

ПОВЫШЕНИЕ ТОЛЕРАНТНОСТИ К СО-АНОДА ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА: КАТАЛИЗАТОР PtRuCo/C И СИНЕРГИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ PtRu/C И ДОБАВОК КИСЛОРОДА

© О. В. Трипачев¹, А. Д. Модестов¹, О. В. Корчагин¹, В. А. Богдановская¹,
В. А. Василенко², М. В. Радина¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: tochem@ Rambler.ru

Поступила в Редакцию 14 октября 2019 г.

После доработки 2 августа 2020 г.

Принята к публикации 3 августа 2020 г.

Предложены и реализованы методы повышения толерантности к СО каталитических систем на основе платины (Pt/C, PtRu/C) в составе анода низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента с мембраной Nafion. Синтезирован триметаллический катализатор PtRuCo/C, влияние модификации бинарного катализатора кобальтом на токовые характеристики топливного элемента оценено в макете водородно-воздушного топливного элемента. Макеты топливного элемента имели более высокие эксплуатационные характеристики при окислении чистого и технического водорода в сравнении с моноплатиновым и бинарным катализаторами. Проведен анализ влияния инжекции воздуха в водород, содержащий примеси СО. Установлено, что вклад инжекции воздуха сильнее проявляется для бинарной системы в сравнении с моноплатиновой. Триметаллический катализатор в сочетании с инжекцией воздуха в водородное топливо может быть применен с целью оптимизации работы мембранно-электродного блока топливного элемента, где топливом служит технический водород.

Ключевые слова: электроокисление водорода; топливный элемент; анодный катализатор; СО; метан; инжекция воздуха

DOI: 10.31857/S004446182011016X

Электроокисление водорода на платиносодержащем аноде низкотемпературного топливного элемента с полимерной мембраной является одним из ключевых процессов водородной энергетики. Использование в качестве топлива водорода высокой чистоты экономически нецелесообразно вследствие его высокой стоимости. По этой причине актуальной задачей является разработка топливных элементов с техническим водородом в качестве топлива и высокими мощностными характеристиками. В ходе ряда химических процессов образуется значительное количество технического водорода, содержащего углеводороды, СО₂, СО и другие низкомолекуляр-

ные газы в качестве примесей. Например, в результате крупномасштабного термохимического синтеза углеродных нанотрубок из метана нарабатываются большие объемы метановодородной смеси, включающей СО, который вызывает значительное снижение активности платинового катализатора на аноде топливного элемента. Метановодородная смесь на выходе из реактора имеет состав (%): 80 Н₂, 20 СН₄, 0.01 (100 ppm) СО [1]. Метан в отличие от некоторых других компонентов технического водорода является инертным по отношению к платине газом, и его влияние выражается лишь в разбавлении водорода в составе реакционной смеси.

Оксид углерода(II) за счет высокой энергии адсорбции ($180 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) [2], что в 5 раз выше удельной энергии адсорбции водорода ($34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), адсорбируется на поверхности платины и препятствует окислению водорода. Поэтому при комнатной температуре даже при концентрации CO на пять порядков ниже концентрации водорода практически вся поверхность платинового катализатора занята молекулами CO. Максимальная концентрация CO, при которой топливный элемент может работать без значительного снижения токовых характеристик, — менее 10 ppm. Использование в топливном элементе водородных смесей с более высокой концентрацией примесей CO сопряжено с отравлением поверхности катализатора и значительным снижением характеристик топливного элемента. Использование технического водорода, который является побочным продуктом ряда химических производств, как топлива для низкотемпературного топливного элемента открывает возможность сделать эти производства безотходными. В настоящее время имеется несколько подходов к их решению [3, 4]:

- изменение электронной структуры платинового катализатора с целью снижения энергии адсорбции CO на поверхности электрода;

- повышение энергии связи водорода с поверхностью при неизменной энергии адсорбции CO; это повышает конкурентную способность молекулы водорода по сравнению с CO при адсорбции на платине, что ведет к повышению предельной концентрации примеси CO, не вызывающей отравление анода;

- создание поверхностного редокс-комплекса для ускорения окисления адсорбированного CO;

- увеличение концентрации или изменение природы кислородсодержащих групп на поверхности катализатора, ответственных за окисление CO [5].

Рассматривая конкретные практические способы повышения допустимой концентрации CO, необходимо отметить, что перспективным является использование в качестве материала анода би- и триметаллических систем [6], содержащих наряду с платиной Ru, Mo, Sn и другие переходные металлы. В данном случае повышение толерантности анодного катализатора связывают с окислением CO по бифункциональному механизму [7–9] с участием адсорбированных молекул кислорода. При использовании в качестве анодного катализатора коммерчески доступного PtRu/C количество CO в водородном топливе может достигать 50 ppm [9, 10]. CO, адсорбируясь на поверхности такого катализатора, активно окисляется до CO₂ [11].

Еще один путь минимизации негативного эффекта, который оказывает примесь CO в водороде, —

подача (инжекция) на анод небольшого количества кислорода (воздуха). Наличие в смеси микроконцентраций кислорода способствует окислению CO до CO₂. Это позволяет повысить предельную концентрацию CO в несколько раз без заметных потерь токовых характеристик топливного элемента [12]. Адсорбированный на поверхности CO при этом окисляется до CO₂, который десорбируется, освобождая каталитические центры активного слоя электрода. Этот процесс повышает толерантность катализатора к CO [13] при небольшом снижении токов на аноде вследствие реакции кислорода с водородом. Поскольку предел взрывоопасности смесей H₂ + O₂ достаточно низок — 6% кислорода в водороде, концентрацию инжектируемого кислорода (воздуха) поддерживают в интервале 0.1–1.0%.

Цель работы — экспериментальное исследование ряда подходов, позволяющих повысить толерантность к CO анодного катализатора в водородно-воздушном топливном элементе.

В задачи настоящей работы входило сопоставление толерантности к CO трехкомпонентного катализатора PtRuCo/C с другими катализаторами, как правило применяемыми для анодов водородно-воздушного топливного элемента. Кроме того, ставилась задача определить, различается ли эффект введения добавки кислорода для моноплатинового и бинарного катализаторов для снижения ингибирующего действия CO.

Экспериментальная часть

При оценке перспективности использования низкотемпературного топливного элемента для рекуперации энергии газов, образующихся в процессе синтеза нанотрубок, целесообразно формировать мембранно-электродный блок на основе широко известных катализаторов. Исходя из этого большинство экспериментов в работе было выполнено с использованием коммерческих катализаторов Pt/C (E-TEK) с содержанием платины 40 мас% и PtRu/C (HiSPEC) (40 мас% Pt + 20 мас% Ru).

Коммерческие катализаторы широко используются в качестве материалов анода топливного элемента. Однако их каталитическая активность в присутствии примесей с высокой энергией адсорбции на платине значительно снижается. В этом случае можно предложить их модификацию другими переходными металлами. В качестве такого компонента нами был предложен кобальт.

Модифицирование бинарного коммерческого катализатора кобальтом осуществляли согласно следу-

щей методике. Навеску 39.4 мг катализатора PtRu/C (40 мас% Pt + 20 мас% Ru, HiSPEC, США) диспергировали в 20 мл этанола (96%, х.ч.) путем ультразвуковой обработки. Через 20 мин в суспензию начинали добавлять порциями по 2–3 мл через каждые 3 мин раствор комплекса кобальта. Кобальт вводили в форме соли бис-N,N-салицилиденэтилендиаминокобальта(II) (Sigma, 99%), растворенной в этаноле, из расчета 4–20 мас% по отношению к Pt. Добавление проводили при постоянном перемешивании. После введения соответствующего количества комплекса раствор выпаривали на водяной бане. Смесь после выпаривания прогревали при температуре 620–630°C в инертной атмосфере в течение 1.5 ч. После охлаждения и диспергирования катализатор исследовали в модельных условиях и в составе мембранно-электродного блока.

Для оценки активности катализаторов регистрировали поляризационные кривые электроокисления водорода в модельных условиях на дисковом электроде с тонким слоем катализатора. Нанесение каталитического слоя на электрод проводили по следующей методике. К навеске катализатора 2 мг приливали 500 мкл этанола с добавкой 1 мкл 5%-ного раствора Nafion (Sigma, 5%-ная дисперсия в смеси низкомолекулярных алифатических спиртов и воды). Смесь подвергали ультразвуковой гомогенизации в течение 30 мин. Аликвоту суспензии наносили на предварительно очищенный и отполированный дисковый пирографитовый электрод диаметром 5 мм, запрессованный в тефлон, из расчета 100 мкг катализатора/см². После этого электрод сушили на воздухе в течение 12 ч. Поляризационные кривые регистрировали от стационарного потенциала в сторону положительных значений со скоростью развертки потенциала 1 мВ·с⁻¹. Величины удельной поверхности платины в составе катализаторов оценивали по области десорбции водорода на циклической вольтамперограмме для электрода с нанесенным катализатором в среде 0.5 М H₂SO₄ в атмосфере аргона, в области потенциалов 0.05–1.20 В в соответствии с методикой [14]. Здесь и далее потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода сравнения (о.в.э.).

Испытания топливных элементов проводили на испытательном стенде Hydrogenics (Канада) в ячейке Arbin (США) при использовании мембранно-электродных блоков с рабочей поверхностью 25 см². Мембранно-электродные блоки для испытаний изготавливали методом напыления каталитических чернил на протонпроводящую мембрану Nafion N212 (толщина 50 мкм) с последующей сушкой. Мембрану предварительно очищали кипячением в 0.5 М H₂SO₄

и затем отмывали бидистиллированной водой. Каталитические чернила готовили ультразвуковым перемешиванием суспензии катализатора и раствора протонпроводящего полимера Nafion при массовом отношении Nafion/сажа = 1. На катоде и аноде мембранно-электродного блока содержание металлов платиновой группы составляло 1.0 и 0.5 мг·см⁻² соответственно. При нанесении активного слоя катода на мембрану использовали катализатор 40Pt/C E-ТЕК. При изготовлении мембранно-электродного блока были использованы газодиффузионные слои Sigracet 10 BC (Германия). Измерения проводили при температуре макета 65°C, при 100%-ном увлажнении газов. На катод во всех случаях подавали поток воздуха при стехиометрическом соотношении воздуха и водорода 3:1. Измерения проводили в отсутствие избыточного давления газов (1 атм). Добавку СО, а также воздуха проводили посредством использования встроенного регулятора подачи смеси газов на стенде Hydrogenics. Для более точной регулировки концентрации СО его вводили в водородное топливо из баллона со смесью H₂ + 100 ppm СО. Через 20 мин после начала подачи на анод смеси с заданной концентрацией СО регистрировали вольт-амперные кривые в топливном элементе при скорости развертки потенциала 0.005 В·с⁻¹.

Для определения возможного влияния увлажнения газа на толерантность анода проводили запись величины напряжения в мембранно-электродном блоке при постоянной разрядной плотности тока и медленном изменении относительной влажности топливной смеси от 100 до 50% и обратно. Регулирование влажности проводили изменением температуры увлажнителя в интервале 70–55°C. Анод топливного элемента был изготовлен на основе PtRu/C. Концентрация СО в водородном топливе составляла 98 ppm. Температуру увлажнителя начинали изменять после установления значения напряжения 0.53 В при плотности тока 0.5 А·см⁻². После достижения стационарного значения напряжения наблюдались его колебания в пределах ±15 мВ. После этого в течение 40 мин проводили снижение температуры увлажнителя от 70 до 55°C, а затем в течение 30 мин температуру увлажнителя повышали до исходного значения.

Для оценки влияния скорости подачи топлива на характеристики мембранно-электродного блока использовали смесь водорода с 10 ppm СО. Была проведена запись токовых характеристик при постоянной разрядной плотности тока и ступенчатом изменении скорости подачи газа от 0.2 до 0.5 л·мин⁻¹. Величина шага составляла 0.1 л·мин⁻¹. При каждом значении скорости подачи газовой смеси систему выдерживали в течение 15 мин.

Обсуждение результатов

Оценка условий (влажности, скорости подачи газов, разбавления) была проведена в некоторых работах. Например, в работе [15] оценивали влияние разбавления газообразного водорода при подаче на анод некоторыми газами, примеси которых наблюдаются в техническом водороде. Авторы посчитали нужным провести и для низкотемпературного топливного элемента подобную оценку вклада параметров влажности, скорости подачи газа и разбавления (введением инертного газа) для выбора режима, который будет обеспечивать стабильную работу и адекватную оценку работы анодного катализатора.

Как было отмечено выше, метан при подаче на анод топливного элемента смеси отходящих продуктов при синтезе нанотрубок представляет собой инертную примесь, разбавляющую водород. При добавлении CH_4 в количестве 20 об% напряжение в мембранно-электродном блоке должно упасть на $\Delta U = 2.303RT/2F \lg 1/0.8 = 3$ мВ, что находится в пределах погрешности измерения. При использовании на аноде катализатора Pt/C заметных различий между двумя кривыми не наблюдается (рис. 1). Добавка метана в водород в случае анодного катализатора PtRu/C также не оказала влияния на характеристики мембранно-электродного блока.

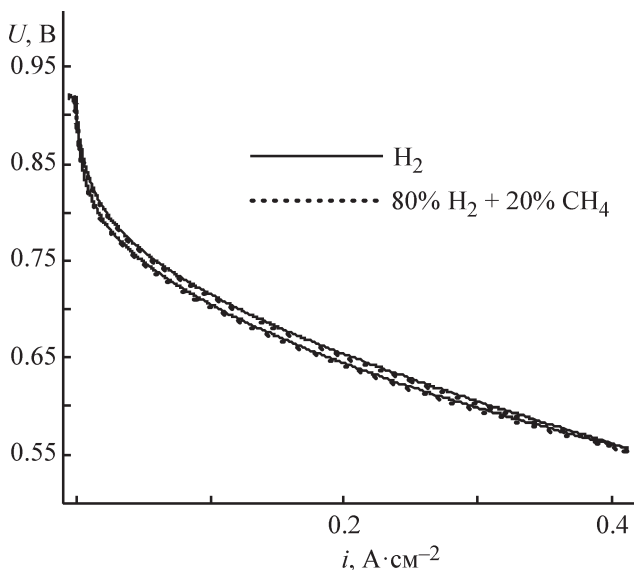


Рис. 1. Нагрузочные кривые мембранно-электродного блока низкотемпературного водородно-воздушного топливного элемента, на аноде которого использовали катализатор Pt/C.

Измерения проведены при подаче на анод чистого водорода и смеси водорода с метаном (80:20), 65°C, атмосферное давление.

Наблюдаемые изменения напряжения в мембранно-электродном блоке в процессе варьирования температуры увлажнителя не превышали величины случайных отклонений. Таким образом, степень увлажнения газов не оказывает заметного влияния на толерантность анодного катализатора в мембранно-электродном блоке к CO.

Измерения для определения влияния скорости подачи топлива проводили с анодным катализатором PtRu/C при 100%-ном увлажнении газов. Было показано, что различия в характеристиках в процессе изменения скорости подачи газа не превышают величины случайных колебаний.

Таким образом, изменения в условиях испытаний топливного элемента (разбавление водорода метаном, варьирование его расхода и увлажнения) не оказывают влияния на толерантность анода.

В случае катализатора PtRu/C даже при увеличении концентрации CO от 14 до 98 ppm (рис. 2) величины плотности тока топливного элемента превосходят аналогичные показатели для топливного элемента с Pt/C, работающего при содержании CO 6–14 ppm. После испытаний топливного элемента в течение 6000 с плотности тока для мембранно-электродного блока на основе Pt/C и PtRu/C составили 0.026 и 0.038 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ соответственно. В соответствии с механизмом, предложенным в [7–10], ускорение окисления CO на катализаторе PtRu по сравнению с Pt обусловлено тем, что рутений характеризуется

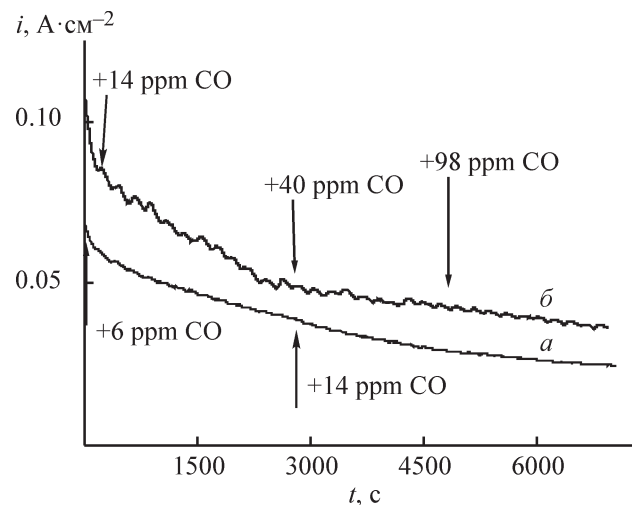


Рис. 2. Зависимости плотности тока от времени, полученные при испытаниях водородно-воздушного топливного элемента с анодами Pt/C (a) и PtRu/C (б) при $E = 0.75$ В.

Стрелками указаны моменты времени, соответствующие введению примесей CO; 65°C, атмосферное давление, относительная влажность газов 100%.

меньшим потенциалом начала адсорбции ОН-частиц, чем платина. Адсорбированные частицы ОН взаимодействуют с СО, адсорбированным на платине, по реакции Langmuir–Hinshelwood (L–H), что позволяет освободить ее поверхность для адсорбции и окисления водорода.

Использование триметаллического катализатора PtRuCo/C, синтезированного нами, позволило дополнительно повысить его толерантность к примесям СО. Согласно результатам модельных экспериментов, проведенных на дисковом электроде с тонким слоем катализатора, система PtRuCo/C обладает меньшей активностью, чем PtRu/C, при окислении чистого водорода, что может быть связано со снижением удельной поверхности платины при переходе от PtRu/C к PtRuCo/C (см. таблицу). Однако в атмосфере $H_2 + 50 \text{ ppm CO}$ активность PtRuCo/C превосходит характеристики PtRu/C в 4–5 раз.

Более высокую толерантность по отношению к оксиду углерода триметаллическая система показала и в составе анода мембранно-электродного блока (рис. 3). Кроме того, в отличие от модельного эксперимента характеристики PtRuCo/C в топливном элементе выше в случае чистого водорода. Различия значений напряжения для топливного элемента, установившихся при плотности тока $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ в отсутствие и в присутствии СО, составили ~ 45 и 70 мВ для топливного элемента с PtRuCo/C и с PtRu/C соответственно.

Положительный эффект введения кобальта в катализатор PtRu наблюдается в работах [16, 17], посвященных исследованию электроокисления мета-

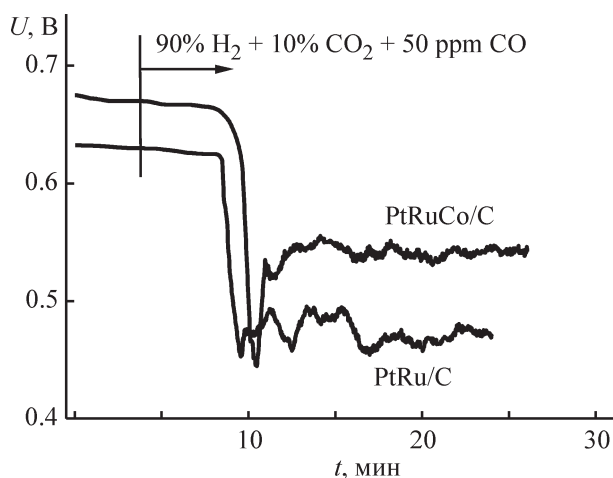


Рис. 3. Зависимость напряжения мембранно-электродного блока от времени при плотности тока $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ с различными анодными катализаторами при замене H_2 на $H_2 + 10\% \text{ CO}_2 + 50 \text{ ppm CO}$; 65°C , атмосферное давление.

нола. Возможной причиной ускорения процесса при переходе от PtRu к PtRuCo является формирование в присутствии кобальта дополнительных участков поверхности для накопления ОН-частиц, участвующих в окислении СО-подобных адсорбатов [16]. По-видимому, аналогичным эффектом можно объяснить и облегчение окисления водорода с примесью СО. Кроме того, высокотемпературная обработка могла повысить степень сплавления компонентов в составе катализатора. Согласно [17, 18], сплавление платины с Со или Ru приводит к модификации ее электронной структуры (смещению энергетического уровня $Pt4f_{7/2}$ в положительную сторону), что может ослабить связь Pt—СО.

Использование небольших количеств кислорода для устранения отравляющего действия СО в водородном топливе предлагалось достаточно давно. Теоретически положительный эффект инжекции при наличии в техническом водороде примеси СО был оценен в работах [19, 20]. Эффект инжекции оценивался в реальных условиях в макете топливного элемента с моноплатиновым анодом [21]. Методом токовых транзистентов было установлено, что 0.5–1%-ная добавка кислорода является оптимальной для существенного снижения отравляющего эффекта оксида углерода(II).

Измерения нагрузочных кривых (рис. 4, а) проводили при подаче газов следующего состава: чистый водород; $H_2 + 28 \text{ ppm CO}$; $H_2 + 28 \text{ ppm CO} + 1\%$ воздуха. Добавление СО к водороду приводит к существенному снижению вольт-амперных характеристик мембранно-электродного блока (при напряжении 0.6 В плотность тока падает почти в 3 раза). Однако инжекция воздуха в состав смеси водород–СО вызывает выраженный рост вольт-амперных характеристик в процессе измерения кривых. Через 2 ч испытаний топливного элемента ток достигает стационарного значения.

В случае катализатора PtRu, более толерантного к СО, чем Pt, содержание СО в смеси с водородом было увеличено до 98 ppm для ускорения отклика системы на изменение состава топлива (рис. 4, б). Можно отметить, что добавление 98 ppm CO к водороду снижает вольт-амперные характеристики мембранно-электродного блока с анодом PtRu/C примерно вдвое. Вместе с тем при $E = 0.6 \text{ В}$ в водороде, содержащем 98 ppm CO , биметаллический катализатор позволяет получить вдвое более высокие характеристики, чем топливный элемент с Pt/C при составе топливной смеси $H_2 + 28 \text{ ppm CO}$. Установление стационарного тока после введения СО на биметаллическом катализаторе также происходит существенно быстрее.

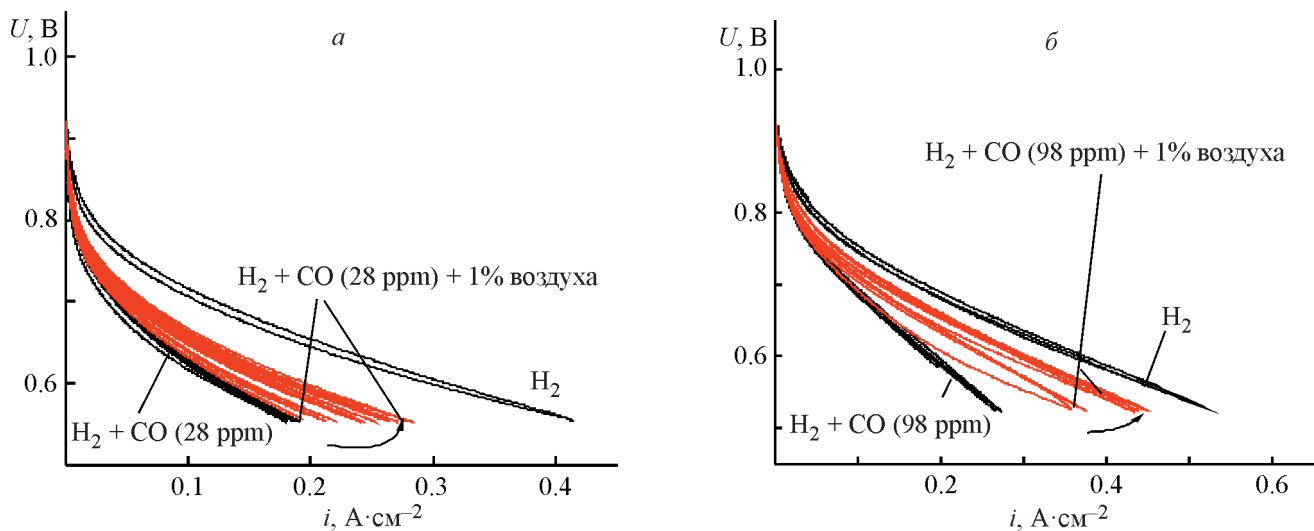


Рис. 4. Нагрузочные кривые мембранно-электродного блока водородно-воздушного топливного элемента, на аноде которого использовали катализатор Pt/C (а) и PtRu/C (б).

Измерения проведены при подаче на анод чистого водорода, водорода с примесью 28 ppm CO и водорода с примесью 28 ppm CO и 1% воздуха; стрелка указывает направление увеличения времени экспозиции O₂; 65°C, атмосферное давление.

Инжекция 1% воздуха вызывает рост токов при изменении нагрузочной кривой, причем процесс увеличения характеристик протекает быстрее и до больших значений, чем это наблюдается на моноплатиновом катализаторе.

Выводы

Осуществленные в макете водородно-воздушного топливного элемента исследования позволили установить, что влияние кобальта, который входит в состав триметаллического анодного катализатора, состоит как в повышении толерантности катализатора к CO, так и в увеличении характеристик топливного элемента при подаче на анод чистого водорода. Положительный эффект введения кобальта может быть связан с возрастанием заполнения поверхности катализатора активным кислородом, а также с увеличением образования сплава при использовании высокотемпературного метода синтеза.

Была проведена оценка влияния инъекции небольшого количества кислорода на толерантность анодных катализаторов. В присутствии даже 1 об% воздуха характеристики топливного элемента при наличии примесей CO лишь немногим уступают показателям, полученным при окислении чистого водорода. Установлено, что именно в случае модифицированного рутением катализатора PtRu/C более высокие характеристики топливного элемента при введении воздуха достигаются быстрее по сравнению с анодом на основе Pt в тех же условиях.

Таким образом, показано, что одновременное использование двух подходов к повышению толерантности анода к CO (введение Ru в состав катализатора и инъекция воздуха в количестве 1 об%) обеспечивает синергический эффект в отношении активности и толерантности синтезированных катализаторов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. А. Василенко — разработка концепции и структуры исследования (логической последовательности проводимых экспериментов); О. В. Трипачев — сборка и испытание макетов топливного элемента с анодными катализаторами различного состава, анализ и интерпретация полученных данных, подготовка текста статьи; А. Д. Модестов — сборка и испытание макетов топливного элемента с анодными катализаторами различного состава, анализ и интерпретация полученных данных; О. В. Корчагин — проведение модельных исследований методом

вращающегося дискового электрода, анализ и интерпретация полученных данных; В. А. Богдановская — обзор публикаций по теме статьи, подготовка текста статьи, окончательное утверждение текста статьи; М. В. Радина — синтез триметаллического катализатора.

Информация об авторах

Трипачев Олег Васильевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9835-8331>
Модестов Александр Давидович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1016-0158>
Корчагин Олег Вячеславович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4735-3068>
Богдановская Вера Александровна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7253-973X>
Василенко Виолетта Анатольевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3424-376X>
Радина Марина Владимировна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2710-2747>

Список литературы

- [1] Wang G., Wang H., Tang Z., Li W., Bai J. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. B*. 2009. V. 88. P. 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.008>
- [2] Dimakis N., Cowan M., Hanson G., Smotkin E. S. Attraction–repulsion mechanism for carbon monoxide adsorption on platinum and platinum–ruthenium alloys // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. P. 18730–18739. <https://doi.org/10.1021/jp9036809>
- [3] Conway B. E., Tilak B. V. Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H // *Electrochim. Acta*. 2002. V. 47. P. 3571–3594. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00329-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00329-8)
- [4] Couto A., Rincon A., Perez M. C., Gutierrez C. Adsorption and electrooxidation of carbon monoxide on polycrystalline platinum at pH 0.3–13 // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. P. 1285–1296. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00714-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00714-3)
- [5] Sharma S., Groves M. N., Fennell J., Sojin N., Horswell S. L., Malardier-Jugroot C. Carboxyl group enhanced CO tolerant GO supported Pt catalysts: DFT and electrochemical analysis // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. N 21. P. 6142–6151. <https://doi.org/10.1021/cm502447s>
- [6] Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Графов Б. М., Загудаева Н. М., Рыбалка К. В., Капустин А. В., Колбановский В. А. Электрокаталитические свойства бинарных систем на основе платины и палладия в реакции окисления водорода с примесями СО // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. № 7. С. 840–851 [Tarasevich M. R., Bogdanovskaya V. A., Grafov B. M., Zagudaeva N. M., Rybalka K. V., Kapustin A. V., Kolbanovskii Yu. A. Electrocatalytic properties of binary systems based on platinum and palladium in the reaction of oxidation of hydrogen poisoned by carbon monoxide // *Russ. J. Electrochem.* 2005. V. 41. N 7. P. 746–757. <https://doi.org/10.1007/s11175-005-0134-8>
- [7] Rybalka K. V., Tarasevich M. R., Grafov B. M., Bogdanovskaya V. A., Beketaeva L. A., Loubnin E. N., Kolbanovskii Yu. A. Binary Pt- and Pd-based electrocatalysts for oxidation of hydrogen with CO admixtures // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2007. V. 10. N 2. P. 81–89. <https://doi.org/10.14447/jnmes.v10i2>
- [8] Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms // *J. Electroanal. Chem.* 1975. V. 60. P. 275–283. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(75\)80262-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(75)80262-2)
- [9] Pereira L. G. S., Paganin V. A., Ticianelli E. A. Investigation of the CO tolerance mechanism at several Pt-based bimetallic anode electrocatalysts in a PEM fuel cell // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. P. 1992–1998. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.003>
- [10] Garcia A. C., Paganin V. A., Ticianelli E. A. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 4309–4315. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.006>
- [11] Arico A. S., Modica E., Passalacqua E. Carbon monoxide electrooxidation on porous Pt–Ru electrodes in sulphuric acid // *J. Appl. Electrochem.* 1997. V. 27. P. 1275–1282. <https://doi.org/10.1023/A:1018492122263>
- [12] Gottersfeld S., Pafford J. A New approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures // *J. Electrochem. Soc.* 1988. V. 135. P. 2651–2652. <https://doi.org/10.1149/1.2095401>
- [13] Sung L.-Y., Hwang B.-J., Hsueh K.-L., Tsau F.-H. Effects of anode air bleeding on the performance of CO-poisoned proton-exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources*. 2010. V. 195. P. 1630–1639. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.062>
- [14] Корчагин О. В., Загудаева Н. М., Радина М. В., Богдановская В. А., Тарасевич М. Р. Электроокисление водорода на катализаторах Pt/углеродные нанотрубки для водородно-воздушного топливного элемента // *Электрохимия*. 2017. Т. 53. № 6. С. 694–700 [Korchagin O. V., Zagudaeva N. M., Radina M. V., Bogdanovskaya V. A., Tarasevich M. R. Electrooxidation of hydrogen at Pt/carbon nanotube catalysts for hydrogen–air fuel cell // *Russ. J. Electrochem.* 2017. V. 53. N 6. P. 615–621. <https://doi.org/10.1134/S1023193517060118>].

- [15] *Giddey S., Ciacchi F.T., Badwal S.P.S.* Fuel quality and operational issues for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells // *Ionics*. 2005. V. 11. P. 1–10. <https://doi.org/10.1007/BF02430396>
- [16] *Huang T., Wang X., Zhuang J., Cai W.-B., Yu A.* Preparation of porous PtRuCo catalyst by one-step codeposition and its electrocatalytic performance for methanol oxidation // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2009. V. 12. P. B112–B115. <https://doi.org/10.1149/1.3125286>
- [17] *Cheng Y., Shen P.K., Saunders M., Jiang S.P.* Core–Shell structured PtRuCo_x nanoparticles on carbon nanotubes as highly active and durable electrocatalysts for direct methanol fuel cells // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 177. P. 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.137>
- [18] *Wakisaka M., Mitsui S., Hirose Y., Kawashima K., Uchida H., Watanabe M.* Electronic structures of Pt–Co and Pt–Ru alloys for co-tolerant anode catalysts in polymer electrolyte fuel cells studied by EC–XPS // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110 (46). P. 23489–23496. <https://doi.org/10.1021/jp0653510>
- [19] *Baschuk J.J., Li X.* Mathematical model of a PEM fuel cell incorporating CO poisoning and O₂ (air) bleeding // *Int. J. Glob. Energy Issues*. 2003. V. 20 (3). P. 245–276. <https://doi.org/10.1504/IJGEI.2003.003966>
- [20] *Baschuk J.J., Li X.* Modelling CO poisoning and O₂ bleeding in a PEM fuel cell anode // *Int. J. Energy Res.* 2003. V. 27. P. 1095–1116. <https://doi.org/10.1002/er.934>
- [21] *Zamel N., Li X.* Transient analysis of carbon monoxide poisoning and oxygen bleeding in a PEM fuel cell anode catalyst layer // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2008. V. 33. P. 1335–1344. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.12.060>
-