит гальваническое замещение атомов меди на поверхности биметаллических наночастиц атомами золота, атомы меди при этом переходят в раствор в виде ионов. Через 30 мин суспензию фильтровали на воронке Бюхнера (фильтрат отделяли и исследовали на наличие ионов меди), многократно промывали водой и сушили над P₂O₅. Для исследования влияния концентрации золота в PtCuAu/C-катализаторах на их свойства получали ряд материалов с расчетным содержанием золота 3, 5, 10, 20 атомных процента металлической фазы, которые в дальнейшем обозначали как PtCuAu/C (x, %), где x – содержание золота.

Массовую долю металлов и особенности окисления PtCu/C- и PtCuAu/C-катализаторов определяли методом термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дериватографе NETZSCH STA 449 C, диапазон нагрева от 25 до 800°C со скоростью нагрева 10°C в минуту, по массе несгоревшего остатка при температуре 800°C с учетом окисления меди до оксида меди(II).

Фазовый состав материалов и размер металлических кристаллитов определялся методом порошковой рентгенографии на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15 до 55 град, с шагом 0.02 град и скоростью регистрации 2 град/мин. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [22]: $D = K\lambda / (FWHM \cos\theta)$, 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.

Соотношение металлов Cu : Pt : Au в образцах определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения 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 использо-

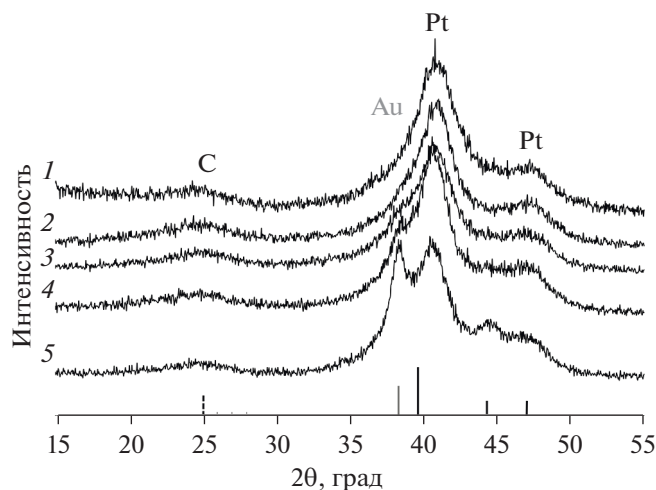


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы (1) PtCu/C- и (2–5) PtCuAu/C-катализаторов с содержанием золота в металлической компоненте, ат. %: 2 – 3, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 20.

ванием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ, Россия).

Электрохимические характеристики полученных катализаторов изучали в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде [23]. Каталитические чернила готовили по методике, описанной в [24]. К 0.006 г материала добавляли 900 мкл изопропилового спирта и 100 мкл 0.5% раствора Nafion. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 15 мин. При постоянном перемешивании отбирали аликвоту объемом 6 мкл и наносили на торец дискового электрода, каждый раз регистрировали точный вес капли, сушили при комнатной температуре в течение 15 мин и закрепляли каталитический слой, нанося 7 мкл 0.05% раствора Nafion.

Стандартизацию поверхности каталитического слоя проводили в 0.1 М растворе HClO₄, насыщенном Ag в течение 30 мин, методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью развертки потенциала 200 мВ/с. Измерение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) проводили в аналогичных условиях со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Значения ЭХАП рассчитывались по электрохимической адсорбции и десорбции водорода. Для определения величины ЭХАП методом окисления моносоля хемосорбированного СО через раствор электролита подували СО в течение 20 мин, при этом выдерживая постоянный потенциал 0.1 В. Затем, при том же значении потенциала электролит продували аргоном в течение 40 мин, после чего регистрировали 2 цикла развертки потенциала в диапазоне 0.03–1.26 В со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с, и рассчитывали величину ЭХАП по количеству электричества, пошедшему

на окисление СО, хемосорбированного на поверхности платины. Активность катализаторов в РВК измеряли в 0.1 М HClO₄ растворе, насыщенном кислородом в течение 1 часа, на вращающемся дисковом электроде со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Линейные вольтамперограммы регистрировались при разных скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об/мин. Для изучения активности полученных материалов в РОМ к 0.1 М раствору HClO₄, насыщенному Ag, добавляли 0.5 М СН₃ОН и регистрировали ЦВА со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Для оценки толерантности к промежуточным продуктам окисления метанола регистрировались хронопотенциограммы в аналогичных условиях при потенциале 0.87 В в течение 30 мин. Все значения потенциалов в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ), хлоридсеребряный электрод использовали в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

PtCu/C-материал, полученный на первой стадии синтеза, по данным порошковой дифрактометрии (рис. 1, кривая 1), содержит фазу углерода (отражение в области около 25 град 2θ) и металлическую фазу с гранецентрированной кубической решеткой (пространственная группа *Fm3m*). Для данного материала характерно значительное уширение отражений, что свидетельствует о малом размере металлических кристаллитов, расчет размера которых представлен в табл. 1. Отметим, что максимумы отражений металлической фазы PtCu/C-катализатора значительно сдвинуты относительно фазы чистой Pt (39.9° и 40.3° 2θ, град)

Таблица 1. Характеристики состава и структуры PtCu/C- и PtCuAu/C-катализаторов с различным содержанием золота, полученные методом гальванического замещения

Материал	Состав расчетный	Состав (РФЛА)	$\omega(\text{Me})$	$D_{\text{ср}}$, нм	2θ (111), град
Pt/C (JM40)	Pt	Pt	40 ± 1	2.3 ± 0.4	39.9
PtCu/C	Pt_1Cu_1	Pt_1Cu_1	37 ± 1	2.7 ± 0.4	40.8
PtCuAu/C (3% Au)	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.91}\text{Au}_{0.06}$	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.56}\text{Au}_{0.07}$	33 ± 1	2.8 ± 0.4	40.6
PtCuAu/C (5% Au)	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.85}\text{Au}_{0.10}$	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.51}\text{Au}_{0.10}$	34 ± 1	3.0 ± 0.4	40.7
PtCuAu/C (10% Au)	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.72}\text{Au}_{0.19}$	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.43}\text{Au}_{0.19}$	41 ± 1	3.1 ± 0.4	40.8
PtCuAu/C (20% Au)	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.45}\text{Au}_{0.36}$	$\text{Pt}_1\text{Cu}_{0.33}\text{Au}_{0.40}$	38 ± 1	2.8 ± 0.5	40.7
				$4.7 \pm 0.6^*$	

* Характеристики фазы Au.

в сторону бóльших углов 2θ (рис. 1), что может быть связано с образованием твердого раствора PtCu.

При последующем гальваническом замещении части атомов меди на поверхности наночастиц атомами золота, вид рентгенограмм меняется незначительно (рис. 1, кривые 2, 3), но при увеличении атомной доли золота в металлической компоненте до 10% на рентгенограмме образца появляется слабо выраженное дополнительное отражение в области 2θ около 38 град, соответствующее фазе Au. При увеличении доли золота в PtCuAu/C-материале до 20 ат. % отражение, соответствующее фазе золота, выражено значительно сильнее, что позволяет провести разделение отражений на рентгенограмме и оценить размер кристаллитов для каждой фазы (табл. 1). Средний размер кристаллитов при легировании PtCu/C-материала атомами золота практически не меняется независимо от количества легирующего компонента. Таким образом, в PtCuAu/C-материалах, содержащих более 5% Au, находятся две металлические фазы: твердый раствор PtCu или PtCuAu и фаза Au. Отметим, что на рентгенограммах всех изученных материалов отсутствуют отражения, соответствующие фазе меди или ее оксидов. Тем не менее, этот факт не исключает наличия некоторого количества рентгеноаморфного оксида меди в катализаторах.

Определение содержания металлов в исследуемых металлуглеродных материалах по массе остатка после сгорания методом ТГА показало, что PtCu/C-материал содержит 37% металличе-

ской фазы, что только немного меньше ожидаемой массовой доли при полном осаждении металлов на углеродном носителе. При легировании PtCu/C-материала 3 и 5 ат. % Au массовая доля материалов снижается до 33–34%. С одной стороны, при гальваническом замещении атомов меди на золото массовая доля металлов в материале должна увеличиваться, поскольку атомная масса атомов Au значительно больше по сравнению с атомами Cu. С другой стороны, анализ состава полученных материалов и их сравнение с ожидаемыми результатами по загрузке прекурсоров (табл. 1) показывает, что кроме процессов гальванического замещения происходит растворение меди, поскольку атомная доля меди во всех материалах после гальванического замещения существенно занижена по сравнению с ожидаемым составом при эквивалентном замещении атомов меди на золото. При легировании PtCu/C-материала 10 и 20 ат. % Au массовая доля металлов увеличивается до 38–41%, по сравнению с материалами с меньшим содержанием золота (табл. 1), что согласуется с большим атомным весом золота.

Метод ДСК при исследовании платиносодержащих материалов на высокодисперсном углеродном носителе позволяет не только определить суммарное содержание металлической фазы по массе остатка после полного окисления углеродного носителя, но и определить характерные температуры начала интенсивного горения углеродного материала и изучить особенности этого процесса в зависимости от состава и микроструктуры нанесенных металлических наночастиц [25–27].

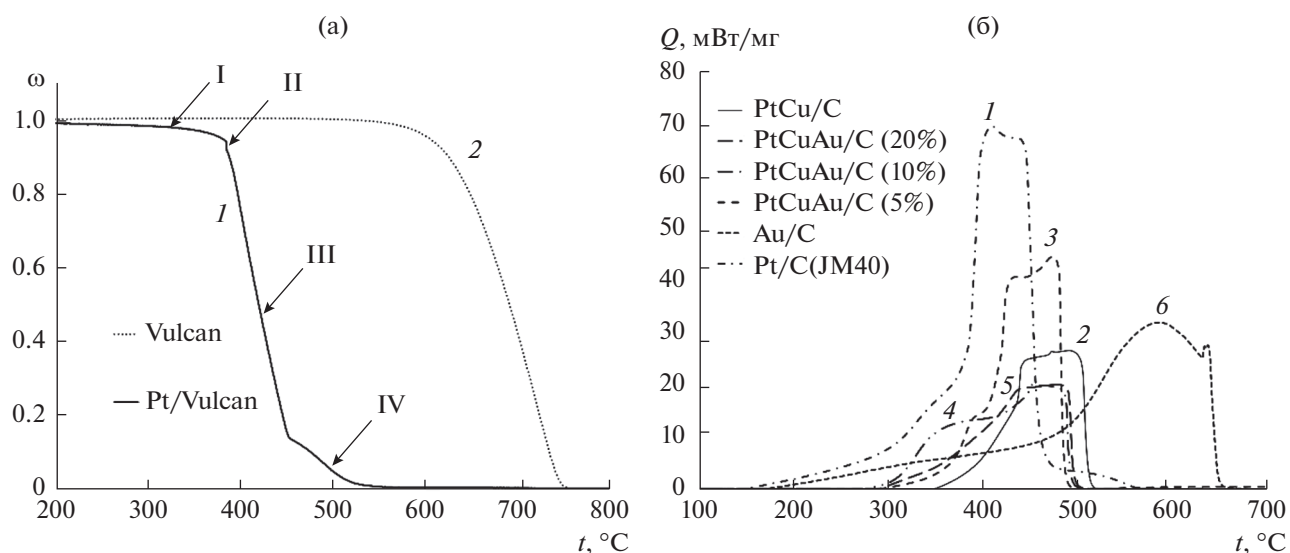


Рис. 2. (а) Типичная кривая изменения массы Pt/C-материала (1) и соответствующего углеродного носителя Vulcan XC-72 (2). (б) Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для коммерческого Pt/C(JM40)-материала – 1, полученных PtCu/C – 2, PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота, ат. %: 5 – 3, 10 – 4, 20 – 5 и полученного для сравнения Au/C-материала – 6.

Безразмерная массовая доля прореагировавшего углерода ω рассчитывалась по формуле $\omega = (m_t - m_{t=800}) / (m_{t=120} - m_{t=800})$, где m_t – масса при данной температуре, $m_{t=800}$ – масса при температуре 800°C. При выборе формулы расчета ω исходили из того, что при 800°C масса всех исследованных образцов достигала постоянного значения вследствие полного сгорания углерода. Масса образца при температуре 120°C $m_{t=120}$ соответствует состоянию, при котором образцы уже не содержат влаги. Кривые окисления Pt/C и PtM/C типичны для таких материалов [28] и состоят из нескольких участков, выраженных в различной степени: это протяженная низкотемпературная область, в пределах которой масса образца незначительно снижается (рис. 2а, участок I). Далее следует более или менее выраженный участок ускоренного окисления углерода (потери массы) с последующей стабилизацией массы (рис. 2а, участок II), затем – участок резкой потери массы углеродного носителя (рис. 2а, участок III) и, наконец, участок высокотемпературного окисления, соответствующий сгоранию остатков ранее не окисленного углерода (рис. 2а, участок IV). Потеря массы образца в процессе нагрева за счет окисления углеродного носителя сопровождается соответствующими тепловыми эффектами и отражается на кривой ДСК в виде максимумов. Максимум горения Pt/C углеродного материала (рис. 2б, кривая 1) находится в наиболее низкотемпературной области (диапазон интенсивного горения 390–450°C). Известно [28], что легирова-

ние платины различными *d*-металлами, в частности медью, повышает температуру начала окисления углеродного носителя [29], что и наблюдается для полученного PtCu/C-материала (рис. 2б, кривая 2), диапазон интенсивного горения которого составил 440–510°C. Легирование PtCu/C-материала атомами золота от 5 до 20 ат. % уменьшает температуру начала и окончания интенсивного горения на 20–30°C (рис. 2б, кривые 3, 4, 5). Отметим, что золото, нанесенное на поверхность углеродного носителя, обладает заметно меньшей каталитической активностью в реакции окисления углерода, поскольку на ДСК кривой для Au/C-материала (рис. 2б, кривая 6) диапазон интенсивного горения широкий и находится при заметно более высоких температурах: от 520 до 650°C, по сравнению с другими изученными материалами.

В процессе стандартизации поверхности исследуемых катализаторов происходит очистка поверхности, а для медьсодержащих катализаторов возможно электрохимическое растворение меди [30, 31], сопровождающееся наличием на циклических вольтамперограммах характерных анодных максимумов в области потенциалов 0.25–0.45 и 0.7–0.8 В относительно ОВЭ [30, 31]. Для исследованных нами PtCu/C- и ряда PtCuAu/C-катализаторов таких анодных максимумов не наблюдалось, что возможно связано с достаточно полным вхождением меди в состав твердого раствора в PtCu/C-материале.

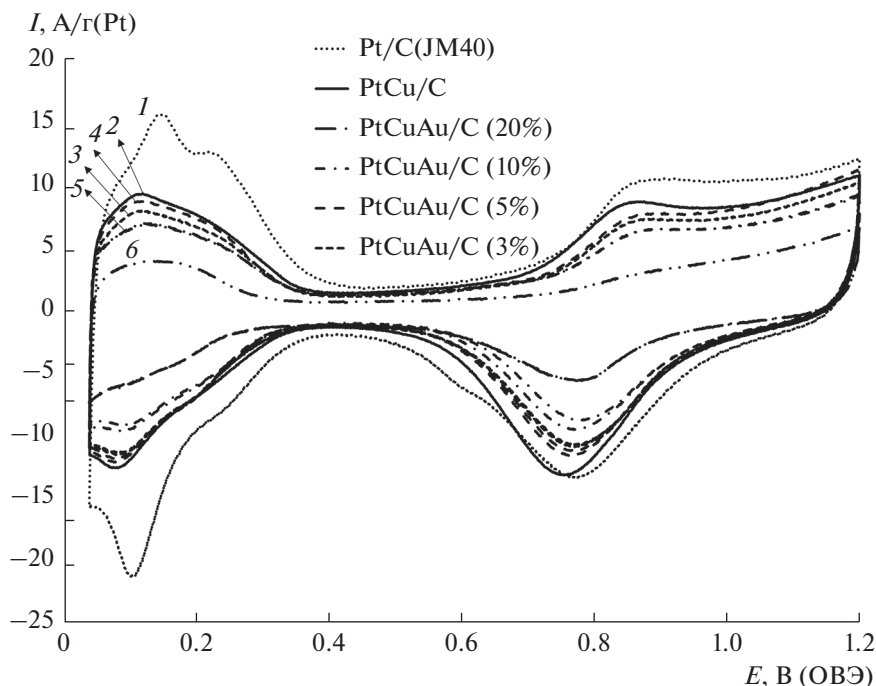


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) для (1) коммерческого Pt/C (JM40)-материала, (2) полученного PtCu/C-катализатора и серии PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота, ат. %: 3–3, 4–5, 5–10, 6–20.

После стандартизации материалов регистрировали циклические вольтамперограммы (рис. 3) в диапазоне 0.04–1.27 В относительно ОВЭ для определения площади материала по адсорбции/десорбции атомов водорода. Величина ЭХАП полученного PtCu/C-материала оказалась почти в 2 раза ниже по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом (табл. 2). Данный факт сложно объяснить несколько большим размером кристаллитов для PtCu/C (2.7 нм) по сравнению с Pt/C (2.3 нм) (табл. 1), поскольку эта разница не должна приводить к столь значительным различиям величины ЭХАП. Возможно, что меньшая площадь поверхности PtCu/C-катализатора связана с большей степенью агломерации PtCu-наночастиц [24] в случае использования NaBH_4 в качестве восстановителя. Отметим, что аналогичный результат получен при определении величины ЭХАП методом окисления монослоя хемосорбированного СО (табл. 2).

Легирование золотом PtCu/C-материала методом гальванического замещения приводит к постепенному уменьшению величины ЭХАП при возрастании содержания атомов золота в материале (табл. 2), что особенно заметно для PtCuAu/C-материала, содержащего 20% атомов золота в металлической фазе, площадь которого уменьшается до $16 \text{ м}^2/\text{г}$ (Pt). Данный факт может быть связан с закрытием части поверхности платины фазой зо-

лота, в случае атомной доли Au в металлической фазе материала выше 10%. Как уже отмечалось ранее, по данным РФА, при содержании золота в PtCuAu/C-материале выше 10% начинают проявляться отражения, соответствующие фазе золота (рис. 1). Отметим хорошую корреляцию определения величины удельной площади поверхности металлической фазы методом адсорбции/десорбции водорода и окисления монослоя хемосорбированного СО (рис. 4, табл. 2), что подтверждает высокую достоверность полученных результатов.

Несмотря на меньшую площадь поверхности по результатам измерения на вращающемся дисковом электроде PtCu/C-катализатор демонстрирует большую активность в реакции электровосстановления кислорода по сравнению с коммерческим Pt/C-аналогом (табл. 2). Интересно, что при легировании биметаллических наночастиц атомами золота удельная активность материалов при увеличении количества золота увеличивается и достигает максимального значения при содержании Au 5 ат. %, а затем постепенно снижается. Возможно, это связано с наличием некоторого оптимального количества атомов золота на поверхности наночастиц, которые увеличивают каталитическую активность материала. При дальнейшем увеличении содержания золота, образуется отдельная фаза (рис. 1, кривые 4, 5), что за счет блокировки части поверхности приводит к

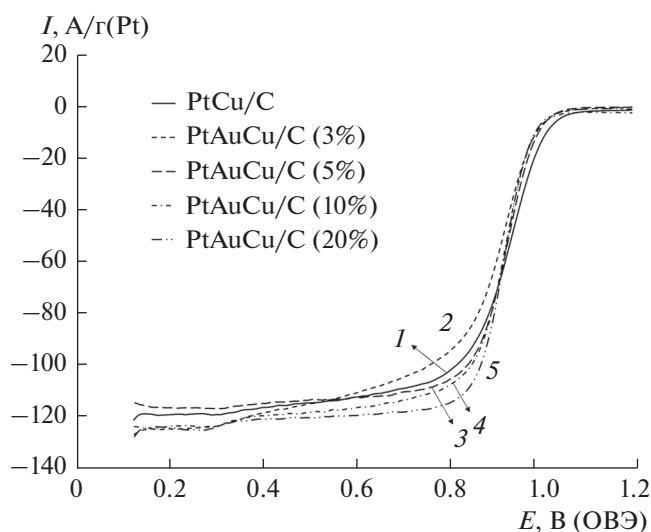


Рис. 4. Потенциодинамические поляризационные кривые, скорость вращения электрода 1600 об/мин для (1) полученного PtCu/C-катализатора и серии PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота, ат. %: 2 – 3, 3 – 5, 4 – 10, 5 – 20. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с, электролит – 0.1 М раствор HClO₄ насыщенный O₂ при атмосферном давлении.

заметному снижению площади поверхности платины и как следствие удельной каталитической активности материала, поскольку отдельная фаза золота обладает существенно меньшей активностью в РВК по сравнению с чистой платиной.

Сравнение каталитической активности PtCu/C и серии PtCuAu/C-материалов в РОМ с коммерческим Pt/C-материалом продемонстрировало большую активность и менее положительный потенциал начала окисления метанола (рис. 5) для

Таблица 2. Параметры, характеризующие электрохимическое поведение в РВК PtCu/C- и PtCuAu/C-катализаторов с различным содержанием золота, полученные методом гальванического замещения

Материал	ЭХАП, м ² /г (Pt)		I_k (0.9 В)		n	$E_{1/2}$ при 1600 об/мин, В
	H _{адс}	СО	А/г(Pt)	А/м ² (Pt)		
Pt/C (JM 40)	78 ± 7	74 ± 8	120 ± 4	1.6 ± 0.1	3.8 ± 0.1	0.92
PtCu/C	40 ± 4	38 ± 4	165 ± 5	4.2 ± 0.1	3.9 ± 0.1	0.92
PtCuAu/C (3% Au)	36 ± 4	35 ± 3	114 ± 4	3.2 ± 0.1	3.9 ± 0.1	0.91
PtCuAu/C (5% Au)	39 ± 4	35 ± 4	200 ± 6	5.4 ± 0.1	3.7 ± 0.1	0.92
PtCuAu/C (10% Au)	29 ± 3	30 ± 3	160 ± 5	5.4 ± 0.1	3.7 ± 0.1	0.92
PtCuAu/C (20% Au)	16 ± 2	17 ± 2	81 ± 4	4.9 ± 0.1	2.0 ± 0.1	0.91

Примечание. ЭХАП – электрохимически активная площадь поверхности, определенная по H_{адс} – адсорбции/десорбции водорода или СО – по количеству электричества пошедшему на окисление моно слоя хемосорбированного СО, I_k – величина кинетического тока (при $E = 0.9$ В), n – число электронов, участвующих в токогенерирующей реакции, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны (при 1600 об/мин).

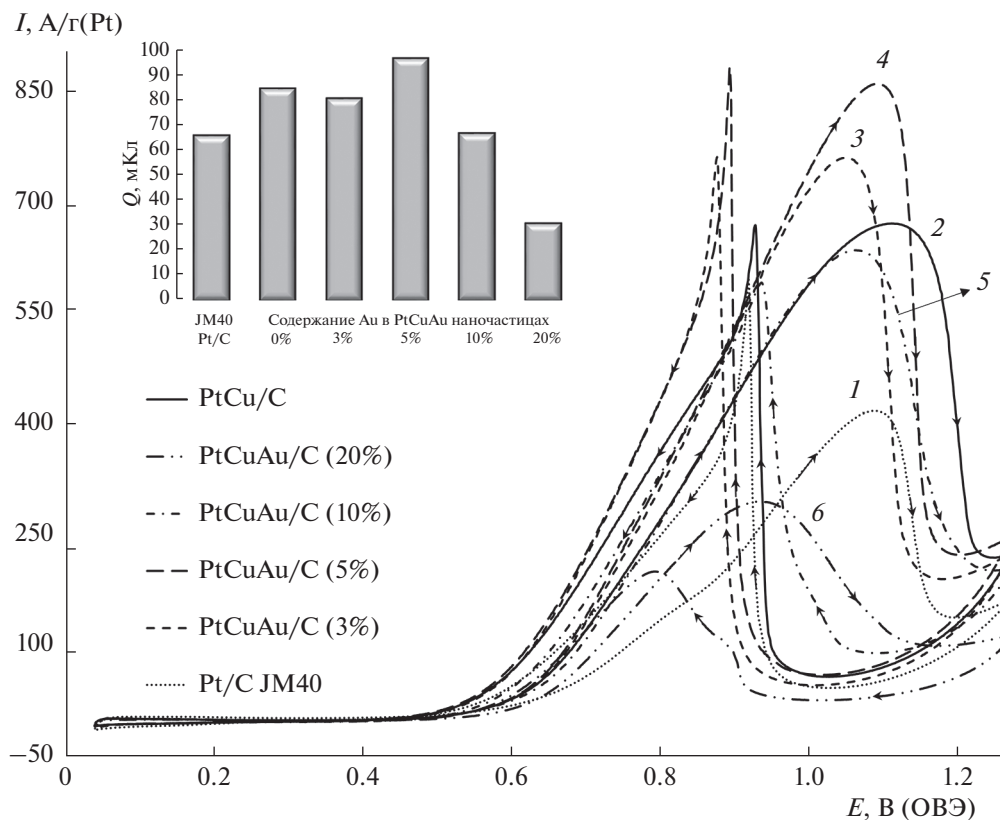


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы для (1) коммерческого Pt/C (JM40)-материала, (2) полученного PtCu/C-катализатора и серии PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота, ат. %: 3–3, 4–5, 5–10, 6–20. Токи нормированы на массу платины. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH насыщенный Ag при атмосферном давлении. На врезке показаны рассчитанные значения количества электричества, пошедшего на окисление метанола на прямом ходу развертки потенциала от 0.5 до 1.23 В.

легированных би- и триметаллических материалов по сравнению с Pt/C, что совпадает с многочисленными данными, представленными в литературе [32–34]. Отметим, что при изучении влияния содержания золота в ряду PtCuAu/C-катализаторов, полученных методом гальванического замещения, на активность в РОМ, было установлено, что оптимальным количеством легирующего компонента, как и в случае с активностью в РВК, является 5 ат. % металлической фазы (рис. 5, врезка). Кроме того, по результатам хроноамперометрии (рис. 6) PtCuAu/C (5%) материал демонстрирует наибольший удельный ток (около 500 А/г(Pt)) среди исследованных образцов. Однако толерантность исследованных материалов к промехоточным продуктам реакции окисления метанола оказывается различной. По результатам потенциостатических измерений после 30 мин для образца PtCuAu/C (5%) величина удельного тока падает в 2.6 раз до 194 А/г(Pt), а для материала PtCuAu/C (10%), содержащего 10% Au, наблюдается меньшее снижение в 1.9 раз до 220 А/г(Pt) (врезка на рис. 6). Таким образом,

после 30 мин измерений активность материала PtCuAu/C (10%) оказывается даже несколько большей по сравнению с PtCuAu/C (5%), в то же время активность остальных материалов по сравнению с этими катализаторами ниже в 2–3 раза (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом гальванического замещения в две стадии получен ряд PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота на поверхности наночастиц от 3 до 20 ат. % металлической фазы с массовой долей металлической компоненты от 33 до 41 мас. % и средним размером кристаллитов около 3 нм. По результатам оценки каталитической активности полученных материалов методом циклической вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде установлено, что оптимальное содержание атомов Au в триметаллических наночастицах катализатора составляет 5 ат. %. Данный материал продемонстрировал увеличение активности в реакции окисления ме-

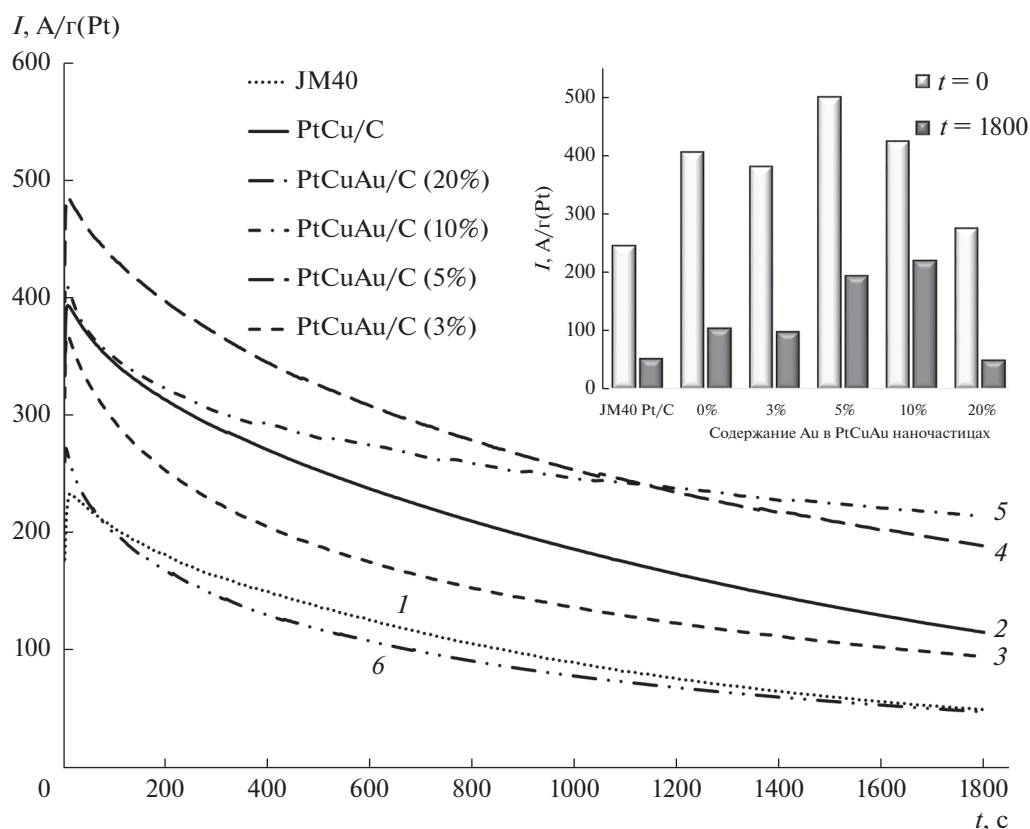


Рис. 6. Хроноамперограммы при потенциале 0.87 В для (1) коммерческого Pt/C (JM40)-материала, (2) полученного PtCu/C-катализатора и серии PtCuAu/C-материалов с различным содержанием золота, ат. %: 3 – 3, 4 – 5, 5 – 10, 6 – 20. Токи нормированы на массу платины. Электролит 0.1 М раствор HClO_4 с добавкой 0.5 М CH_3OH насыщенный Ag при атмосферном давлении. На врезке показаны величины удельных токов окисления метанола в начале эксперимента ($t = 0$) и после 30 мин выдержки потенциала ($t = 1800$).

танола в 2 раза и в реакции восстановления кислорода в 1.7 раз, по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом JM40. Данный результат согласуется с описанным в литературе [11–15] позитивным влиянием атомов золота на поверхности наночастиц на активность платиносодержащих катализаторов как в РВК, так и в РОМ. Наличие оптимального содержания золота в PtCuAu-наночастицах в данном случае можно объяснить тем, что с увеличением содержания золота в материале, начинают формироваться наночастицы золота в виде отдельной фазы, как и было показано по данным РФА. Металлические наночастицы золота на углеродном носителе не обладают высокой активностью в РВК или РОМ и, закрывая часть активной поверхности PtCuAu-наночастиц, снижают удельную активность катализатора. Таким образом, в настоящей работе было показано, что легирование золотом PtCu-наночастиц для повышения каталитической активности эффективно только в небольших количествах (до 5 ат. %), а дальнейшее увеличение содержания золота в материале приводит к формированию от-

дельной фазы Au и снижению активности в РОМ и РВК. Данная работа демонстрирует перспективность PtCuAu/C-материалов, содержащих атомы золота на поверхности наночастиц, как эффективных катализаторов для использования в метанольных топливных элементах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы благодарят РФФ (проект 18-73-00161) за финансовую поддержку исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гринберг, В.А., Кулова, Т.Л., Майорова, Н.А., Доброхотова, Ж.В., Пасынский, А.А., Скундин, А.М., Хазова, О.А. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов. *Электрохимия*. 2007. Т. 43. С. 77. [Grinberg, V.A., Kulova, T.L., Maiorova, N.A., Dobrokhotova, Zh.V., Pasynskii, A.A., Skundin, A.M., and Khazova, O.A., Nanostructured catalysts for cathodes of oxygen-hydrogen fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2007, vol. 43, p. 75.]

2. Ярославцев, А.Б., Добровольский, Ю.А., Шаглаева, Н.С., Фролова, Л.А., Герасимова, Е.В., Сангин, Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 191. [Yaroslavtsev, A.B., Dobrovolsky, Yu.A., Shaglaeva, N., Frolova, L.A., Gerasimova, E.V., and Sanginov E.A., Nanostructured materials for low-temperature fuel cells, *Russ. Chem. Rev.*, 2012. vol. 81. p. 191.]
3. Martin, S., Martinez-Vazquez, B., Garcia-Ybarra, P.L., and Castillo, J.L., Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method, *J. Power Sources*, 2013, vol. 229, p. 179.
4. Liu, Z.L., Ling, X.Y., Su, X.D., and Lee, J.Y., Carbon-Supported Pt and PtRu Nanoparticles as Catalysts for a Direct Methanol Fuel Cell, *J. Phys. Chem.*, 2004, vol. 108, p. 8264.
5. Xu, C.X., Hou, J.G., Pang, X.H., Li, X.J., Zhu, M.L., and Tang, B.Y., Nanoporous PtCo and PtNi alloy ribbons for methanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 10489.
6. Cui, X.Z., Shi, J.L., Zhang, L.X., Ruan, M.L., and Gao, J.H., PtCo supported on ordered mesoporous carbon as an electrode catalyst for methanol oxidation, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 186.
7. Xu, C., Liu, Y., Wang, J., Geng, H., and Qiu, H., Fabrication of nanoporous Cu–Pt(Pd) core/shell structure by galvanic replacement and its application in electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. and Interfaces*, 2011, vol. 3, p. 4626.
8. Suntivich, J., Xu, Z.C., Carlton, C.E., Kim, J.Y., Han, B.H., Lee, S.W., Bonnet, N., Marzari, N., Allard, L.F., Gasteiger, H.A., Hamad-Schifferli, K., and Horn Y.S., Surface Composition Tuning of Au–Pt Bimetallic Nanoparticles for Enhanced Carbon Monoxide and Methanol Electro-oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, p. 7985.
9. Jeon, M.K., Zhang, Y., and McGinn, P.J., A comparative study of PtCo, PtCr, and PtCoCr catalysts for oxygen electro-reduction reaction, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 5318.
10. Tarasevich, M.R., Bogdanovskaya, V.A., and Andreev, V.N., PtCoCr/C electrocatalysts for proton-conducting polymer electrolyte fuel cells, *Catalysis in Industry*, 2014, vol. 6 (3), p. 159.
11. You, G., Jiang, J., Li, M., Li, L., Tang, D., Zhang, J., Zeng, X.C., and He, R., PtPd(111) Surface versus PtAu(111) Surface: Which One is More Active for Methanol Oxidation?, *ACS Catalysis*, 2018, vol. 8, p. 132.
12. Xie, X.-W., Lv, J.-J., Liu, L., Wang, A.-J., Feng, J.-J., and Xu, Q.-Q., Amino acid-assisted fabrication of uniform dendrite-like PtAu porous nanoclusters as highly efficient electrocatalyst for methanol oxidation and oxygen reduction reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 2104.
13. Feng, Y.-Y., Song, G.-H., Zhang, Q., Hu, H.-S., Feng, M.-Y., Wang, J.-Y., and Kong, D.-S., Catalytic performance of non-alloyed bimetallic PtAu electrocatalysts for methanol oxidation reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, p. 30109.
14. Bhunia, K., Khilari, S., and Pradhan, D., Trimetallic PtAuNi alloy nanoparticles as an efficient electrocatalyst for the methanol electrooxidation reaction, *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, p. 15558.
15. Wang, X., Zhang, L., Gong, H., Zhu, Y., Zhao, H., and Fu, Y., Dealloyed PtAuCu electrocatalyst to improve the activity and stability towards both oxygen reduction and methanol oxidation reactions, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 212, p. 277.
16. Gatalo, M., Jovanović, P., Polymeros, G., Grote, J.-P., Pavlišić, A., Ruiz-Zepeda, F., Šelih, V.S., Šala, M., Hočevar, S., Bele, M., Mayrhofer, K.J.J., Hodnik, N., and Gabersček, M., Positive Effect of Surface Doping with Au on the Stability of Pt-Based Electrocatalysts, *ACS Catalysis*, 2016, vol. 6, p. 1630.
17. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Pakharev, A.Yu., Min, M., Tabachkova, N.Yu., Mikheykina, E.B., Vysochina, L.L., and Lastovina, T.A., Pt–M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, p. 1609.
18. Алексеенко, 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. *Неорган. материалы*. 2015. Т. 51. № 12. С. 1355. [Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Volochaev, V.A., Belenov, S.V., Effect of wet synthesis conditions on the microstructure and active surface area of Pt/C catalysts, *Inorganic Mater.*, 2015, vol. 51, no. 12, p. 1258.]
19. 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., Guterman, V.E., and Bugaev, L.A., Bimetallic PtCu core-shell nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts: Structural and electrochemical characterization, *Appl. Catal. A: General*, 2016, vol. 525, p. 226.
20. Алексеенко, А.А., Беленов, С.В., Меньшиков, В.С., Гутерман, В.Е. Pt(Cu)/C-электрокатализаторы с пониженным содержанием платины. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 477. [Alekseenko, A.A., Belenov, S.V., Menshchikov, V.S., and Guterman, V.E., Pt(Cu)/C Electro-catalysts with Low Platinum Content, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 415.]
21. Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Belenov, S.V., Menshchikov, V.S., Tabachkova, N.Y., Safronenko, O.I., and Moguchikh, E.A., Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 3676.
22. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size, *J. Appl. Crystallography*, 1978, vol. 11, p. 102.
23. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique: I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 1144.
24. 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.

- T. 53. С. 602. [Guterman, V.E., Belenov, S.V., Alekseenko, A.A., Tabachkova, N.Y., Volochaev, V.A., The relationship between activity and stability of deposited platinum-carbon electrocatalysts, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 531.]
25. Baturina, O.A., Aubuchon, S.R., and Wynne K.J., Thermal Stability in Air of Pt/C Catalysts and PEM Fuel Cell Catalyst Layers, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 1498.
 26. Stevens, D.A. and Dahn, J.R., Thermal degradation of the support in carbon-supported platinum electrocatalysts for PEM fuel cells, *Carbon*, 2005, vol. 43, p. 179.
 27. Sellin, R., Clacens, Jean-M., and Coutanceau, C., A thermogravimetric analysis/mass spectroscopy study of the thermal and chemical stability of carbon in the Pt/C catalytic system, *Carbon*, 2010, vol. 48, p. 2244.
 28. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Krikov, V.V., Vysochina, L.L., Yohannes, W., Tabachkova, N.Yu., and Balakshina E.N., Reasons for the Differences in the Kinetics of Thermal Oxidation of the Support in Pt/C Electro-catalysts, *J. Phys. Chem.*, 2014, vol. 118, p. 23835.
 29. Ammam, M. and Bradley Easton, E., PtCu/C and Pt(Cu)/C catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity towards ethanol electrooxidation, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 79.
 30. Zhu, H., Li, X., and Wang, F., Synthesis and characterization of Cu@Pt/C core-shell structured catalysts for proton exchange membrane fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 9151.
 31. Wang, Y., Zhou, H., Sun, P., and Chen, T., Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt–Cu nanocrystals catalysts, *J. Power Sources*, 2014, vol. 245, p. 663.
 32. Deivaraj, T.C., Chen, W., and Yang Lee J., Preparation of PtNi nanoparticles for the electrocatalytic oxidation of methanol, *J. Materials Chemistry*, 2003, vol. 13, p. 2555.
 33. Zeng, J., Yang, J., Yang, Lee, J., and Zhou, W., Preparation of carbon-supported core-shell Au–Pt nanoparticles for methanol oxidation reaction: The Promotional effect of the Au core, *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, p. 20606.
 34. Lima, A., Coutanceau, C., Léger, J.-M., and Lamy, C., Investigation of ternary catalysts for methanol electro-oxidation, *J. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 31, p. 379.