

УДК 541.138.3

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)- И PtSnNi/C-КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

© 2021 г. Д. К. Мауэр<sup>а</sup>, \*, С. В. Беленов<sup>а</sup>, Л. М. Скибина<sup>а</sup>, В. Е. Гутерман<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: mauer@sfnu.ru

Поступила в редакцию 01.10.2020 г.

После доработки 10.01.2021 г.

Принята к публикации 21.01.2021 г.

Электроосаждением олова и олова–никеля на высокодисперсный углеродный материал получены композитные носители, на которые методом химического восстановления Pt(IV) из раствора ее соли были нанесены наночастицы Pt(0). Проведено изучение состава, структуры и активности полученных Pt(SnO<sub>2</sub>/C)- и PtSnNi/C-катализаторов в реакциях электровосстановления кислорода и электроокисления спиртов. Установлено, что Pt(SnO<sub>2</sub>/C)- и PtSnNi/C-катализаторы проявляют более высокую активность в реакции электроокисления этанола, по сравнению с коммерческим PtRu/C-аналогом. В реакции окисления метанола PtSnNi/C продемонстрировал активность, близкую к таковой у PtRu/C. Показано, что среди исследованных материалов наиболее перспективными для электроокисления спиртов являются триметаллические PtSnNi/C-катализаторы.

**Ключевые слова:** платиносодержащие катализаторы, наночастицы, композитный носитель, легирование платины, электроокисление спиртов

**DOI:** 10.31857/S0424857021060062

### ВВЕДЕНИЕ

В основе работы низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) лежат электрохимические реакции окисления восстановителя, например водорода или метанола, и восстановления окислителя (O<sub>2</sub>), происходящие на высокоразвитой поверхности катализатора. Активность и стабильность таких катализаторов зависят, в первую очередь, от их состава и структуры [1].

Наиболее эффективными катализаторами в НТЭ являются материалы, содержащие наночастицы (НЧ) платины или ее сплавов с некоторыми *d*-металлами, осажденные на поверхность углеродных или оксидных носителей [2–6]. Нанесение платины в виде наноразмерных частиц способствует повышению активной поверхности в расчете на единицу массы драгоценного металла, хотя процессы агрегации и деградации наночастиц приводят к постепенному снижению каталитической активности [6, 7]. Носитель играет большую роль с точки зрения равномерности распределения НЧ платины, прочности их адгезии и способности противостоять деградации, приводящей к агломерации или отрыву НЧ от поверхности носителя. Возможность управления составом и микроструктурой платиносодержащих катализаторов важна для обеспечения их высокой

активности и устойчивости к процессам деградации [8–12].

Расширение сфер использования топливных элементов ставит перед исследователями проблемы, связанные с необходимостью сохранения активности электрокатализаторов при снижении количества используемых в них драгоценных металлов. Применение в качестве носителя композитных материалов, состоящих из оксидов металла и углерода, является одним из перспективных направлений, позволяющих получить катализаторы с коррозионной стабильностью и активностью, повышенными по сравнению с коммерческими Pt/C-катализаторами [13, 14]. В числе возможных преимуществ таких материалов по сравнению с углеродом следует отметить упрочнение адгезии и более равномерное распределение наночастиц по поверхности носителя. Следствием этого является повышение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП), каталитической активности в реакции окисления спиртов и стабильности платиносодержащих катализаторов [15].

Одним из простых и технологичных методов синтеза композитных носителей оксид металла/углерод является метод электролитического осаждения металлов из растворов их солей на уг-

леродный носитель [16]. Данный метод разработан на основе предложенного ранее способа электролитического формирования наночастиц платины на частицах дисперсного углеродного носителя [17]. Для получения композиционных носителей платиновых катализаторов целесообразно использовать такие способы нанесения оксидной компоненты на углерод, которые обеспечили бы впоследствии возможность подвода/отвода электронов к/от нанесенных НЧ платины. Другой подход к синтезу композитных носителей оксид металла/углерод – импульсное электрохимическое диспергирование металлического электрода в углеродной суспензии [18], где полученные частицы металла самопроизвольно окисляются до оксида, который затем осаждается на углеродный носитель.

Особый интерес представляет система SnO<sub>2</sub>/C, обладающая достаточной электронной проводимостью. Наноразмерная структура кристаллов SnO<sub>2</sub>, определяющая высокую удельную площадь поверхности оксида, влияет на свойства и производительность разнообразных материалов и устройств, созданных с использованием этого материала: газовых датчиков, фотодатчиков, фотокатализаторов, антистатических покрытий, сенсibilизированных красителей, солнечных батарей и др. [19]. Различные виды частиц и пленок SnO<sub>2</sub> могут быть приготовлены с использованием пиролиза [20, 21], лазерной абляции [22, 23], системы золь–гель [24, 25] и гомогенных методов осаждения [26, 27]. При этом контроль морфологии материалов, содержащих SnO<sub>2</sub>, остается сложной задачей. Данная задача могла бы быть решена при использовании электрохимических методов получения нанодисперсного SnO<sub>2</sub>. Известно, что для катализаторов на основе композитных SnO<sub>2</sub>/C-носителей отмечается повышенная активность в реакциях окисления этанола (РОЭ) и метанола (РОМ). Так, исследование электрохимического поведения Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализаторов в сравнении с Pt/C-аналогом указало на снижение потенциала электроокисления метанола и этанола при одновременном увеличении скорости процесса [18]. Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализатор, синтезированный авторами [28], показал отличную каталитическую активность, превосходную долговечность и повышенную толерантность к промежуточным продуктам окисления метанола по сравнению с коммерческим Pt/C-материалом. По мнению авторов, его повышенная каталитическая эффективность может быть связана с эффектами электронного взаимодействия между Pt и SnO<sub>2</sub>, а также с высокой долей граней Pt (111) в нанокристаллах этого металла. Авторы считают, что эффективному переносу электронов и повышению стабильности наночастиц платины способствует их (наночастиц) взаимодействие с SnO<sub>2</sub>

и углеродом [28]. Композитные Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-материалы также рассматриваются в качестве катализаторов в реакции окисления этанола [29, 30], активность которых сопоставима с наиболее эффективными на сегодняшний день для РОМ и РОЭ PtRu/C-катализаторами [31–33]. Однако, на основе анализа литературных данных можно сделать выводы о том, что следующим этапом развития катализаторов РОЭ являются триметаллические платиносодержащие материалы [34–36]. Так, например, авторами [34] описывается синтез и использование PtSnNi/C-катализаторов для реакции окисления этанола. Авторы [35] утверждают, что из ряда многокомпонентных систем, таких как PtRuNi/C, PtSnRh/C, PtSn/C, PtSnNi/C, наибольшую активность в реакции окисления этанола проявляет именно PtSnNi/C-катализатор. Отметим, что все материалы в работе [35] были синтезированы полиольным методом (в жидкой фазе), в качестве стабилизатора использовали поливинилпирролидон, и средний размер металлических кристаллитов в полученных катализаторах составил около 4 нм. В ряде работ, например в [36], PtSnNi/C-катализаторы с суммарной массовой долей металлов 20% и соотношением масс Pt : Sn : Ni, равным 60 : 40 : 40, получали на различных носителях: на углероде марки Vulcan XC-72 и функционализированных многостенных углеродных нанотрубках. Авторы [36] показали, что использование в качестве носителя Vulcan XC-72 позволяет получить более высокие электрохимические характеристики, но пониженную стабильность, по сравнению с Pt:Sn:Ni-катализатором, нанесенным на углеродные нанотрубки. Вместе с тем, тройные металлические системы, в частности Pt–Sn–Ni, нанесенные на углеродный носитель, пока еще мало исследованы в качестве катализаторов РВК и реакций окисления спиртов. Изучение механизма электроокисления спиртов на различных по составу катализаторах и поиск наиболее эффективных материалов для прямых метанольных и этанольных топливных элементов также являются достаточно быстро развивающимися направлениями в наши дни [37, 38].

Таким образом, как легирование платины некоторыми *d*-металлами, так и совместное присутствие наночастиц платины и диоксида олова на поверхности углеродного носителя могут повышать активность катализаторов, особенно в реакциях электроокисления спиртов. Мы полагаем, что композит SnO<sub>2</sub>/C, полученный электролитическим нанесением олова с последующим самопроизвольным окислением металлических наночастиц, может оказать перспективным носителем для платиносодержащих электрокатализаторов, при условии формирования оксида в виде наноразмерных частиц, прочно закрепленных на поверхности диспергированного углерода. В то же

время возможность соединения в одном катализаторе позитивного влияния компонента, легирующего платину, и наночастиц диоксида олова до сих пор мало изучена.

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы являлось получение наноструктурных композитных носителей “оксид металла/углерод”, двух- и трехкомпонентных платиносодержащих катализаторов на их основе, а также исследование характеристик таких катализаторов в РВК, РОМ и РОЭ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для электроосаждения металлов на дисперсный углеродный носитель, находящийся в суспензии, использовали стеклоглеродный анод площадью 19.5 см<sup>2</sup> и медный катод площадью 1.5 см<sup>2</sup>, погруженные в диспергированную ультразвуком непосредственно перед электроосаждением суспензию, содержащую 0.5 г углеродного порошка Vulcan XC-72 в 50 мл электролита. Для осаждения олова использовали описанный в [39] электролит оловянирования, состава: SnSO<sub>4</sub> – 0.25 М; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.1 М. Для одновременного осаждения олова и никеля использовали смешанный электролит, применяемый для осаждения сплава SnNi на стационарный электрод [40], состава: SnCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> – по 0.25 М NH<sub>4</sub>F – 0.14 М. Электроосаждение проводили при комнатной температуре при постоянном перемешивании для сохранения однородности системы. По результатам предварительного исследования различных токовых режимов электроосаждения металлов были выбраны два режима: 9 А в течение 3.7 мин и 1.6 А в течение 21 мин.

После электроосаждения металла(ов) суспензию отфильтровывали на воронке Бюхнера (фильтр “синяя лента”), промывали дистиллированной водой. Затем полученный носитель высушивали на фильтре в течение 4 ч при температуре 80°C. Материалы, полученные электроосаждением Sn и Sn–Ni на дисперсный углеродный носитель, далее обозначены, соответственно, как SC и NSC.

Для осаждения платины на полученные композитные носители SC и NSC использовали методику боргидридного синтеза [6]. Композитный носитель массой 0.10–0.30 г помещали в смесь 30 мл этиленгликоля и 30 мл бидистиллированной воды, затем при перемешивании добавляли расчетное количество водного раствора H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O. Полученную суспензию гомогенизировали ультразвуком в течение 5 мин, после чего 0.1 М раствором NaOH доводили pH раствора до 11. Далее при перемешивании добавляли трехкратный избыток свежеприготовленного 0.5 М водного раствора NaBH<sub>4</sub>. Выдерживали суспензию при перемешива-

нии 40 мин, после чего отделяли полученный катализатор фильтрованием с многократным промыванием бидистиллированной водой и этиловым спиртом. Образцы сушили при температуре 80°C в течение 2 ч.

Мольное соотношение металлов Pt : Ni : Sn в многокомпонентных катализаторах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с полным внешним отражением рентгеновского излучения РФС-001 (НИИ физики ЮФУ). Время экспозиции образцов – 300 с. Регистрацию и обработку рентгеновских флуоресцентных спектров проводили с использованием программного обеспечения UniveRS (ЮФУ). Для определения суммарного количества металлов (олова, никеля и платины) в синтезированных материалах использовали метод термического анализа: определяли массу веществ, остающихся в тигле после полного окисления углерода в результате 30-минутного нагревания при 800°C в воздушной атмосфере 5–10 мг каждого образца. При расчете массовой доли металлов учитывали, что после прокаливания в тигле остаются оксиды никеля, олова и металлическая платина.

Для определения фазового состава образцов и размера наночастиц (кристаллитов) использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA с геометрией по Бреггу–Брентано. Типичные установки: 40 кВ, 35 мА, шаг сканирования 0.02 град в координатах 2θ, скорость съемки 2 град/мин. Фазовый анализ проводили на основе данных, полученных из открытых источников, в том числе с использованием Crystallography Open Database (COD) [41, 42].

Анализ рентгенограмм проводили с использованием пакета обработки данных SciDavIs, определяя методом аппроксимации функцией Лоренца положение пиков, их ширину на половине высоты (FWHM) и площадь. По дифрактограммам определяли средний размер кристаллитов платины или ее сплавов, используя отражение (111), и диоксида олова, используя пик (101). Определение среднего диаметра кристаллитов проводили по формуле (1) Шеррера [43], в которую подставляли соответствующее значение ширины пика на половине его высоты (FWHM):

$$D_{hkl} = K\lambda / [FWHM \cos \theta], \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны монохроматического излучения; FWHM – ширина пика на половине высоты (в радианах);  $D_{hkl}$  – средняя толщина “стопки” отражающих плоскостей в области когерентного рассеяния, т.е. средний диаметр кристаллитов;  $\theta$  – угол отражения;  $K = 0.89$  – постоянная Шеррера. Для учета инструментального уширения дифрактометр предварительно калибровали с использованием стандартного образца, в качестве

которого применяли пластину из поликристаллического отожженного  $\alpha$ -кварца с размером зерен от 2 до 4 микрон.

Для определения площади электрохимически активной поверхности платины использовали метод циклической вольтамперометрии. Тонкий (около 4 мкм) слой исследуемого материала наносили на торец вращающегося дискового электрода. Для этого 6 мкл суспензии катализатора в смеси вода–изопропанол, содержащей добавку полимера Nafion и 0.6 мкг катализатора, наносили на торец стеклографитового вращающегося дискового электрода (ВДЭ). После сушки для закрепления слоя наносили еще 7 мкл 0.05% раствора Nafion, после чего электрод высушивали 5 мин при комнатной температуре. С помощью потенциостата VersaSTAT 3 (AMETEK Scientific Instruments, USA) задавали развертку потенциала и фиксировали значения тока. Первоначально для стандартизации поверхности Pt и полного удаления примесей проводили 100 циклов развертки потенциала со скоростью 200 мВ с<sup>-1</sup> в диапазоне потенциалов от 0.05 до 1.2 В (относительно ОВЭ). Далее регистрировали 2 циклических вольтамперограммы (ЦВА) в диапазоне потенциалов 0.05–1.2 В при скорости развертки 20 мВ с<sup>-1</sup>. Расчет количества электричества проводили интегрированием “водородной” области ЦВА на кривой в координатах “ток–время” с использованием программного обеспечения VersaStudio. Для этого усредняли значения количества электричества, затраченные на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода на платине, вычитая вклад количества электричества, затраченного на зарядку двойного электрического слоя. Все измерения были проведены при комнатной температуре. Расчет величины площади электрохимически активной поверхности проводили по формуле:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q}{m \cdot 210}, \text{ см}^2/\text{г}(\text{Pt}), \quad (2)$$

где  $Q$  – среднее значение (полусумма) количества электричества (мкКл), затраченных на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода;  $m$  – масса платины на электроде (г); 210 (мкКл/см<sup>2</sup>) – количество электричества, необходимое для электрохимической адсорбции или десорбции монослоя атомарного водорода с 1 см<sup>2</sup> поверхности платины.

Для определения активной площади поверхности металлов по количеству электрохимически окисленного хемосорбированного СО, поддерживая постоянный потенциал электрода 0.1 В, через электролит продували СО в течение 30 мин, а затем аргон в течение 30 мин. После этого регистрировали циклическую вольтамперограмму (3 цикла) в диапазоне потенциалов от 0.05 до

1.20 В со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с. Величину ЭХАП рассчитывали по количеству электричества, затраченному на окисление СО, хемосорбированного на поверхности металлов. Для этого в формуле (2) вместо 210 мкКл/см<sup>2</sup> использовали 420 мкКл/см<sup>2</sup>, поскольку на окисление 1 моля СО требуется в 2 раза большее количество электричества, чем для окисления моля Н<sub>алс</sub>.

После определения ЭХАП материалов проводили исследование их активности в РВК при скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об/мин. Предварительно регистрировали линейные вольтамперограммы в атмосфере аргона для дальнейшего их “вычитания” из линейных вольтамперограмм, полученных в атмосфере кислорода:  $I = I_{\text{O}_2} - I_{\text{Ar}}$ . Это позволило учесть влияние фоновых токов. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной ячейке с использованием 0.1 М НСlO<sub>4</sub> в качестве фонового электролита. Перед началом измерений через рабочий раствор продували О<sub>2</sub> в течение 40 мин при атмосферном давлении. Вольтамперограммы регистрировали в направлении от 0.02 до 1.20 В при скорости развертки потенциала 20 мВ с<sup>-1</sup>. Далее проводили анализ зависимости величины тока от скорости вращения дискового электрода с использованием уравнения Коутецкого–Левича. Результаты измерений корректировали с учетом омического сопротивления системы ( $R = 26 \text{ Ом}$ ), как это описано в [44].

При изменении активности катализаторов в реакциях электроокисления метанола и этанола в качестве электролита использовали растворы 0.1 М НСlO<sub>4</sub> и 0.5 М метанола или этанола. Количество электричества, затраченное на окисление спиртов в единичном цикле развертки потенциала, рассчитывали по пику окисления на прямом ходе развертки. Хроноамперограммы измеряли при потенциале 0.6 В. Все измерения проводили на неподвижном дисковом электроде в атмосфере аргона.

Поскольку абсолютные значения ЭХАП и активности катализатора в электрохимических реакциях весьма чувствительны к структуре каталитического слоя и чистоте электролита, в качестве стандартного образца сравнения использовали коммерческий Pt/C-катализатор HiSPEC3000 (Johnson Matthey), содержащий 20 мас. % платины. При изучении активности полученных катализаторов в реакциях окисления спиртов в качестве образца сравнения был использован также коммерческий PtRu/C-электрокатализатор (Pt–Ru – 1 : 1, 40 мас. % Pt, 20 мас. % Ru, Alfa Aesar). Состав каталитического слоя для HiSPEC3000 и PtRu/C были такими же, как и для исследуемых катализаторов.

**Таблица 1.** Характеристики материалов, полученных электроосаждением Sn (SC) и одновременным электроосаждением Ni и Sn (NSC) на углеродный носитель Vulcan XC-72

Образец	Фазовый состав образцов по данным РФА	Массовая доля металлов, мас. %	Состав металлической компоненты (РФЛА)	Средний размер кристаллитов Ni(SnOH) <sub>6</sub> , нм	Средний размер кристаллитов SnO <sub>2</sub> , нм
SC-1	SnO <sub>2</sub> , Sn	16 ± 1.5	Sn	—	2.7 ± 0.2
SC-2	SnO <sub>2</sub> , Sn	35 ± 3.5	Sn	—	1.8 ± 0.2
NSC-1	Ni(SnOH) <sub>6</sub> , Ni, NiO	14 ± 1.5	Ni <sub>3,7</sub> Sn	60 ± 5	—
NSC-2	Ni(SnOH) <sub>6</sub> , Ni, NiO	32 ± 3.5	Ni <sub>4,7</sub> Sn	150 ± 5	—

В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. Все значения потенциалов в работе приведены относительно потенциала обратимого водородного электрода (ОВЭ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

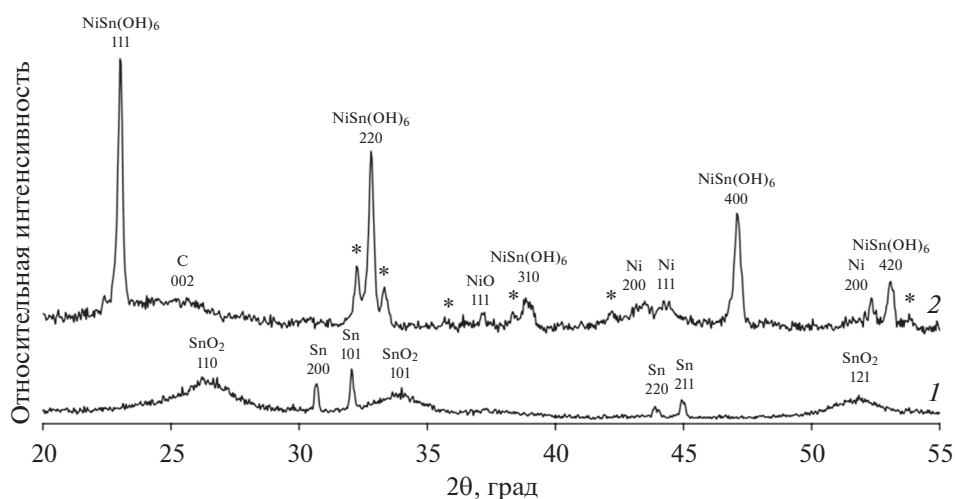
### 1. Синтез и структура композитных носителей SC и NSC и платиносодержащих катализаторов на их основе

С использованием двух различных токовых режимов (см. раздел “Экспериментальная часть”) были получены материалы, содержащие около 15% металлов (SC-1 и NSC-1 при токе 9 А) и около 35% металлов (SC-2 и NSC-2 при токе 1.6 А) (табл. 1). Результаты термогравиметрии подтвердили осаждение металлов на углеродный носитель, а результаты элементного анализа полученных материалов методом РФЛА показали наличие в образцах серии NSC атомов обоих металлов: олова и никеля (табл. 1). При этом с ростом массовой доли металлов атомное соотношение Sn—

Ni в образцах серии NSC изменяется в сторону увеличения доли атомов никеля.

Для определения фазового состава образцов и размера кристаллитов полученные материалы были исследованы методом РФА. Образец, полученный электроосаждением олова на углеродный носитель, характеризуется наличием на рентгенограмме отражений двух фаз SnO<sub>2</sub> и Sn (рис. 1, кривая 1). Отражения, соответствующие фазе оксида олова, сильно уширены. Расчет среднего размера кристаллитов SnO<sub>2</sub> по формуле Шеррера в материалах SC-1 и SC-2 дает значения около 2.7 и 1.8 нм, соответственно (табл. 2). Отражения на рентгенограмме, соответствующие фазе металлического олова, характеризуются малым уширением, по сравнению с отражениями фазы SnO<sub>2</sub>, поэтому оценка среднего размера кристаллитов в этом случае не может быть проведена с достаточной точностью.

На рентгеновских дифрактограммах композиционных материалов NSC, полученных из электролита, содержащего хлориды олова и никеля, присутствуют ярко выраженные пики, кото-

**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы материалов: 1 – SC-2 и 2 – NSC-2.

**Таблица 2.** Состав и структурные характеристики образцов PSC- и PNSC-катализаторов, а также коммерческого Pt/C-материала

Образец	Массовая доля Pt, ω(Pt), %	Соотношение компонентов (PФЛА)	Состав PtNi <sub>x</sub> после электрохимических измерений (PФЛА)	Средний размер кристаллитов SnO <sub>2</sub> , нм	Средний размер кристаллитов Pt, нм
PSC-1	17	PtSn <sub>1.5</sub>	—	2.7 ± 0.2	3.3 ± 0.2
PSC-2	19	PtSn <sub>1.7</sub>	—	1.8 ± 0.2	3.8 ± 0.2
PNSC-1	21	PtNi <sub>1.0</sub> Sn <sub>0.32</sub> (Pt <sub>3.1</sub> Ni <sub>3.1</sub> Sn)	PtNi <sub>0.29</sub>	—	3.9 ± 0.2
PNSC-2	23	PtNi <sub>1.2</sub> Sn <sub>0.25</sub> (Pt <sub>4</sub> Ni <sub>4.8</sub> Sn)	PtNi <sub>0.45</sub>	—	2.2 ± 0.2
JM20	20	Pt	Pt	—	2.2 ± 0.2
PtRu	40	Pt <sub>1</sub> Ru <sub>1</sub>	—	—	3.2 ± 0.2

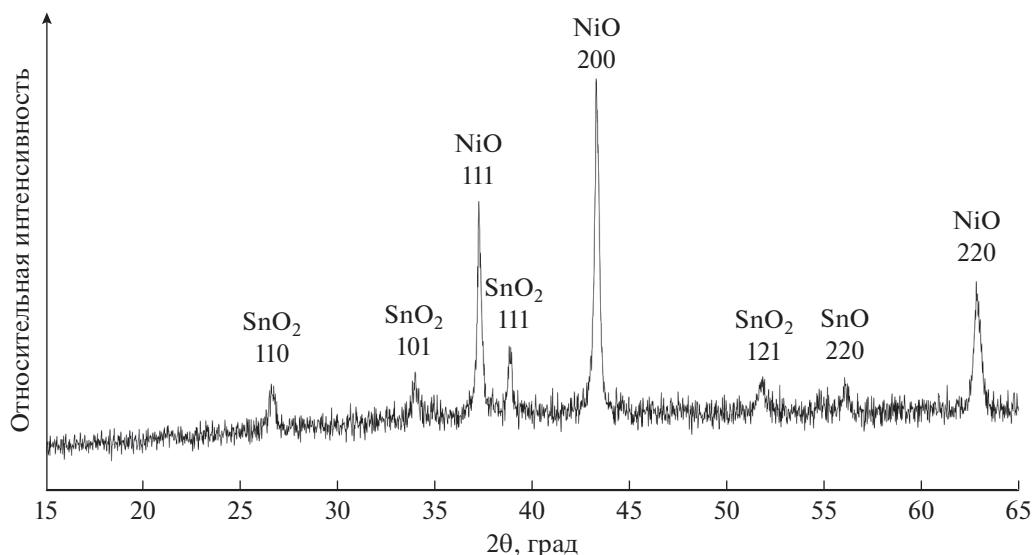
рые могут быть отнесены к фазам NiSn(OH)<sub>6</sub>, NiO и Ni (рис. 1, кривая 2). Дополнительные отражения на рентгенограмме, отмеченные (\*), могут быть связаны с фазой NiSnO<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O переменного состава. При этом на рентгенограмме материала NSC-2 отражений, соответствующих фазам Sn или SnO<sub>2</sub>, не обнаружено.

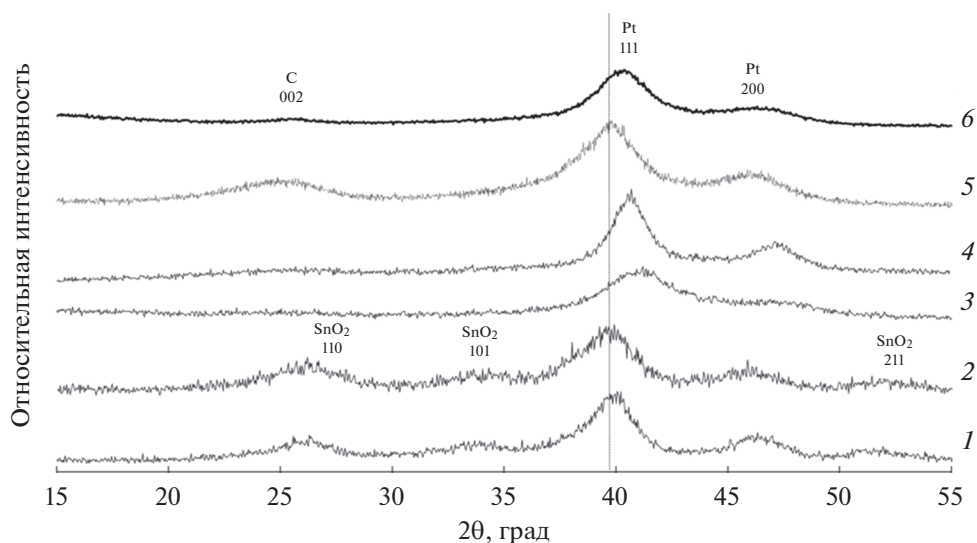
Для материала NSC-2 по ширине отражений на половине высоты (FWHM) был рассчитан средний размер кристаллитов фазы NiSn(OH)<sub>6</sub>, который составил примерно 150 нм (табл. 1). Для отражений, соответствующих фазам NiO и Ni, расчет среднего размера кристаллитов не проводили из-за их малой интенсивности. Методом РФА также были изучены продукты окисления, образовавшиеся после длительной выдержки образцов при 800°C в атмосфере воздуха. На ди-

фрактограммах остатка, полученного после прокаливания материала NSC-2 (рис. 2), обнаружены отражения двух фаз – SnO<sub>2</sub> и NiO, что хорошо согласуется с данными о первоначальном составе этих материалов в состоянии “как получено”.

Таким образом, методом электроосаждения металлов на углеродный материал Vulcan XC-72 были получены композитные носители, содержащие в случае образцов серии SC кроме высокодисперсного углерода наноразмерные частицы SnO<sub>2</sub> и металлическое олово, а для образцов серии NSC частицы металлического никеля, оксида никеля и достаточно крупные частицы фазы NiSn(OH)<sub>6</sub>.

Для получения на основе полученных композитных носителей SC и NSC платиносодержащих катализаторов, на композитные материалы мето-

**Рис. 2.** Рентгеновская дифрактограмма остатка материала NSC-2 после проведения высокотемпературного окисления.



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы PSC- и PNSC-материалов: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C.

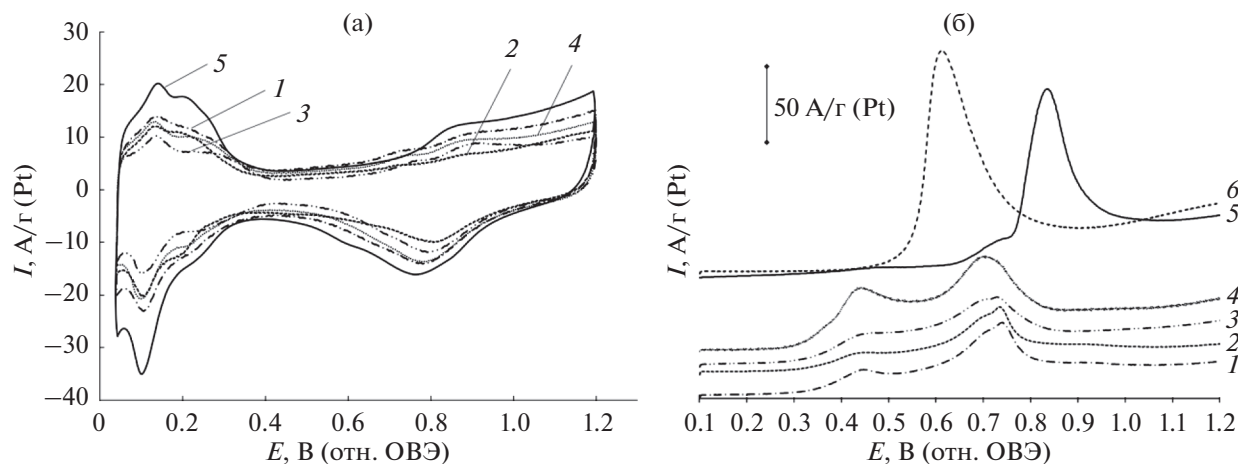
дом химического восстановления была нанесена платина. Количество прекурсора платины ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) рассчитывали таким образом, чтобы получить материалы с содержанием платины 20 мас. %. Полученные образцы были маркированы как PSC и PNSC. По данным термогравиметрии с учетом образования соответствующих оксидов и результатов анализа состава материалов методом РФЛА, было рассчитано содержание платины в полученных материалах (табл. 2). Оно составило от 17 до 23 мас. %, что близко к расчетному значению 20 мас. %. Отметим, что более высокое относительное содержание никеля в материале NSC-2, по сравнению с NSC-1, сохраняется и после осаждения платины (табл. 2).

На рентгенограммах образцов PSC-1 и PSC-2, полученных после осаждения платины на материалы серии SC, наблюдаются отражения фаз платины и  $\text{SnO}_2$  (рис. 3, кривые 1, 2). Средний размер кристаллитов платины в полученных материалах составил 3.3 и 3.8 нм (табл. 2). При сравнении рентгенограмм образцов SC-2 (рис. 1, кривая 1) и PSC-2 (рис. 3, кривая 2) заметно, что отражения фазы  $\text{SnO}_2$  до и после нанесения платины практически не изменились, а отражений фазы металлического олова после осаждения платины не наблюдается. Скорее всего фаза металлического олова, присутствовавшая в материалах серии SC в небольшом количестве, растворилась при добавлении гексахлорплатиновой кислоты в процессе синтеза.

Максимумы рентгенограммы коммерческого PtRu/C-катализатора сдвинуты в область больших углов  $2\theta$ , по сравнению с Pt/C-материалом, что характерно для твердого раствора Pt–Ru.

Для рентгеновских дифрактограмм PNSC-материалов (рис. 3, кривые 3, 4), полученных с использованием NSC-носителей (рис. 1, кривая 2), характерно отсутствие отражений, соответствующих фазам:  $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$ , Ni, NiO. Это может быть связано с растворением  $\text{Ni}(\text{SnOH})_6$ , Ni, NiO в кислой среде (после добавления  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) и с последующим соосаждением части растворенных металлов вместе с платиной при взаимодействии с восстановителем в процессе синтеза. Действительно, на рентгенограммах образцов PNSC наблюдается значительное смещение положений максимумов отражений платины в область больших значений углов  $2\theta$  по сравнению с фазой Pt – от 39.7 до 41 град, что свидетельствует об образовании твердого раствора PtNi или PtSnNi. Следствием формирования разупорядоченного твердого раствора на основе платины с гранцентрированной кубической решеткой является уменьшение параметра решетки наночастиц в образцах PNSC-1 (3.859 Å) и PNSC-2 (3.838 Å) по сравнению с чистой платиной (3.923 Å).

Известно [45, 46], что добавление атомов олова в твердый раствор на основе платины приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и сдвигает максимумы отражений на рентгеновской дифрактограмме в область меньших углов  $2\theta$  по сравнению с отражениями платины, в то время как при легировании платины никелем имеет место обратная тенденция [47]. Например, авторы работы [48] получили PtSnNi/C-материалы состава  $\text{Pt}_{75}\text{Sn}_{15}\text{Ni}_{10}$  и  $\text{Pt}_{55}\text{Sn}_{17}\text{Ni}_{28}$  с параметрами решетки соответственно 3.923 и 3.913 Å, близкими к чистой платине, что и было объяснено разнонаправленным влиянием легирования атомами никеля и олова. Аналогичное влияние легирования



**Рис. 4.** Циклические вольтамперограммы (2-й цикл) (а) и фрагменты циклических вольтамперограмм, включающие пики электрохимической десорбции СО с поверхности наночастиц исследуемых катализаторов (б). Электролит 1 М HClO<sub>4</sub>, атмосфера аргона. Скорость развертки потенциала 40 мВ/с: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20); 6 – коммерческий образец PtRu/C.

платины атомами никеля и олова для Pt<sub>80</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>-материала с параметром решетки 3.906 Å отметили авторы [49].

В полученных нами материалах PNSC-1 и PNSC-2 атомная доля Ni, соответственно, в 3.1 и в 4.8 раз больше, чем Sn (табл. 2). Данные о составе материалов согласуются с величиной параметра кристаллической решетки: для образца PNSC-2, содержащего большую долю никеля, величина параметра кристаллической решетки (3.838 Å) меньше, по сравнению с образцом PNSC-1 (3.859 Å). Отмеченный факт важен с точки зрения прогнозирования активности катализаторов, поскольку результаты ряда работ [50, 51] свидетельствуют о позитивном влиянии высокой концентрации атомов никеля в твердом растворе Pt–Ni на активность катализаторов в РВК, что обусловлено уменьшением величины параметра кристаллической решетки сплава по сравнению с Pt.

Расчет среднего размера кристаллитов платины показал их значительно меньший размер в материале PNSC-2 (2.2 нм), по сравнению с материалом PNSC-1 (3.9 нм). Отметим, что средний размер кристаллитов твердого раствора на основе платины в материале PNSC-2 близок к таковому для коммерческого Pt/C-катализатора (табл. 2) и PtSnNi/C-катализатора, полученного в [49]. В то же время он значительно меньше, чем размер кристаллитов PtSnNi, полученных в [36] – 5.14 нм и в [48] – 3.8 нм.

Завершая анализ результатов рентгеновской дифрактометрии, отметим, что оценка состава материалов PNSC-1 и PNSC-2 по закону Вегарда (линейная зависимость параметра решетки от содержания легирующего компонента в твердом растворе) [52, 53], сделанная исходя из предположения

о вхождении в состав твердого раствора только атомов никеля, дает составы PtNi<sub>0.18</sub> и PtNi<sub>0.26</sub>, что не соответствует результатам элементного анализа (табл. 2). Это может быть связано с образованием трехкомпонентного сплава PtNiSn, неравномерностью твердого раствора или с неполным вхождением атомов никеля в его состав. Нельзя исключить также возможность присутствия рентгеноаморфных оксидов олова и никеля в материалах серии PNSC. К сожалению, в данном случае метод рентгеновской дифракции не может дать однозначной интерпретации составов полученных твердых растворов на основе платины.

## 2. Изучение активности платиносодержащих катализаторов, полученных на основе композитных носителей SC и NSC

Циклические вольтамперограммы стандартизированных электродов (рис. 4) имеют вид, типичный для платиносодержащих электрокатализаторов, и включают область адсорбции–десорбции водорода, “двойнослойную” и “кислородную” области. Величины удельных токов PSC- и PNSC-материалов в области адсорбции–десорбции водорода характеризуются меньшими значениями по сравнению с токами для коммерческого Pt/C. Наибольшей величиной ЭХАП обладает коммерческий Pt/C, в то время как значения ЭХАП полученных нами катализаторов меньше на 13–36% (табл. 3). Данный факт может быть связан как с большим размером кристаллитов для полученных материалов, так и с большей степенью агломерации наночастиц, например, в материале PNSC-2. Определение площади активной поверхности методом окисления монослоя хемосорбированного СО (рис. 4б) показало близкие



**Таблица 3.** Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение PSC-, PNSC- и коммерческого Pt/C-катализаторов

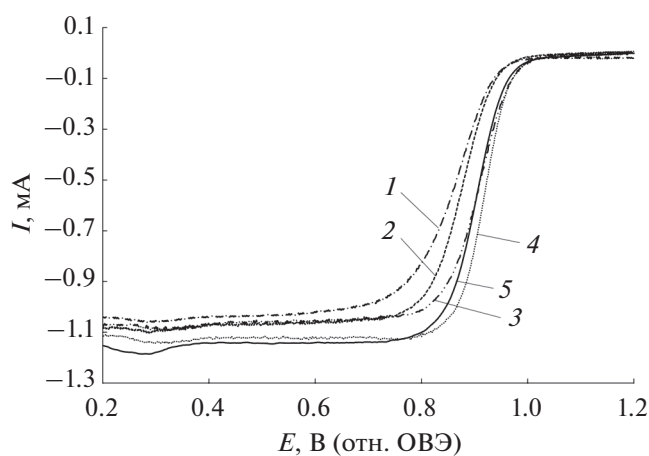
Образец	ЭХАП		Масс-активность, А/г (Pt) ( $E = 0.90$ В)	Удельная активность, А/м <sup>2</sup> (Pt) ( $E = 0.90$ В)	$E_{1/2}$ (РВК), В (1600 об/мин)	Число электронов в РВК при $E = 0.90$ В
	$H_{\text{адс/дес}}$ м <sup>2</sup> /г (Pt)	СО м <sup>2</sup> /г (Pt)				
PSC-1	52 ± 5	45 ± 5	69 ± 3	1.3 ± 0.1	0.89	4.0
PSC-2	56 ± 5	48 ± 5	64 ± 3	1.6 ± 0.1	0.87	3.8
PNSC-1	58 ± 6	45 ± 5	162 ± 8	2.7 ± 0.1	0.92	3.9
PNSC-2	63 ± 6	63 ± 6	179 ± 9	2.8 ± 0.1	0.92	4.1
JM20	79 ± 8	78 ± 8	178 ± 9	2.2 ± 0.1	0.91	4.1

величины ЭХАП (45–48 м<sup>2</sup>/г (Pt)) для материалов PSC-1, PSC-2, PNSC-1 и более высокое значение – 63 м<sup>2</sup>/г (Pt) для PNSC-2 (табл. 3), содержащего кристаллиты меньшего размера (табл. 2). Отметим, что для PtRu-катализатора определение величины ЭХАП (97 м<sup>2</sup>/г (Pt)) проводили только методом окисления СО, поскольку применение метода адсорбции–десорбции водорода для платиновых катализаторов не вполне корректно [32]. Анализ положения пиков окисления СО на ЦВА дает дополнительную информацию о свойствах изучаемых катализаторов. Потенциалы начала окисления и максимума окисления СО для PtRu-катализатора значительно меньше, по сравнению с соответствующими потенциалами Pt/C-катализатора (рис. 4б), что свидетельствует об облегчении окисления СО на поверхности PtRu-наночастиц [37, 54]. На вольтамперограммах всех PSC- и PNSC-материалов наблюдается широкий пик окисления СО с двумя более или менее выраженными максимумами в диапазоне потенциалов

0.44–0.45 и 0.74–0.75 В. Широкий диапазон потенциалов окисления СО и наличие двух максимумов может быть связано с неоднородностью состава и структуры многокомпонентных катализаторов, содержащих наночастицы, существенно различающиеся по активности в реакции электроокисления СО. Отметим, что окисление СО при потенциалах около 0.45 В, зафиксированное на полученных нами катализаторах, может быть фактором обеспечения высокой активности в реакциях окисления спиртов [55].

Оценка состава материалов серии PNSC после вольтамперометрических измерений (соотношения Pt : Ni около 3 : 1) показывает, что для образцов характерно частичное растворение никеля (табл. 2) до стабилизации состава, примерно соответствующего мольному соотношению Pt : Ni, равному 3 : 1. К сожалению, вследствие небольшого количества катализатора, нанесенного на торец дискового электрода, после завершения вольтамперометрических измерений определить содержание Sn в образцах не представляется возможным.

Материалы серии PNSC демонстрируют наиболее высокую удельную активность в РВК в расчете на площадь поверхности – 2.7–2.8 А/м<sup>2</sup> (Pt). Это может быть обусловлено позитивным влиянием легирования на активность платины. К сожалению, меньшая по сравнению с коммерческим Pt/C-катализатором величина ЭХАП PNSC-материалов нивелирует данный эффект при сравнении масс-активности катализаторов: при потенциале 0.90 В масс-активность оказалась близка для образцов PNSC-1, PNSC-2, JM20 (табл. 3, рис. 5) и составила 162–179 А/г (Pt). Образцы, полученные на основе SC композитного носителя, продемонстрировали более низкую масс-активность в РВК – 64–69 А/г (Pt). Расчет числа электронов ( $n$ ), участвующих в токогенерирующей реакции, для всех исследованных катализаторов находится в диапазоне 3.8–4.1 (табл. 3), что свидетельствует о преимущественном протекании реакции электровосстановления кислорода по 4-электронному механизму.



**Рис. 5.** Зависимость скорости электровосстановления кислорода от потенциала электрода. Катализаторы: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец Pt/C (JM20). Скорости разворота потенциала – 20 мВ/с, вращения диска – 1600 об/мин. 0.1 М HClO<sub>4</sub>, атмосфера O<sub>2</sub>.

**Таблица 4.** Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в реакциях окисления спиртов

Образец	Метанол					Этанол				
	$E_n$ , В	$I_{max}$ , А/г (Pt)	$Q_{CH_3OH} \times 10^2$ , Кл/г (Pt)	$I_{CH_3OH}$ , А/г (Pt)		$E_n$ , В	$I_{max}$ , А/г (Pt)	$Q_{C_2H_5OH} \times 10^2$ , Кл/г (Pt)	$I_{C_2H_5OH}$ , А/г (Pt)	
				$I_{нач}$	$I_{конеч}$				$I_{нач}$	$I_{конеч}$
PSC-1	0.58	554 ± 28	46 ± 2	40 ± 2	13 ± 0.6	0.58	575 ± 29	139 ± 7	168 ± 8	47 ± 2
PSC-2	0.55	739 ± 37	73 ± 4	30 ± 1	10 ± 0.5	0.58	515 ± 26	137 ± 7	166 ± 8	44 ± 2
PNSC-1	0.54	958 ± 48	105 ± 5	107 ± 5	47 ± 2.3	0.29	848 ± 42	199 ± 10	281 ± 14	55 ± 3
PNSC-2	0.56	864 ± 43	94 ± 5	91 ± 5	51 ± 2.6	0.31	923 ± 46	259 ± 13	244 ± 12	66 ± 3
PtRu/C	0.47	376 ± 19	41 ± 2	89 ± 4	48 ± 2.4	0.58	508 ± 25	204 ± 10	136 ± 7	44 ± 2

В литературе отсутствует информация о каталитической активности Pt–Ni–Sn-материалов в РВК, поэтому сопоставление с литературными данными проведено только для Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-материалов. В работе [39] для Pt/(SnO<sub>2</sub>/C)-катализатора удалось получить более высокие значения потенциала полувольты и масс-активности (0.90 В и 153 А/г) по сравнению с аналогичными параметрами катализаторов серии PSC, полученных в данной работе. В то же время описанный в [39] носитель характеризуется значительно меньшим содержанием SnO<sub>2</sub>, а нанесение на него наночастиц платины осуществлялось методом синтеза, отличающимся от описанного в данной работе. Авторами [56] рассматриваются композитные системы Pt/SnO<sub>2</sub>, нанесенные на углеродные нанотрубки и углеродную бумагу. Несмотря на то, что в статье [56] показано позитивное влияние добавки SnO<sub>2</sub> на активность композитных катализаторов, полученные материалы характеризуются довольно низкими показателями активности в РВК, из-за чего авторам пришлось проводить сравнение их активности при потенциале 0.85 В. В работе [57] был получен ряд катализаторов на различных оксидных носителях, среди которых наибольшую удельную активность 1.43 А/м<sup>2</sup> (Pt) при 0.90 В продемонстрировал Pt/SnO<sub>2</sub>/C-материал. Это значение примерно соответствует активности полученных нами PSC-материалов (табл. 3).

Для сравнения активности платиносодержащих катализаторов в реакциях окисления спиртов по результатам ЦВА используют несколько параметров: потенциал начала окисления ( $E_n$ ) [15, 34, 35, 46], максимальный удельный ток окисления ( $I_{max}$ ) на прямом ходе развертки потенциала [34, 45, 48, 58] и количество электричества, затраченное на окисление спиртов ( $Q$ ), которое рассчитывают по пику окисления на ЦВА на прямом ходе развертки потенциала [59]. Судя по количеству электричества ( $Q_{CH_3OH}$ ), затраченному на окисление метанола при прямом ходе развертки потенциала (табл. 4), и максимальному току

( $I_{max}$ ) окисления метанола (рис. 6а), исследованные катализаторы можно расположить в ряд по увеличению активности: PtRu/C < PSC-1 < PSC-2 < PNSC-2 ≤ PNSC-1. Этот результат хорошо коррелирует с данными работы [58], где было показано, что PtNiSn/C-катализатор по величине максимального тока окисления метанола показал в 1.8 раз большую активность по сравнению с PtSn/C и в 1.24 раза большую активность по сравнению с PtNi/C-материалами. В то же время наименьшее значение потенциала ( $E_n$ ) начала электроокисления метанола (табл. 4), а следовательно, и наибольшую активность при относительно низких потенциалах демонстрирует PtRu/C-катализатор. На наш взгляд, активность катализаторов в реакции окисления спиртов целесообразно сравнивать методом хроноамперометрии при потенциалах, близких к потенциалу начала окисления метанола, в данном случае – 0.60 В. Величины токов окисления метанола в начале измерения ( $I_{нач}$ ) для материалов серии PNSC несколько выше (табл. 4, рис. 6б), по сравнению с PtRu/C-катализатором, а для серии PSC – значительно ниже. Для всех изученных образцов наблюдается значительное уменьшение величины тока окисления метанола в процессе измерения хроноамперограммы (30 мин), однако наибольшей величиной токов в конце измерения ( $I_{конеч}$ ) также характеризуются материалы серии PNSC и PtRu/C-катализатор (рис. 6б, табл. 4). Таким образом, по совокупности параметров масс-активность полученных PtSnNi/C-материалов в РОМ несколько превосходит активность коммерческого PtRu/C-катализатора.

При сравнении электрохимического поведения исследуемых материалов в РОЭ, по результатам циклической вольтамперометрии, наиболее значительные различия наблюдаются в величинах потенциалов начала электроокисления этанола ( $E_n$ ) (рис. 7а, табл. 4). Для триметаллических PtSnNi/C-материалов серии PNSC величины  $E_n$  примерно на 0.30 В меньше по сравнению с PSC- и PtRu/C-катализаторами. При сравнении вели-

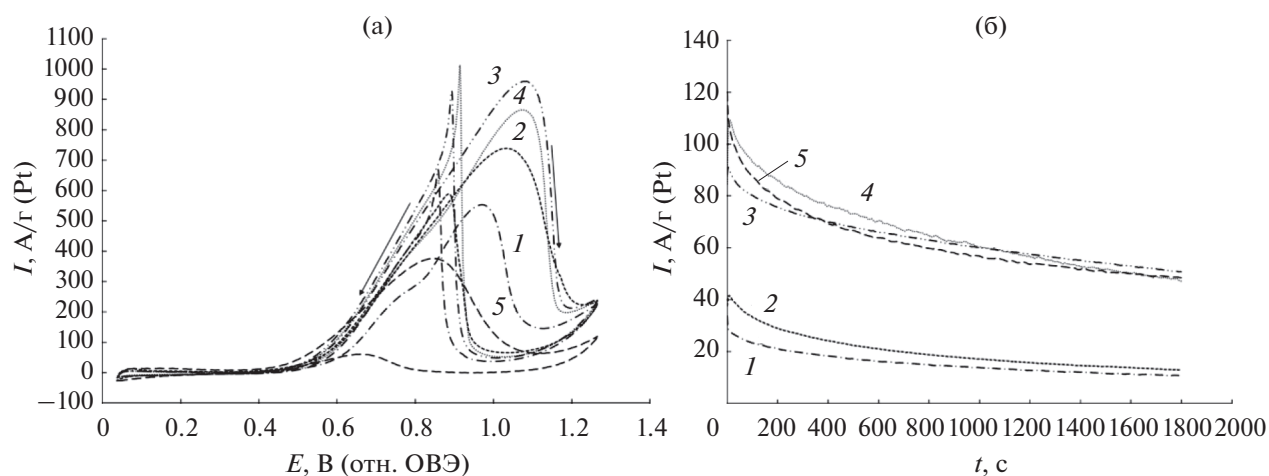


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Атмосфера Ar.

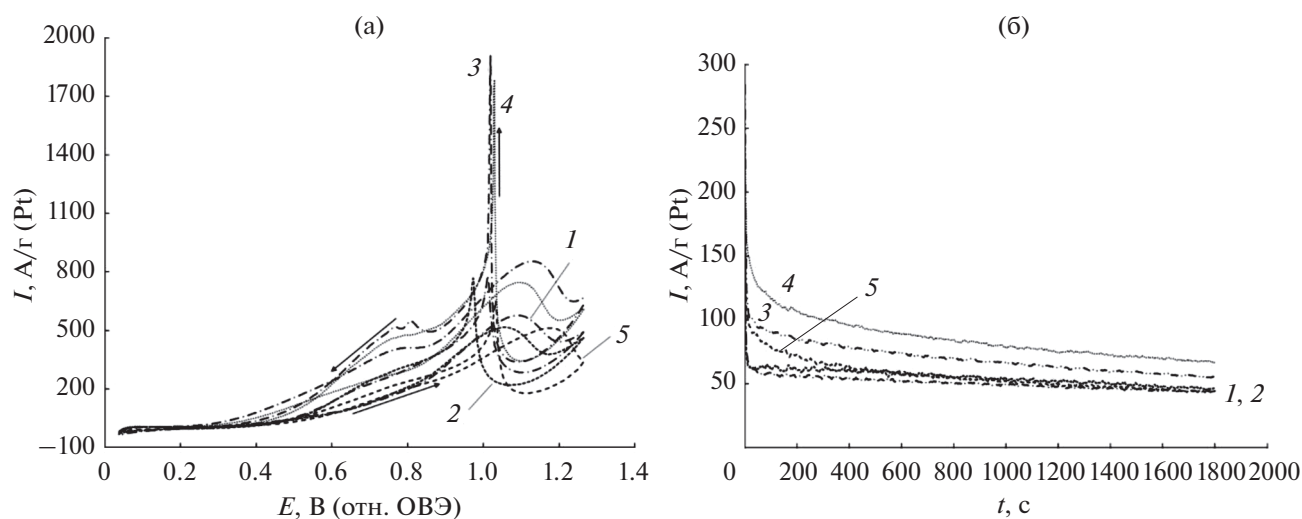


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы (а) и хроноамперограммы при потенциале 0.6 В (б) для: 1 – PSC-1; 2 – PSC-2; 3 – PNSC-1; 4 – PNSC-2; 5 – коммерческий образец PtRu/C. Токи нормированы на массу Pt. Электролит – 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$  с добавкой 0.5 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Атмосфера Ar.

чин количества электричества, затраченного на окисление этанола при прямом ходе развертки потенциала ( $Q_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$ ), и максимального тока окисления этанола ( $I_{\text{max}}$ ) (табл. 4, рис. 7а), катализаторы серии PNSC демонстрируют наибольшую масс-активность в РОЭ. Таким образом, по увеличению каталитической активности в РОЭ исследованные материалы располагаются в ряд:  $\text{PSC-2} \leq \text{PSC-1} \leq \text{PtRu/C} < \text{PNSC-1} \leq \text{PNSC-2}$ , несколько отличающийся от ряда активности катализаторов в РОМ. Такое отличие может быть связано с различным механизмом реакций окисления метанола и этанола, в том числе с возможным наличием стадии разрыва связи  $-\text{C}-\text{C}-$  в случае окисления этанола.

По результатам хроноамперометрии триметаллические PtSnNi/C-материалы демонстрируют большую активность как по величинам начальных токов, так и после 30 мин выдержки при потенциале 0.6 В (рис. 7б, табл. 4). Отметим, что коммерческий PtRu/C-катализатор по результатам хроноамперометрии проявил наименьшую активность в РОЭ.

Таким образом, триметаллические PtSnNi/C-материалы демонстрируют наибольшую каталитическую активность в РОЭ по результатам как ЦВА, так хроноамперометрии при  $E = 0.6$  В. Этот вывод хорошо соответствует результатам работы [49], в которой  $\text{Pt}_{80}\text{Sn}_{10}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ -катализатор продемонстрировал наименьший потенциал начала

окисления этанола и наибольшую каталитическую активность во всем диапазоне потенциалов, по сравнению с Pt<sub>90</sub>Sn<sub>10</sub>/C-, Pt<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub>/C- и Pt/C-материалами. Преимущества Pt<sub>80</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>/C были подтверждены авторами [49], также и результатами тестирования катализаторов в МЭБ: Pt<sub>80</sub>Sn<sub>10</sub>Ni<sub>10</sub>/C-катализатор позволил получить в 3.9 и в 7.8 раз большую максимальную мощность по сравнению, соответственно, с Pt<sub>90</sub>Sn<sub>10</sub>/C- и Pt/C-катализаторами. PtSnNi/C-материал, полученный в работе [48], также показал значительно большую активность в РОЭ по сравнению с Pt/C. Повышенная активность PtSnNi/C-катализаторов в РОЭ может быть обусловлена облегчением разрыва связи C—C в молекуле этанола на легированной никелем поверхности платины [49] и наличием частиц диоксида олова, которые легко адсорбируют гидроксильные группы, что облегчает окисление адсорбированных молекул СО при более низких потенциалах.

## ВЫВОДЫ

Использование метода электроосаждения Sn и одновременного электроосаждения Sn и Ni на высокодисперсный углеродный материал Vulcan XC-72 позволило получить композитные носители сложного состава, содержащие от 14 до 35% олова и никеля. Методом химического восстановления платины в жидкой фазе на основе полученных композитных носителей были синтезированы катализаторы, содержащие около 20 мас. % Pt при среднем размере кристаллитов от 2.2 до 3.8 нм. В отличие от рентгенограмм носителей, на рентгенограммах платиносодержащих катализаторов PSC и PNSC не наблюдалось отражений фаз Sn, Ni, NiO, Ni(SnOH)<sub>6</sub>, что может быть обусловлено растворением или превращением этих фаз в процессе химического осаждения платины. Для рентгеновских дифрактограмм PNSC-катализаторов характерно значительное смещение максимумов отражений платины в область больших значений углов 2θ по сравнению с чистой фазой платины, что свидетельствует об образовании в ходе синтеза наночастиц твердого раствора PtNi или PtSnNi.

Установлено, что масс-активность триметаллических материалов серии PNSC в РВК близка к активности коммерческого Pt/C-катализатора, несмотря на меньшую величину ЭХАП, и значительно превышает масс-активность Pt(SnO<sub>2</sub>/C)-материалов.

Поведение полученных PSC- и PNSC-катализаторов в реакции электроокисления спиртов значительно отличается для окисления метанола и этанола, по-видимому, вследствие различий в механизме окисления этих спиртов. Коммерческий PtRu- и полученные PtSnNi/C-катализато-

ры серии PNSC обладают большей активностью в реакции окисления метанола, по сравнению с Pt(SnO<sub>2</sub>/C)-материалами. В то же время PtRu/C-катализатор демонстрирует на 70–90 мВ меньший потенциал начала окисления метанола, по сравнению с триметаллическими катализаторами серии PNSC. С другой стороны, полученные PtSnNi/C-катализаторы по всем параметрам проявляют значительно большую активность, по сравнению с коммерческим PtRu/C-катализатором в РОЭ.

Высокая активность трехкомпонентных PtNiSn/C-катализаторов в реакциях электроокисления спиртов может быть обусловлена сочетанием промотирующего влияния добавки никеля на каталитическую активность платины и облегчением адсорбции гидроксильных групп на включениях олова или наночастицах оксида олова. Таким образом триметаллические катализаторы весьма перспективны для использования в спиртовых топливных элементах. Дальнейшие исследования по оптимизации состава и структуры таких материалов представляют большой интерес.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность м. н. с. А.Ю. Никулину за помощь в регистрации рентгеновских дифрактограмм исследуемых материалов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № 0852-2020-0019.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioroi, T., Siroma, Z., Yamazaki, S., and Yasuda, K., *Electrocatalysts for PEM Fuel Cells*, *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 9, no. 23, p. 1801284.
2. Thompsett, D., *Catalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, Eds: Vielstich, W., N.Y.: Wiley & Sons, 2003, vol. 3, no. 6, p. 1.
3. Zhang, J., Wang, X., Wu, C. Wang, H., Yiand, B., and Zhang, H., Preparation and characterization of Pt/C catalysts for PEMFC cathode: effect of different reduction methods, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2004, vol. 83, no. 2, p. 229.
4. Chen, J., Jiang, C., Yang, X. Feng, L., B. Gallogly, E., and Wang, R., Studies on how to obtain the best catalytic activity of Pt/C catalyst by three reduction routes

- for methanol electrooxidation, *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 314.
5. Prabhuram, J., Zhao, T.S., Wong, C.W., and Guo, J.W., Synthesis and physical/electrochemical characterization of Pt/C nanocatalyst for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 2004, vol. 134, p. 1.
  6. Guterman, V.E., Lastovina, T.A., Belenov, S.V., Tabachkova, N.Yu., Vlasenko, V.G., Khodos, I.I., and Balakshina, E.N., PtM/C (M = Ni, Cu, or Ag) electrocatalysts: Effects of alloying components on morphology and electrochemically active surface areas, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 118, no. 5, p. 1307.
  7. 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-электродокатализаторов. *Электрохимия*. 2011. Т. 47. С. 997. [Guterman, V.E., Belenov, S.V., Lastovina, T.A., Fokina, E.P., Prutsakova, N.V., and Konstantinova, Ya.B., Microstructure and electrochemically active surface area of PtM/C electrocatalysts, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 933.]
  8. Петрий, О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. С. 159. [Petriy, O.A., Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials, *Uspekhi khimii*, 2015, vol. 84, p.159.]
  9. Yohannes, W., Belenov, S.V., Guterman, V.E., Skibina, L.M., Volotchayev, V.A., and Lyanguzov, N.V., Effect of ethylene glycol on electrochemical and morphological features of platinum electrodeposits from chloroplatinic acid, *J. Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 623.
  10. Leontyev, I.N., Kuriganova, A.B., Kudryavtsev, Y., Dkhil, B., and Smirnova, N.V., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Appl. Catal. A*, 2012, vol. 431–432, p. 120.
  11. Moffat, T.P., Mallett, J.J., and Hwang, Sun-Mi., Oxygen Reduction Kinetics on Electrodeposited Pt, Pt<sub>100-x</sub>Ni<sub>x</sub>, and Pt<sub>100-x</sub>Co<sub>x</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p. 238.
  12. Gasteiger, H.A., Kocha, S.S., Sompalli, B., and Wagner, F.T., Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2005, vol. 56, p. 9.
  13. Sharma, S. and Pollet, B.G., Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources*, 2012, vol. 208, p. 96.
  14. Zhang, M., Yan, Z., Li, Y., Jing, J., and Xie, J., Preparation of cobalt silicide on graphene as Pt electrocatalyst supports for highly efficient and stable methanol oxidation in acidic media, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 161, p. 48.
  15. Zhao, R., Fu, G., Chen, Z., Tang, Y., Wang, Y., and Huang, S., Novel strategy for the synthesis of hollow Pt–Cu tetradecahedrons as an efficient electrocatalyst toward methanol oxidation, *Cryst. Eng. Comm.*, 2019, vol. 21, p. 1903.
  16. Гутерман, В.Е., Новомлинский, И.Н., Скибина, Л.М., Мауэр, Д.К. Способ получения наноструктурного материала оксида олова на углеродном носителе. Пат. 2656914 (Россия). 2017. [Guterman, V.E., Novomlinsky, I.N., Skibina, L.M., and Mauer, D.K., A method of obtaining a nanostructured material of tin oxide on a carbon carrier. Pat. 2656914 (Russia), 2017.]
  17. Гутерман, В.Е., Новомлинский, И.Н., Алексеенко, А.А., Беленов, С.В., Цветкова, Г.Г., Балакшина, Е.Н. Способ получения катализатора с наноразмерными частицами платины. Пат. 2616190 (Россия). 2017. [Guterman, V.E., Novomlinsky, I.N., Alekseenko, A.A., Belenov, S.V., Tsvetkova, G.G., and Balakshina, E.N., Method for preparing a catalyst with nanosized platinum particles, RF patent for invention, Pat. 2616190 (Russia), 2017.]
  18. Kuriganova, A.B., Leontyeva, D.V., Ivanov, S., Bund, A., and Smirnova, N.V., Electrochemical dispersion technique for preparation of hybrid MO<sub>x</sub>–C supports and Pt/MO<sub>x</sub>–C electrocatalysts for low temperature fuel cells, *J. Appl. Electrochem*, 2016, vol. 46, no. 12, p. 1245.
  19. Saha, M.S., Li, R., Cai, M., and Suna, X., High Electrocatalytic Activity of Platinum Nanoparticles on SnO<sub>2</sub> Nanowire-Based Electrodes, *Electrochem. and Solid-State Letters*, 2007, vol. 10, no. 8, p. 130.
  20. Lee, J.H. and Park, S.J.J., Nanoscaled oxide thin films for energy conversion, *Am. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, p. 777.
  21. Williams, G. and Coles, G.S.V., Gas sensing properties of nanocrystalline metal oxide powders produced by a laser evaporation technique, *J. Mater. Chem.*, 1998, vol. 8, p. 1657.
  22. Willett, M.J., Burganos, V.N., Tsakiroglou, C.D., and Payatakes, A.C., Gas sensing and structural properties of variously pretreated nanopowder tin(IV) oxide samples, *Sens. Actuators B*, 1998, vol. 53, p. 76.
  23. Zhang, J. and Gao, L., Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles by the Sol-gel Method From Granulated Tin, *Chem. Lett.*, 2003, vol. 32, p. 458.
  24. De Monredon, S., Cellot, A., Ribot, F., Sanchez, C., Armelao, L., Gueneau, L., and Delattre, L., Synthesis and characterization of crystalline tin oxide nanoparticles, *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p. 2396.
  25. Kumar, P., Khadtare, S., Park, J., and Yadav, B.C., Fabrication of leaf shaped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel route and its application for the optoelectronic humidity sensor, *Mater. Lett.*, 2020, vol. 278, p. 128451.
  26. Song, K.C. and Kang, Y., Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method, *Mater. Lett.*, 2000, vol. 42, p. 283.
  27. Meiling, Dou, Ming, Hou, Dong, Liang, Wangting, Lu, Zhigang, Shao, and Baolian, Yi, SnO<sub>2</sub> nanocluster supported Pt catalyst with high stability for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 92, p. 468.
  28. Zhang, K., Feng, C., He, B., Dong, H., Dai, W., Lu H., and Zhang, X., An advanced electrocatalyst of Pt decorated SnO<sub>2</sub>/C nanofibers for oxygen reduction reaction, *J. Electroanal. Chem.*, 2016, vol. 781, p. 198.
  29. Jiang, L. Colmenares, L. Jusys, Z., Sun, G., and Behm, R., Ethanol electrooxidation on novel carbon supported

- Pt/SnO<sub>x</sub>/C catalysts with varied Pt : Sn ratio, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 53, p. 377.
30. Gharibi, H., Sadeghi, S., and Golmohammadi, F., Electrooxidation of Ethanol on highly active and stable carbon supported PtSnO<sub>2</sub> and its application in passive direct ethanol fuel cell: Effect of tin oxide synthesis method, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 190, p. 1100.
31. Li, H., Sun, G., Cao, L., Jiang, L., and Xin, Q., Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, no. 24, p. 6622.
32. Kim, I., Bong, S., Woo, S., Mahajan, R. K., and Kim, H., Highly active 40 wt % PtRu/C anode electrocatalysts for PEMFCs prepared by an improved impregnation method, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 2, p. 1803.
33. Shi, Y., Zhu, W., Shi, H., Liao F., Fan, Z., and Shao, M., Mesocrystal PtRu supported on reduced graphene oxide as catalysts for methanol oxidation reaction, *J. Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 557, p. 729.
34. Parreira, L.S., da Silva, J.C.M., D'Villa-Silva, M., Simões, F.C., Garcia, S., Gaubeur, I., Cordeiro, M.A.L., Leite, E.R., and dos Santos, M.C., PtSnNi/C nanoparticle electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction: Ni stability study, *Electrochim. Acta.*, 2013, vol. 96, p. 243.
35. Bonesi, A., Garaventa, G., Triaca, W., and Castroluna, A., Synthesis and characterization of new electrocatalysts for ethanol oxidation *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, № 13, p. 3499.
36. Parreira, L.S., Antoniassi, R.M., Freitas, I.C., de Oliveira, D.C., Spinacé, E.V., Camargo, P.H.C., and dos Santos, M.C., MWCNT–COOH supported PtSnNi electrocatalysts for direct ethanol fuel cells: Low Pt content, selectivity and chemical stability, *Renewable Energy*, 2019, vol. 143, p. 1397.
37. Flórez-Montaño, J., García, G., Guillén-Villafuerte, O., Rodríguez, J.L., Planes, G.A., and Pastor, E., Mechanism of ethanol electrooxidation on mesoporous Pt electrode in acidic medium studied by a novel electrochemical mass spectrometry set-up, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 209, p. 121.
38. Петрий, О.А. Прогресс в понимании механизмов электроокисления метанола и муравьиной кислоты на платиновых металлах (обзор). *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 3. [Petrii, O.A., The progress in understanding the mechanisms of methanol and formic acid electrooxidation on platinum group metals (a review), *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 1.]
39. Новомлинский, И.Н., Гутерман, В.Е., Даниленко, М.В., Волочаев, В.А. Платиновые электрокатализаторы, нанесенные на композиционный оксидно-углеродный носитель. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 885. [Novomlinskiy, I. N., Guterman, V.E., Danilenko, M.V., and Volochaev, V.A., Platinum Electrocatalysts Deposited onto Composite Carbon Black–Metal Oxide Support, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 690.]
40. Зенин, В.В., Спиридонов, Б.А., Березина, Н.Н., Кочергин, А.В. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом оловоникель. *Технологии в электрон. промышленности*. 2007. Т. 7. С. 32.
41. Suryanarayana, C. and Norton, M.G., *X-ray diffraction: a practical approach Suryanarayana C, Springer Science & Business Media*, 2013, p. 273.
42. Gražulis, S., Daškevič, A., Merkys, A., Chateigner, D., Lutterotti, L., Quirós, M., Serebryanaya, N.R., Moeck, P., Downs, R.T., and Le Bail, A., Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, *Nucleic Acids Res.*, 2012, vol. 40, no. D1, p. 420.
43. Киракосян, С.А., Алексеенко, А.А., Гутерман, В.Е., Волочаев, В.А., Табачкова, Н.Ю. Влияние атмосферы со на морфологию и электрохимически активную площадь поверхности в ходе синтеза Pt/C и Pt–Ag/C электрокатализаторов, *Российские нанотехнологии*. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 23. [Kirakosyan, S.A., Alekseenko, A.A., Guterman, V.E., Volochaev, V.A., and Tabachkova, N.Y., Effect of CO atmosphere on morphology and electrochemically active surface area in the synthesis of Pt/C and PtAg/C electrocatalysts., *Nanotechnologies in Russia*, 2016, vol. 11, p. 287.]
44. 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: II. Influence of Ink Formulation, Catalyst Layer Uniformity and Thickness, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, p. 1384.
45. Kim, J.H., Choi, S.M., Nam, S.H., Seo, M.H., Choi, S.H., and Kim, W.B., Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1–C3 alcohols: synthesis, characterization, and electrocatalytic activity, *Appl Catal B*, 2008, vol. 82, p. 89.
46. Colmati, F., Antolini, E., and Gonzalez, E.R., Ethanol oxidation on a carbon-supported Pt<sub>75</sub>Sn<sub>25</sub> electrocatalyst prepared by reduction with formic acid: effect of thermal treatment, *Appl Catal B*, 2007, vol. 73, p. 106.
47. Antolini, E., Salgado, J.R.C., and Gonzalez, E.R., Carbon supported Pt<sub>75</sub>M<sub>25</sub> (M 1/4 Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 580, p. 145.
48. Correa, P.S., da Silva, E.L., da Silva, R.F., Radtke, C., Moreno, B., Chinarro, E., and Malfatti, C.F., Effect of decreasing platinum amount in Pt–Sn–Ni alloys supported on carbon as electrocatalysts for ethanol electrooxidation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, no. 11, p. 9314.
49. Beyhan, S., Léger, J.-M., and Kadırgan, F., Pronounced synergetic effect of the nano-sized PtSnNi/C catalyst for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cell, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2013, vol. 130, p. 305.
50. Kumeda, T., Otsuka, N., Tajiri, H., Sakata, O., Hoshi, N., and Nakamura, M., Interfacial structure of PtNi surface alloy on Pt(111) electrode for oxygen reduction reaction, *ACS Omega*, 2017, vol. 2, p. 1858.
51. Stamenković, V., Schmidt, T.J., Ross, P.N., and Marković, N.M., Surface composition effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction on well-defined

- Pt<sub>3</sub>Ni and Pt<sub>3</sub>Co alloy surfaces, *J. Phys. Chem.*, 2002, vol. 106, p. 11970.
52. Jenkins, R. and Snyder, R.L., *Introduction to X-Ray Powder Diffraction*, John Wiley & Sons, 1996.
53. Travitsky, N., Ripenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L., and Peled, E., Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 161, p. 782.
54. Wiltshire, R.J.K., King, C.R., Rose, A., Wells, P.P., Davies, H., Hogarth, M.P., Thompsett, D., Theobald, B., Mosselmann, F.W., Roberts, M., and Russell, A.E., Effects of composition on structure and activity of PtRu/C catalysts, *Phys. Chemistry Chem. Physics*, 2009, vol. 11, no. 13, p. 2305.
55. Petrii, O.A., Pt–Ru electrocatalysts for fuel cells: a representative review, *J. Solid State Electrochem.*, 2008, vol. 12, p. 609.
56. Chen, Y. and Wang, J., Atomic layer deposition assisted Pt–SnO<sub>2</sub> hybrid catalysts on nitrogen-doped CNTs with enhanced electrocatalytic activities for low temperature fuel cells, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 17, p. 11085.
57. Ruiz Camacho, B., Morais, C., Valenzuela, M.A., and Alonso-Vante, N., Enhancing oxygen reduction reaction activity and stability of platinum via oxide-carbon composites, *Catal. Today*, 2013, vol. 202, p. 36.
58. Khorasani-Motlagh, M., Noroozifar, M., and Ekrami-Kakhki, M.-S., Investigation of the nanometals (Ni and Sn) in platinum binary and ternary electrocatalysts for methanol electrooxidation, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, p. 11554.
59. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective platinum–copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 742.