

На правах рукописи



**Меньщиков Владислав Сергеевич**

**ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА**

1.4.6. Электрохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Воронеж – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном  
образовательном учреждении высшего образования  
«Южный федеральный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
**Гутерман Владимир Ефимович**

Официальные оппоненты: **Золотухина Екатерина Викторовна**  
доктор химических наук  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение науки  
Институт проблем химической физики  
Российской академии наук, Центр  
компетенций НТИ по технологиям  
новых и мобильных источников  
энергии, главный научный сотрудник

**Фалина Ирина Владимировна**  
доктор химических наук, доцент  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Кубанский государственный  
университет», кафедра физической химии,  
профессор

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Южно-Российский  
государственный политехнический университет  
(НПИ) имени М.И. Платова», г. Новочеркасск**

Защита состоится «06» октября 2022 г. в 14 часов 00 мин. на заседании  
диссертационного совета 24.2.288.04 по химическим наукам при Воронежском  
государственном университете по адресу: 394018, г. Воронеж, Университетская  
пл., 1, ауд. 439.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Воронежского  
государственного университета и на сайте <http://www.science.vsu.ru/disser>

Автореферат разослан «10» августа 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Сладкопевцев Борис Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В последнее время спиртовые и, в частности, ПМТЭ (прямые метанольные топливные элементы) привлекают все большее внимание. Они являются высокоэффективными, экологически чистыми источниками электрической энергии, применение которых возможно, как в транспортных средствах, так и в портативных электронных устройствах. Для обеспечения широкой коммерциализации ПМТЭ важной задачей является получение активных и стабильных катализаторов. Такими материалами в первую очередь являются Pt-содержащие катализаторы, обеспечивающие электроокисление спиртов и электровосстановление кислорода с высокой скоростью. В связи с кроссовером метанола через полимерную мембрану в пространство кислородного электрода, устойчивость к метанолу (спиртам) и промежуточным продуктам их многостадийного окисления важна не только для анодного, но и для катодного (кислородного) катализатора.

На сегодняшний день разработаны десятки методов синтеза, направленных на получение наночастиц металлов и катализаторов на их основе. Получение сложных многокомпонентных платиносодержащих материалов – перспективное направление в данной области, направленное на повышение активности Pt-катализаторов, а также снижение их стоимости за счет оптимизации состава.

Актуальность темы диссертационной работы подтверждается поддержкой Российского фонда фундаментальных исследований (грант №19-33-9014), Минобрнауки (соглашение №13.3005.2017/ПЧ) и Российского научного фонда (грант №РНФ 20-79-10211).

### **Степень разработанности темы исследования.**

Опубликовано большое количество работ, посвящённых разработке альтернативных источников энергии. С точки зрения предъявляемых требований они должны быть эффективными, возобновляемыми и экологически безопасными. Однако, разработка таких источников энергии весьма сложная задача. Перспектива использования ПМТЭ кажется одним из важных решений в рамках этой проблемы. ПМТЭ могут стать устройством, пригодным как для транспортных средств, так и для портативных устройств. Несмотря на серьёзный потенциал использования, можно выделить ряд проблем, определяющих возможность широкой коммерциализации ПМТЭ:

- кроссовер метанола в катодную область. На сегодняшний день нет четкого понимания того, как бороться с влиянием метанола, замедляющего скорость катодной реакции. Одним из путей решения данной проблемы может быть поиск и синтез новых катодных катализаторов для ПМТЭ. Такие катализаторы должны обладать не только высокой активностью в **РВК** (реакции восстановления кислорода), но и толерантностью к метанолу и его промежуточным продуктам. Чтобы преодолеть эту проблему, требуется поиск и сравнение эффективных катодных катализаторов в ПМТЭ, включая двух- или даже трехкомпонентные материалы. Другой путь – подбор мембран, замедляющих кроссовер метанола. Например, мембран на основе сульфированных полиэфиркетонов или поливинилового спирта. Также представляет интерес модификация известных

мембран Nafion<sup>®</sup>. К сожалению, даже использование модифицированных мембран не исключает полной блокировки кроссовера метанола в катодную область.

- долговечность и стабильность анодного катализатора. В процессе эксплуатации ПМТЭ скорость окисления метанола на аноде снижается из-за отравления катализатора промежуточными продуктами окисления. Решением данной проблемы также может быть использование сложных двух- и трехкомпонентных систем. При этом важно иметь в виду, что немаловажным фактором, снижающим стабильность бинарных катализаторов является растворение второй металлической компоненты или агломерация металлических наночастиц в PtM/C катализаторах, содержащих, например, Ru, Cu или самой Pt.

**Целью** данной работы являлся получение высокоактивных платиносодержащих катализаторов, исследование их электрохимического поведения в РВК, **РОМ** (реакции окисления метанола), а также в **РОЭ** (реакции окисления этанола) и **РОМК** (реакции окисления муравьиной кислоты). В качестве таких катализаторов были исследованы нанесенные на углеродный носитель би- и триметаллические системы PtCu<sub>x</sub>/C и PtCu<sub>x</sub>Au<sub>y</sub>/C, а также платиносодержащие материалы на композитном наноструктурном носителе SnO<sub>2</sub>/C. Мы полагали, что подобные материалы могут сочетать высокую активность в РВК и толерантность к промежуточным продуктам электроокисления различных органических молекул.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- получить ряд PtCu/C электрокатализаторов, провести кислотную предобработку полученных материалов в кислоте для селективного растворения легирующего компонента с поверхности катализатора, исследовать состав и структуру полученных катализаторов;

- установить характер влияния кислотной обработки на электрокаталитическую активность материалов в токообразующих реакциях, а также сравнить значения ЭХАП (электрохимически активная площадь поверхности) и активности PtCu/C электрокатализаторов с коммерческими Pt/C аналогами;

- получить и исследовать ряд трехкомпонентных PtCuAu/C электрокатализаторов, с содержанием золота от 5 до 20<sub>ат</sub>%;

- установить взаимосвязь между методом синтеза, составом, структурой и электрохимическими характеристиками катализаторов в токообразующих реакциях, а также сравнить значения их ЭХАП, активности и коррозионно-морфологической стабильности с таковыми для коммерческих аналогов;

- получить и исследовать PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) катализатор, в котором могут сочетаться промотирующие эффекты от легирования Pt медью и от использования композитного носителя;

- установить взаимосвязь между составом, структурой и электрохимическими характеристиками катализаторов в реакциях окисления метанола, этанола и муравьиной кислоты, сравнив их поведение с ранее известными и коммерческими аналогами;

**Научная новизна работы:**

Методами совместного и последовательного восстановления соединений металлов в углеродных суспензиях, а также методами гальванического замещения атомов меди атомами золота получены новые однородные по микроструктуре и составу PtCu/C и PtCuAu/C электрокатализаторы, демонстрирующие более высокие толерантность и/или активность в реакциях электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами с аналогичным содержанием платины.

Установлено, что замещение небольшой части атомов меди в PtCu наночастицах атомами золота позволяет повысить активность, толерантность в РОМ, а также стабильность в условиях ускоренного стресс-тестирования. Предложен оптимальный способ синтеза триметаллических PtCuAu/C катализаторов в жидкой фазе, базирующийся на гальваническом замещении атомов меди на атомы золота.

При исследовании процессов электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты на платиновых и платиномедных электродах, нанесенных на углеродный и композиционный ( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) носители, получены новые результаты, позволяющие проводить выбор катализатора оптимального состава с учетом природы восстановителя и диапазона потенциалов, в котором работает электрод.

Установлено, что сочетание легирования НЧ (наночастиц) платины медью и присутствия НЧ диоксида олова на поверхности углеродного носителя не дают синергетического эффекта увеличения активности платины в реакциях окисления простых органических соединений. В то же время показано, что PtCu/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) электрокатализатор проявляет наиболее высокие (среди исследованных в работе катализаторов) активность в РОМК и толерантность к промежуточным продуктам окисления муравьиной кислоты при повышенных потенциалах.

**Теоретическая значимость результатов работы.** Показано, что кислотная обработка PtCu/C материалов, способствующая селективному растворению меди из поверхностных слоев биметаллических наночастиц, практически не приводит к снижению электрохимических характеристик катализаторов в РОМ. Определено, что введение небольших количеств золота в PtCu/C катализаторы в качестве третьего компонента повышает их активность в токообразующих реакциях, а также толерантность к промежуточным продуктам окисления (CO). Установлено, что многокомпонентные Pt/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) и PtCu/( $\text{SnO}_2/\text{C}$ ) электрокатализаторы более эффективны в реакциях электроокисления некоторых органических молекул (метанола, этанола и муравьиной кислоты) по сравнению с аналогичными по составу катализаторами на основе углеродного носителя. При этом промотирующее действие атомов меди и наночастиц диоксида олова на активность платиновых катализаторов не носит синергетического характера.

**Практическая значимость результатов работы.** Предложенная предобработка PtCu/C катализаторов в азотной кислоте позволяет получать делегированные (de-alloyed) системы с высокими масс-активностями в РОМ, потенциально перспективные для использования в ПМТЭ. Отметим, что такая предобработка является технологичной и легко масштабируемой, что важно для коммерциализации таких катализаторов. Замещение поверхностных атомов меди

атомами золота в исходных PtCu/C катализаторах способствует повышению активности в РОМ и РВК, а также увеличению коррозионно-морфологической стабильности, что важно с точки зрения повышения ресурса работы ТЭ (топливного элемента).

**Методы исследования.** Работа выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования и измерительных приборов, в числе которых рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с элементным картированием поверхности, рентгенофазовый анализ, циклическая вольтамперометрия, вращающийся дисковый электрод.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Нанесенные на углерод платиномедные материалы, полученные методами жидкофазного синтеза, являются эффективными электрокатализаторами окисления метанола при потенциалах больше 0.6 В. Их повышенная, по сравнению с Pt/C катализаторами, активность обусловлена промотирующим влиянием атомов меди, содержащихся в биметаллических наночастицах, на платину и сохраняется после кислотной или электрохимической обработки, несмотря на снижение общего содержания меди в их составе.

2. Легирование PtCu наночастиц небольшим количеством атомов золота, позволяет повысить их активность в реакции окисления метанола и увеличить толерантность катализаторов к промежуточным продуктам реакции. Зависимость активности PtCuAu/C катализаторов в РОМ от содержания в них золота носит экстремальный (с максимумом) характер.

3. Многокомпонентные Pt/(SnO<sub>2</sub>/C) и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) электрокатализаторы на основе композиционного наноструктурного носителя SnO<sub>2</sub>/C более эффективны в реакциях электроокисления метанола, этанола и муравьиной кислоты по сравнению с аналогичными по составу катализаторами на основе углеродного носителя. При этом выбор оптимального состава электрокатализатора определяется как природой органического восстановителя, так и потенциалом электрода. Активирующее действие атомов меди и наночастиц диоксида олова на активность платиновых катализаторов не носит синергетического характера.

**Личный вклад соискателя** в работу заключается в оптимизации существующих подходов к синтезу би- и триметаллических катализаторов, изучении их состава, микроструктуры и электрохимического поведения в токообразующих реакциях, таких как РВК, РОМ, РОЭ и РОМК. Автором сформулированы задачи работы и выбраны методы исследования, проведена интерпретация полученных экспериментальных данных, сформулированы выводы и подготовлены публикации совместно с научным руководителем.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного оборудования при проведении экспериментальных исследований, подтверждается согласованием экспериментальных данных, полученных при комплексном использовании современных физических и физико-химических методов исследования, а также применением современных теоретических

представлений и подходов при их интерпретации. В работе представлены погрешности определения значений структурных и электрохимических параметров. Полученные экспериментальные результаты не противоречат, а в частных случаях согласуются с данными, известными из литературы.

Материалы диссертации доложены на российских и международных конференциях «2nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering» (CCE-2018) (Paris, France, 2018); PHENMA: Advanced Materials, International Conference on Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (2019); 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Italy, 2018); «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, 2016, 2017, 2019, 2021); «Электрохимия органических соединений» ЭХОС-2018 (Новочеркасск, 2018), The 7th International School for Young Researchers (Ростов-на-Дону, 2018), «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». (Черноголовка, 2020).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 19 печатных работ, в том числе 8 статей в журналах, реферируемых в б/д Scopus и Web of Science и входящих в Перечень ВАК, 1 патент РФ и 10 тезисов докладов на научных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, списка использованных обозначений и символов, 4 глав, заключения, списка литературных источников. Она изложена на 107 страницах, содержит 31 рисунок, 16 таблиц. Список литературы содержит 130 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении сформулированы цель работы и задачи, выполнение которых необходимо для её достижения, показаны новизна, научная и практическая значимость полученных результатов, сформулированы положения, выносимые на защиту, приведены данные о личном вкладе соискателя и апробации работы, структуре и объеме диссертации, а также о публикациях, в которых изложено ее основное содержание.

**В первой главе** обоснована актуальность проблемы получения би- и триметаллических Pt-содержащих катализаторов для ПМТЭ, обладающих высокой активностью и стабильность в токообразующих реакциях. Приведен обзор описанных в литературе методов синтеза катализаторов. Рассмотрено влияние микроструктуры (состава и размера би- и триметаллических НЧ) на активность катализаторов в РВК и РОМ. Отмечено, что поиск высокоэффективных и стабильных катализаторов в РОМ и РВК – актуальная проблема.

**Во второй главе** описаны объекты и методы исследования, методики получения PtCuAu/C и некоторых PtCu/C катализаторов. Описаны методы гравиметрического и рентгенофлуоресцентного анализа состава, рентгенографическое исследование, метод расчета  $D_{sp}(111)$  (областей когерентного рассеивания) по уравнению Шеррера, метод ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии).

Подробно описана методика приготовления каталитических «чернил» и подготовки исследуемого электрода. В качестве основных методов изучения электрохимического поведения катализаторов представлены: определение ЭХАП по результатам ЦВА (циклической вольтамперограммы) двумя методами (по электрохимической адсорбции/десорбции атомарного водорода и по окислению моно слоя хемосорбированного СО); определение активности в РВК по потенциодинамическим кривым, с использованием уравнения Коутцекого-Левича; определение активности в реакции окисления органических молекул (метанол, этанол и муравьиная кислота) по ЦВА, с использованием общепринятых параметров ( $Q_{C_xH_yO_z}$ ,  $I_{\text{макс}}$  и  $E_{\text{нач}}$ ) при прямом ходе развертки потенциала; определение толерантности катализаторов к промежуточным продуктам окисления по хроноамперограммам; определение стабильности катализаторов методом многократного циклирования в заданном диапазоне потенциалов (стресс-тест). В качестве образцов сравнения были исследованы коммерческие Pt/C катализаторы с 20 % масс. и 40 % масс. содержанием Pt; PtRu/C с общим содержанием металлов 60 % масс.

**В третьей главе** приведены результаты исследования состава, микроструктуры и электрохимического поведения ряда PtCu/C катализаторов, полученных жидкофазным методом синтеза. Полученные катализаторы характеризуются массовой долей платины от 19 до 27%. Удалось получить материалы с составом (в состоянии «как получено») от PtCu<sub>1.7</sub> до PtCu<sub>2.9</sub> (табл. 1).

Таблица 1 – Некоторые характеристики полученных PtCu/C и коммерческого Pt/C материалов.

Материалы	Состав после электрохимической стандартизации поверхности (РФЛА)	$\omega(\text{Pt})$ , % масс	$D_{\text{cp}}(111)$ , нм (РФА)	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г(Pt)	
				$H_{\text{ад/дес}}$	$CO_{\text{адс}}$
PtCu/C (S1)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.5</sub>	19.9	3.0	39	31
PtCu/C (S2)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.6</sub>	23.4	3.0	31	33
PtCu/C (S3)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.5</sub>	26.6	2.8	37	29
PtCu/C (S1A)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.6</sub>	18.5	2.7	38	31
PtCu/C (S2A)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.5</sub>	22.4	3.0	43	37
PtCu/C (S3A)	Pt <sub>1</sub> Cu <sub>0.5</sub>	26.4	2.7	33	32
Pt/C (JM20)	Pt	20.0	2.0	81	78

Точность определения значений параметров (здесь и далее):  $\omega(\text{Pt}) - \pm 1.0 \%$ ,  $D_{\text{cp}}(111) - \pm 0.2 \text{ нм}$ , ЭХАП -  $\pm 4 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ .

Последующая обработка биметаллических катализаторов в 1М HNO<sub>3</sub> в течение двух часов (образцы с маркировкой А) приводит к вымыванию значительной части меди с поверхности биметаллических НЧ, что практически предотвращает растворение меди в процессе последующих электрохимических измерений. В частности, при стандартизации поверхности на ЦВА предобработанных материалов отсутствуют пики растворения/осаждения меди. Материалы после обработки в кислоте характеризуются близким составом



(~PtCu<sub>0.9</sub>). Значения ЭХАП для всех полученных материалов составляют от 31 до 43 м<sup>2</sup>/г(Pt), что было подтверждено двумя методами определения ЭХАП (табл. 1).

Исследование активности в РОМ показало, что полученные PtCu/C катализаторы проявляют большую активность, чем коммерческий Pt/C (JM20) катализатор. По совокупности параметров, наибольшую активность в РОМ демонстрируют S1, S2 и S1A, S2A материалы (табл. 2). Так наибольшее Q<sub>СНЗОН</sub> демонстрирует S1 образец, а наибольшую I<sub>макс</sub> - S2A (табл. 2). Для всех PtCu/C катализаторов характерны более высокие значения токов на хроноамперограммах в начальный и конечный момент времени, чем для Pt/C (JM20). При этом значения коэффициента долгосрочного отравления дельта, который рассчитывали по формуле  $\delta = \frac{100}{I_0 \times (dI/dt)_{t>500}}$ , оказались наименьшими для S2 и S2A материалов, что наряду с высокой активностью делает их более перспективными в РОМ.

Таблица 2 – Некоторые параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РОМ.

Материалы	Q <sub>СНЗОН</sub> , Кл/г (Pt) * 10 <sup>2</sup>	I <sub>макс</sub> , А/г (Pt)	E <sub>нач</sub> , В	Ток на хроноамперограммах, А/м <sup>2</sup> (Pt)		Коэффициент долгосрочного отравления СО δ, %/с
				I <sub>нач</sub>	I <sub>конеч</sub>	
PtCu/C (S1)	128	970	0.47	12.5	7.7	0.0241
PtCu/C (S2)	117	816	0.47	14.4	6.7	0.0210
PtCu/C (S3)	70	600	0.39	13.5	3.6	0.0378
PtCu/C (S1A)	96	867	0.47	15.4	7.2	0.0235
PtCu/C (S2A)	108	997	0.47	14.4	6.7	0.0224
PtCu/C (S3A)	72	647	0.44	12.7	3.6	0.0321
Pt/C (JM20)	42	350	0.47	3.7	1.6	0.0287

Точность определения значений параметров (здесь и далее): Q<sub>СНЗОН</sub> - ± 10 Кл/г (Pt) \* 10<sup>2</sup>, I<sub>макс</sub> - ± 70 А/г (Pt), I<sub>нач/конеч</sub> - ± 1 А/м<sup>2</sup> (Pt).

Таким образом, полученные PtCu/C катализаторы проявляют большую активность в РОМ, по сравнению с коммерческим Pt/C. При этом de-alloyed PtCu/C катализаторы проявляют высокую активность в РОМ независимо от используемого способа активации – химического или электрохимического. Следовательно, процедуру кислотной предобработки можно рекомендовать для предварительной подготовки катализаторов к использованию в МЭБ с целью уменьшения последующего загрязнения МЭБ катионами меди.

**В четвертой главе** изучены состав, микроструктура и электрохимическое поведение в РОМ ряда PtCuAu/C катализаторов. Первоначально осаждение золота проводили гальваническим методом, в процессе которого происходит замещение поверхностных атомов меди атомами золота, что в дальнейшем помогает избежать электрохимического растворения меди. Таким способом были получены PtCuAu/C материалы с содержанием от 3 до 20<sub>ат</sub>% Au и массовой долей металлов ~ 40%. Данные катализаторы маркировались как AC3, AC5, AC10 и AC20. Средний размер кристаллитов для всех полученных материалов составил около 3нм. С увеличением содержания золота в катализаторах на рентгенограммах

появляется пик в области значений  $2\theta$  около 38 градусов, соответствующий фазе золота (рис. 1).

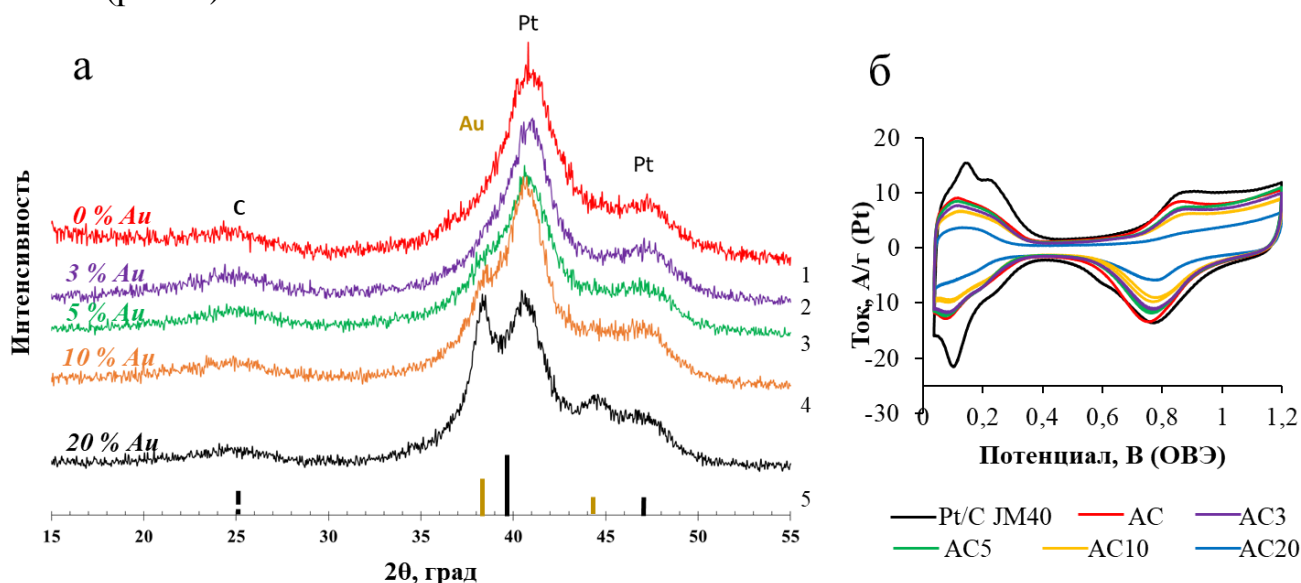


Рисунок 1 – (а) Рентгеновские дифрактограммы полученных материалов. 1-PtCu/C (AC), 2 - PtCuAu/C (AC3), 3 - PtCuAu/C (AC5), 4 - PtCuAu/C (AC10), 5 - PtCuAu/C (AC20). (б) ЦВА, скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$ , насыщенный аргоном при атмосферном давлении.

Несмотря на меньшее значение ЭХАП (табл. 4) PtCu/C (AC) материала по сравнению с Pt/C (JM40) катализатором, он продемонстрировал в 1.3 раза большую активность в РВК (табл. 4). При легировании биметаллического материала PtCu/C атомами Au активность в РВК меняется не линейно. Максимальная активность в РВК наблюдается для AC5 при содержании Au – 5<sub>ат.%</sub>. По-видимому, дальнейшее увеличение золота, приводящее по данным РФА (рентгенофазового анализа) к появлению собственной фазы (рис. 1а кр. 4, 5), обуславливает блокировку части активной поверхности платины и приводит к заметному снижению величины ЭХАП и активности в РВК (табл. 4).

Таблица 4 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в РВК.

Материалы	ЭХАП, $\text{m}^2/\text{g}(\text{Pt})$		$I_k$ , (0.9 В)		$n$ ( $e^-$ )	$E_{1/2}$ , В
	$H_{\text{ал/дес}}$	$\text{CO}_{\text{алс}}$	A/g (Pt)	$\text{A}/\text{m}^2$ (Pt)		
PtCu/C (AC)	34	32	165	4.2	3.9	0.92
PtCuAu/C (AC3)	36	35	114	3.2	3.9	0.91
PtCuAu/C (AC5)	39	35	200	5.4	3.7	0.92
PtCuAu/C (AC10)	29	30	160	5.4	3.7	0.92
PtCuAu/C (AC20)	16	17	81	4.9	2.0	0.91
Pt/C (JM40)	78	74	120	1.6	3.8	0.92

Точность определения значений параметров (здесь и далее):  $I_k - \pm 20$  A/g (Pt),  $I_k - \pm 0.5$  A/m<sup>2</sup> (Pt),

Активность PtCuAu/C катализаторов экстремально зависит от содержания золота в материале. По совокупности параметров материал AC5, проявляет наибольшую активность как в РОМ, так и в РВК (табл. 4).

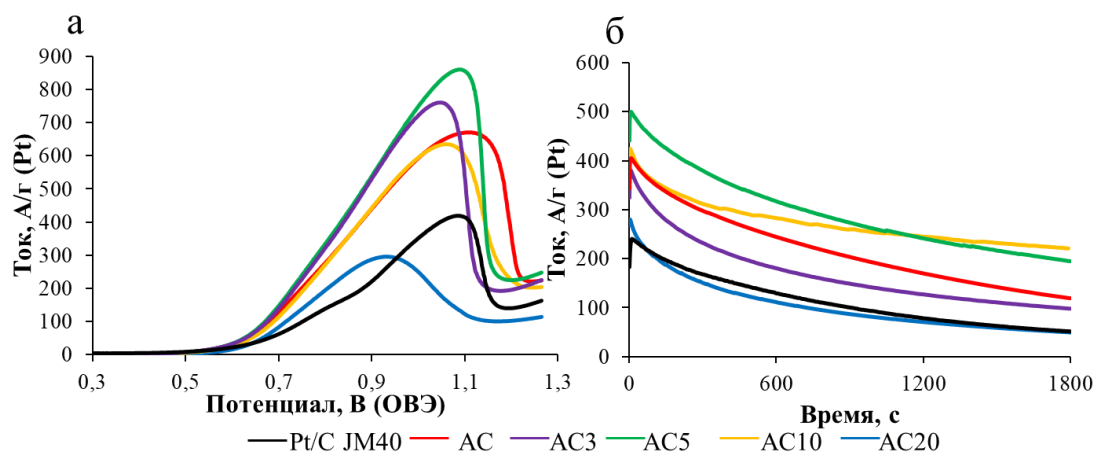


Рисунок 2 – (а) фрагмент прямого хода ЦВА и (б) хроноамперограммы при потенциале 0.87 В исследованных электрокатализаторов. Электролит – раствор 0.1 М  $\text{HClO}_4$  + 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ , насыщенный аргоном при атмосферном давлении. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Далее было изучено влияние метода синтеза  $\text{PtCuAu}/\text{C}$  катализаторов на их микроструктуру и активность в РОМ. Жидкофазным методом совместного восстановления прекурсоров был получен  $\text{PtCuAu}/\text{C}$  катализатор с содержанием  $\text{Au} - 5_{\text{ат}}\%$  (С5А). Из исходного биметаллического  $\text{PtCu}/\text{C}$  (С) катализатора, гальваническим методом синтеза был получен материал  $\text{PtCuAu}/\text{C}$  с содержанием  $\text{Au} - 5_{\text{ат}}\%$  (С5). По результатам ПЭМ (рис. 3 а, в) средний размер НЧ для С5А составил 2.9 нм, а для С5 – 6.5 нм. Материал С5А характеризуется более узким размерным распределением НЧ (гистограммы на рис. 3). По результатам элементного картирования (EDX)  $\text{PtCuAu}/\text{C}$  катализаторов видно, что большинство НЧ содержат атомы Pt, Au и Cu (рис. 4). Для более детального анализа была подготовлена сетка трафаретов, состоящая из эллипсов красного (места локализации Pt) и желтого (места локализации Au) цветов. Установлено, что для материала С5 характерно присутствие триметаллическими  $\text{PtCuAu}$  НЧ и биметаллических  $\text{CuAu}$  НЧ (рис. 4 г – е). В то же время для материала С5А наличие биметаллических  $\text{CuAu}$  НЧ не характерно (рис. 5 а – в). То есть, вариант совместного восстановления прекурсоров кажется более предпочтительным.

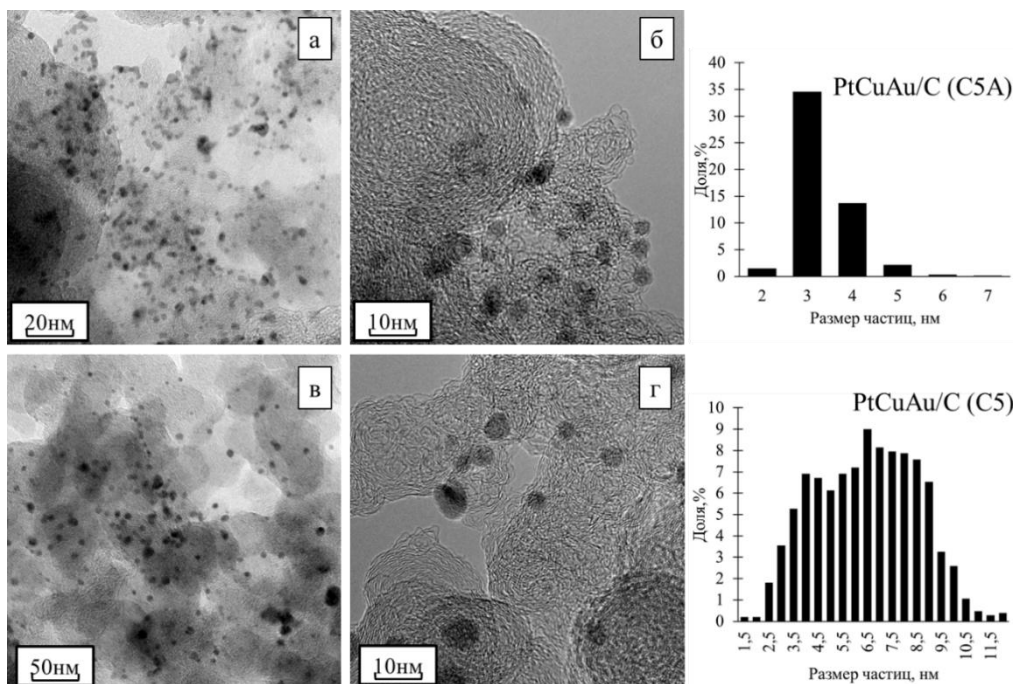


Рисунок 3 – Микрофотографии образцов, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: (а, б) – С5А (в, г) – С5. Гистограммы распределения наночастиц по размеру в триметаллических образцах.

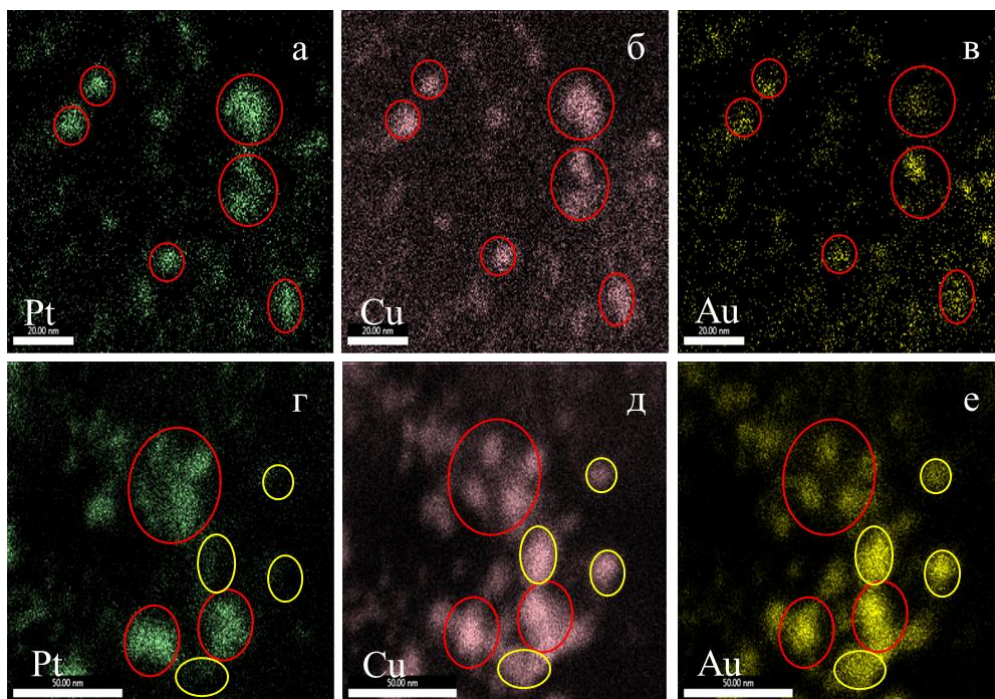


Рисунок 4 – Элементное картирование фрагмента поверхности: а, б, в) – С5А и г, д, е) – С5 образцов: EDX-изображение распределения на картируемом фрагменте поверхности атомов (а, г) платины, (б, д) меди и (в, е) – золота.

По анализу ЦВА и хроноамперограмм (рис. 5а) катализаторы С5 и С5А продемонстрировали близкую активность в РОМ (табл. 5), превышающую таковую для биметаллического PtCu/C (С) и коммерческого JM20 материалов.



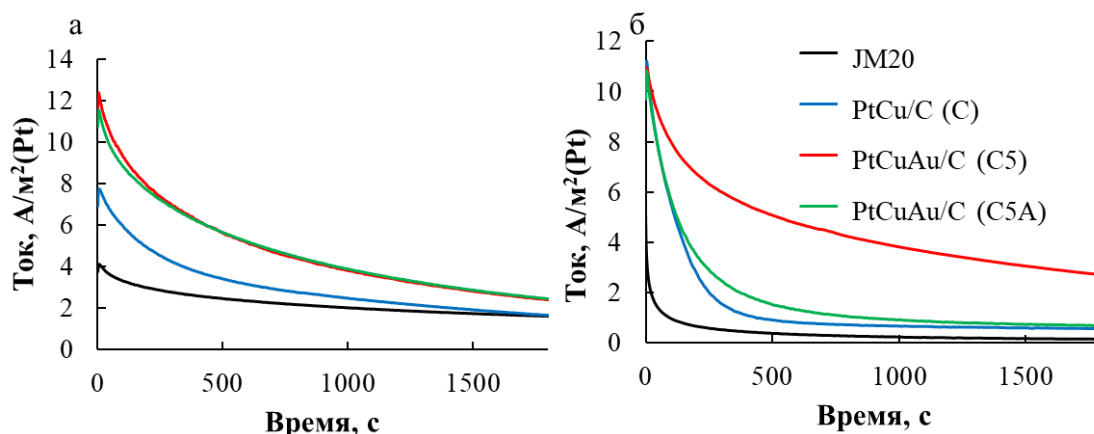


Рисунок 5 – Хроноамперограммы РОМ при потенциале 0.87 В на полученных электрокатализаторах (а) до и (б) после стресс-тестирования. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит – раствор 0.1 М  $\text{HClO}_4$  + 0.5 М  $\text{CH}_3\text{OH}$ , насыщенный аргоном при атмосферном давлении.

Изменение функциональных характеристик триметаллических PtCuAu/C катализаторов в процессе эксплуатации было изучено с использованием режима ускоренного вольтамперометрического стресс-тестирования в диапазоне потенциалов от 0.6 до 1.4 В. После проведения стресс-теста измеряли значения ЭХАП, активности в РОМ и толерантность к СО. При этом для С5 наблюдалось снижение ЭХАП на 18%, для С5А - на 38 %, а для коммерческого JM20 оно оказалось – 78%. После завершения эксперимента биметаллический катализатор продемонстрировал в РОМ примерно ту же активность, что и триметаллический С5А материал (табл. 5), но она оказалась примерно на 40% меньше, по сравнению с триметаллическим катализатором С5. По данным хроноамперометрических исследований материал С5 после стресс-тестирования продемонстрировал наибольшие удельные токи (рис. 5 б). Следует отметить, что коэффициент долгосрочного отравления СО для триметаллических материалов после стресс-теста оказался ниже, чем для биметаллического и близким к таковому для JM20 (табл. 5), демонстрирующему гораздо меньшие токи.

Таблица 5 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение полученных и коммерческого JM20 катализаторов в РОМ.

Материал	ЭХАП (до стресс-теста) $\text{H}_{\text{ад}}/\text{H}_{\text{дес}}$ , $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	ЭХАП (после стресс-теста) $\text{H}_{\text{ад}}/\text{H}_{\text{дес}}$ , $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	$I_{\text{макс}}$ (до стресс-теста), А/г (Pt)	$I_{\text{макс}}$ (после стресс-теста), А/г (Pt)	Коэффициент долгосрочного отравления СО $\delta$ (до стресс-теста), %/с	Коэффициент долгосрочного отравления СО $\delta$ (после стресс-теста), %/с
PtCu/C (C)	28	19	380	235	0.0351	0.0798
PtCuAu/C (C5)	32	26	572	370	0.0390	0.0462
PtCuAu/C (C5A)	31	19	516	216	0.0397	0.0474
Pt/C (JM20)	78	17	350	50	0.0287	0.0499

Таким образом, PtCuAu/C катализаторы в целом продемонстрировали более высокую активность в РОМ по сравнению с коммерческим Pt/C и полученным PtCu/C материалами. При этом С5 катализатор демонстрирует высокую

стабильность и характеризуется наибольшей активностью и толерантностью в РОМ после стресс-теста. Отметим, что показатели активности катализаторов, подвергнутых стресс-тестированию, а также их толерантность по отношению к промежуточным продуктам РОМ, хорошо коррелируют со значениями их ЭХАП.

В пятой главе было проведено сравнительное исследование влияния двух факторов (легирование Pt медью и использование композитного SnO<sub>2</sub>/C носителя) на активность катализаторов в реакциях окисления некоторых простых органических веществ. Для этого был получен ряд катализаторов: Pt/(SnO<sub>2</sub>/C), PtCu/C и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C), которые маркировались как РК19, РС20 и РСК19, соответственно. Массовая доля Pt в них ~ 20%. На дифрактограммах РС20, РСК19, РК19 и JM20 материалов присутствуют отражения, соответствующие фазам углерода и платины. Для РК19 и РСК19 катализаторов в диапазоне значений углов 2 тета 26 и 34 градуса также наблюдается уширенный рефлекс, соответствующий фазе оксида олова (IV). Однако вследствие низкой интенсивности отражений определить средний размер кристаллитов SnO<sub>2</sub> не представляется возможным. Рассчитанные по закону Вегарда составы для РС20 и РСК19 составили Pt:Cu – 0.59 и 0.61, соответственно. Средний размер кристаллитов, рассчитанный по уравнению Шеррера, составил 2.5, 2.8 и 1.8 нм для РСК19, РС20 и РК19. На рентгенограммах биметаллических материалов отсутствуют отражения, соответствующие фазе меди или её оксидов, что не исключает наличие в РСК19 и РС20 некоторого количества рентгеноаморфных оксидов меди. Рассчитанные значения ЭХАП двумя методами оказались наибольшими (табл. 6) для РК19 и JM20, что хорошо коррелирует с размером металлических НЧ в этих материалах. PtCu/C и PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) материалы, характеризуются более высокими значениями I<sub>k</sub> и E<sub>1/2</sub> в РВК по сравнению с Pt-катализаторами (табл. 6).

Таблица 6 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение полученных и коммерческого JM20 катализаторов в РВК.

Материал	ЭХАП, м <sup>2</sup> /г (Pt)		I <sub>k</sub> , (0.9 В)		E <sub>1/2</sub> при 1600 об/мин, В
	H <sub>ад/дес</sub>	CO <sub>адс</sub>	А/г (Pt)	А/м <sup>2</sup> (Pt)	
Pt/C (JM20)	78	78	182	2.3	0.91
PtCu/C (РС20)	39	38	225	5.8	0.91
Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) (РК19)	73	70	117	1.6	0.93
PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) (РСК19)	37	32	206	5.9	0.92

По совокупности параметров (табл. 7) катализаторы РС20 и РСК19 проявляют наибольшую активность в РОМ среди исследуемых катализаторов. По хроноамперометрическим кривым (рис. 6 б) оценивали толерантность катализаторов к СО. При потенциале 0.87 В, коэффициенты дельта для РС20, РК19 и коммерческого JM20 характеризуются наименьшими значениями среди исследованных материалов. Данный факт указывает на высокую скорость окисления метанола и толерантность этих катализаторов к промежуточным продуктам (табл.7).

Таблица 7 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в растворах 0.1 М HClO<sub>4</sub> + 0.5 М CH<sub>3</sub>OH (атмосфера аргона).

Материал	Q <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> , Кл/г (Pt) * 10 <sup>2</sup>	I <sub>макс</sub> , А/г (Pt)	E <sub>нач</sub> , В	δ <sub>CO</sub> , %/с E=0.87 В	δ <sub>CO</sub> , %/с E=0.60 В
Pt/C (JM20)	33	350	0.47	0.0287	0.0205
PtCu/C (PC20)	162	974	0.48	0.0284	0.0147
Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) (PK19)	86	685	0.49	0.0271	0.0201
PtRu/C	47	300	0.47	-	0.0248
PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) (PCK19)	140	1150	0.48	0.0420	0.0227

При потенциале 0.60 В высокую активность и толерантность в РОМ демонстрирует материал PK19 (рис. 6 б, табл. 7). Наименьший коэффициент отравления при потенциале 0.60 В продемонстрировал PC20 катализатор, однако из-за малых значений плотностей токов на хроноамперограммах данный катализатор обладает низкой активностью.

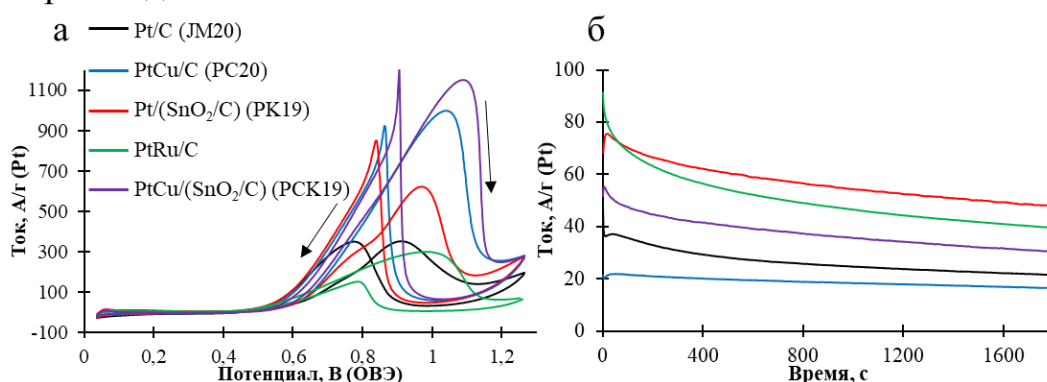


Рисунок 6 – (а) ЦВА и (б) хроноамперограммы электрокатализаторов при потенциале 0.60 В. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - раствор 0.1 М HClO<sub>4</sub> + 0.5 М CH<sub>3</sub>OH, насыщенный аргоном при атмосферном давлении.

Окисление этанола начинается на PK19, PCK19 и PC20 катализаторах при меньших потенциалах, нежели на Pt/C (~ 0.60 В). Различия в масс-активности между полученными катализаторами в РОЭ уже не столь велики (табл. 8), а потенциостатические кривые как при E=0.87 В, так и при E=0.60 В для PC20, PK19 и PCK19 катализаторов практически совпадают (рис. 7 б). Наименьшую активность и толерантность в РОЭ продемонстрировал Pt/C катализатор (рис. 7 а, б, табл. 8).

Таблица 8 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в растворах 0.1 М HClO<sub>4</sub> + 1 М C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (атмосфера аргона).

Материал	Q <sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</sub> , Кл/г (Pt) * 10 <sup>2</sup>	I <sub>макс</sub> , А/г (Pt)	E <sub>нач</sub> , В	I <sub>хроно</sub> , А/г (Pt), E=0.87 В		I <sub>хроно</sub> , А/г (Pt), E=0.60 В	
				I <sub>нач</sub>	I <sub>конеч</sub>	I <sub>нач</sub>	I <sub>конеч</sub>
Pt/C (JM20)	51	352	0.60	378	117	57	54
PtCu/C (PC20)	94	677	0.46	460	183	55	36
Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) (PK19)	101	558	0.48	405	175	66	47
PtRu/C	76	376	0.38	-	-	74	35
PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) (PCK19)	119	637	0.32	509	167	90	40

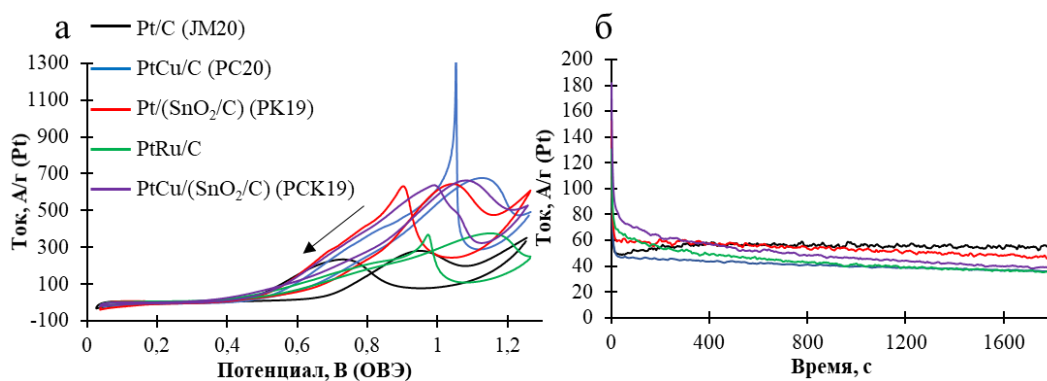


Рисунок 7 – (а) ЦВА и (б) хроноамперограммы электрокатализаторов при потенциале 0.60 В. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - раствор 0.1 М  $\text{HClO}_4$  + 1 М  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , насыщенный аргон при атмосферном давлении.

Отличительной особенностью процесса РОМК является наличие двух максимумов ЦВА на прямом ходе развертки при потенциалах  $\sim 0.66$  В и  $\sim 1.1$  В (рис. 8 а). Окисление муравьиной кислоты на поверхности Pt может протекать по двум механизмам: I - дегидрирование с образованием  $\text{CO}_2$ , что соответствует пику при  $\sim 0.66$  В, и II - дегидратация с образованием каталитического яда –  $\text{CO}$ , что соответствует пику при  $\sim 1.1$  В.

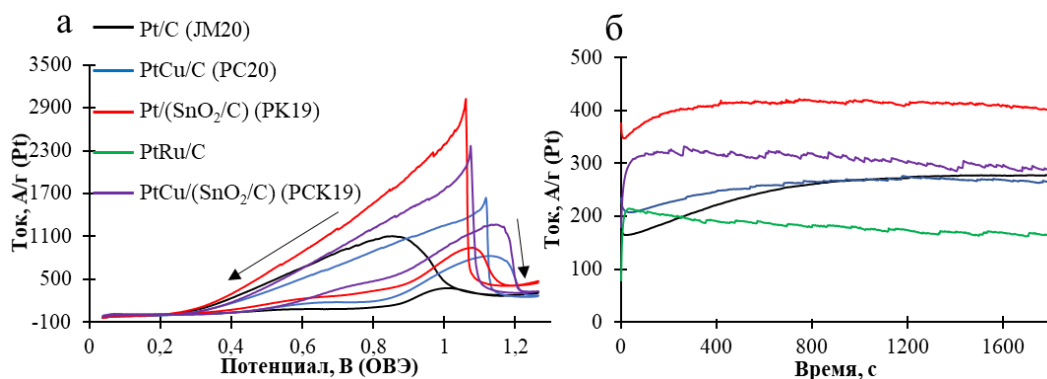


Рисунок 8 – (а) ЦВА и (б) хроноамперограммы электрокатализаторов при потенциале 0.60 В. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с. Электролит - раствор 0.1 М  $\text{HClO}_4$  + 0.5 М  $\text{HCOOH}$ , насыщенный аргон при атмосферном давлении.

Чем больше интенсивность пика при  $\sim 0.66$  В, тем большую активность в рамках реализации предпочтительного механизма реакции проявляет катализатор. На ЦВА (рис. 8 а) для РСК19 интенсивность пика при потенциале  $\sim 0.66$  В выше, чем для остальных исследуемых катализаторов. Коэффициент дельта для РОМК можно использовать при анализе хроноамперограмм только при потенциале 0.87 В. Так как при потенциале 0.60 В  $\text{CO}$  практически не образуется. Ток на хроноамперограммах при  $E = 0.87$  В медленнее всего спадает для РСК19 (табл. 9), что свидетельствует о его наиболее высокой толерантности к  $\text{CO}$ . Это также подтверждается наименьшим значением  $-\delta_{\text{CO}}$ . Хроноамперограммы при 0.60 В демонстрируют превосходство материалов РК19 и РСК19 (рис. 8 б, табл. 9). В данном случае легирование Pt d-металлом и использование композитного носителя позволяет повысить активность и толерантность катализатора в РОМК.



Таблица 9 – Параметры, характеризующие электрохимическое поведение катализаторов в растворе 0.1 М HClO<sub>4</sub> + 0.5 М HCOOH (атмосфера аргона).

Материал	I <sub>макс1</sub> , А/Г (Pt) при E =0.66	I <sub>макс2</sub> , А/Г (Pt) при E =1.1	E <sub>вых</sub> , В	I <sub>хроно</sub> , А/Г (Pt), E=0.87 В		δ <sub>СО</sub> , %/с E=0.87 В	I <sub>хроно</sub> , А/Г (Pt), E=0.60 В	
				I <sub>нач</sub>	I <sub>конеч</sub>		I <sub>нач</sub>	I <sub>конеч</sub>
Pt/C (JM20)	87	378	0.37	414	166	0.0376	165	277
PtCu/C (PC20)	183	860	0.37	591	278	0.0373	215	265
Pt/(SnO <sub>2</sub> /C) (PK19)	198	943	0.28	792	213	0.0487	348	401
PtRu/C	-	-	-	-	-	-	206	165
PtCu/(SnO <sub>2</sub> /C) (PCK19)	280	1270	0.37	771	526	0.0237	280	286

Коэффициент дельта для РОМК можно использовать при анализе хроноамперограмм только при потенциале 0.87 В. Так как при потенциале 0.60 В СО практически не образуется. Ток на хроноамперограммах при E = 0.87 В медленнее всего спадает для PCK19 (табл. 9), что свидетельствует о его наиболее высокой толерантности к СО. Это также подтверждается наименьшим значением – δ<sub>СО</sub>. Хроноамперограммы при 0.60 В демонстрируют превосходство материалов PK19 и PCK19 (рис. 8 б, табл. 9). В данном случае легирование Pt d-металлом и использование композитного носителя позволяет повысить активность и толерантность катализатора в РОМК.

Таким образом, нельзя однозначно выделить один наиболее эффективный по активности катализатор во всех изученных реакциях окисления. Так легирование Pt/C катализатора d-металлом остается наилучшим решением для увеличения активности и стабильности катализаторов в РОМ. В случае РОЭ, на наш взгляд, оптимально использование PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) катализатора на композитной подложке. В случае окисления муравьиной кислоты позитивное влияние оказывают два фактора - легирование d-металлом и использование композитного носителя.

### Заключение

На основании проведенного исследования установлено, что биметаллические наноструктурные PtCu/C катализаторы, полученные в настоящей работе, проявляют заметно более высокую активность в реакции электроокисления метанола по сравнению с Pt/C катализаторами с аналогичной загрузкой платины. В состоянии «как получено» PtCu/C катализаторы содержат биметаллические наночастицы твердого раствора Pt-Cu и фрагменты аморфизированных оксидов меди, закрепленные на поверхности и в порах углеродного носителя. В процессе электрохимической или химической (кислотной) предобработки PtCu/C материалов из них преимущественно вытраливается медь, не входящая в состав биметаллических наночастиц, в то время как с поверхности таких частиц селективно растворяется относительно

небольшое количество меди. В результате составы металлической компоненты в постобработанных катализаторах близки между собой и слабо коррелируют с исходным составом катализаторов. Причиной высокой удельной активности постобработанных PtCu/C катализаторов является промотирующее влияние атомов меди, находящихся во внутренних слоях de-alloyed PtCu наночастиц, на каталитическую активность атомов платины, формирующих поверхностный слой частиц со вторичной структурой «Pt-оболочка – Cu-ядро».

Наличие на поверхности PtCu наночастиц атомов Au или наночастиц SnO<sub>2</sub> на поверхности углеродного носителя PtCu/C катализаторов увеличивает активность и/или толерантность катализаторов в реакции электроокисления простых органических соединений (метанола, этанола, муравьиной кислоты). Причиной позитивного влияния композитного SnO<sub>2</sub>/C носителя, а также небольших добавок Au на электрохимическое поведение PtCu наночастиц в этих реакциях могут быть бифункциональный механизм катализа, облегчающий окисление CO<sub>ад</sub>, и электронное взаимодействие компонентов в металлических наночастицах, приводящее к модификации электронной структуры последних.

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. PtCu/C электрокатализаторы, подвергнутые предварительной электрохимической активации (стандартизации), проявляют гораздо более высокую активность в реакции электроокисления метанола при высоких электродных потенциалах по сравнению с коммерческими Pt/C катализаторами с аналогичной загрузкой драгоценного металла. Несмотря на значительно меньшую площадь электрохимически активной поверхности по сравнению с Pt/C, лучшие образцы синтезированных биметаллических катализаторов продемонстрированы примерно в 2.5 раза большую масс-активность и более чем в 4 раз большую удельную активность в РОМ. Высокая активность в РОМ характерна и для de-alloyed PtCu/C катализаторов, предварительно подвергнутых обработке в азотной кислоте.

2. Показано, что легирование PtCu наночастиц атомами золота, позволяет еще более повысить активность катализаторов в РОМ. PtCuAu/C катализаторы, полученные методом гальванического (контактного) замещения части атомов меди на золото, демонстрируют наиболее высокую активность в РОМ при содержании золота 5ат% в металлической компоненте. Для этого состава триметаллического катализатора характерна наиболее высокая толерантность к промежуточным продуктам неполного окисления метанола. В случае триметаллических PtCuAu/C катализаторов их активность в РОМ, а также толерантность по отношению к промежуточным продуктам РОМ, хорошо коррелируют со значениями площади электрохимически активной поверхности платины.

3. Использование композитного носителя, содержащего наночастицы SnO<sub>2</sub> на поверхности частиц углерода, приводит к улучшению электрохимического поведения нанесенных Pt-содержащих катализаторов в реакциях электроокисления простых органических веществ (метанола, этанола, муравьиной кислоты). В целом не установлено синергетического эффекта от позитивного

влияния легирования платины медью и наличия наночастиц диоксида олова на активность катализаторов в реакциях электроокисления органических молекул. Тем не менее, PtCu/(SnO<sub>2</sub>/C) катализатор продемонстрировал наиболее высокую эффективность в реакциях электроокисления этанола и муравьиной кислоты. С учетом потенциала электрода, показателей активности и толерантности к промежуточным продуктам соответствующих реакций, состав наилучшего электрокатализатора оказался индивидуален для электроокисления каждого из исследованных органических реагентов.

## **Основное содержание диссертации изложено в работах:**

### **Статьи в журналах, рецензируемых в б/д Scopus и Web of Science (перечень ВАК)**

1. Menshikov, V.S. Methanol, ethanol, and formic acid oxidation on new platinum-containing catalysts / V.S. Menshikov, I.N. Novomlinsky, S.V. Belenov, O.I. Safronenko, V.E. Guterman // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 158–175.
2. Меньщиков В.С. Многокомпонентные платиносодержащие электрокатализаторы в реакциях восстановления кислорода и окисления метанола / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, И.Н. Новомлинский, А.Ю. Никулин, В.Е. Гутерман // *Электрохимия*. – 2021. – Т. 57. – №6. – P. 331–343.
3. Menshikov, V.S. Effective platinum-copper catalysts for methanol oxidation and oxygen reduction in proton-exchange membrane fuel cell / V.S. Menshikov, A.A. Alekseenko, V.E. Guterman, A. Nechitailov, N. Glebova, A. Tomasov, O. Spiridonova, S.V. Belenov, N. Zelenina, O. Safronenko // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – P. 742–760.
4. Беленов, С.В. PtCu/C-материалы, легированные различным количеством золота, как катализаторы электровосстановления кислорода и электроокисления метанола / С.В. Беленов, В.С. Меньщиков, А.Ю. Никулин, Н.М. Новиковский // *Электрохимия*. – 2020. – Т. 56. – №8. – P. 726–736.
5. Меньщиков, В.С. De-alloyed PtCu/C катализаторы электроокисления метанола / В. С. Меньщиков, В.Е. Гутерман, С.В. Беленов, О.А. Спиридонова, Д.В. Резван // *Электрохимия*. – 2020. – Т. 56. – №10. – P. 941–950.
6. Беленов, С.В., Влияние структуры PtCuAu-наночастиц на активность в реакции окисления метанола / С.В. Беленов, В.С. Меньщиков, А.К. Невельская, Д.В. Резван // *Российские нанотехнологии*. – 2019. – Т. 14. – №11–12. – P. 49–57.
7. Меньщиков, В.С. Электроокисление метанола на платиносодержащих катализаторах / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, В.Е. Гутерман, И.Н. Новомлинский, А.К. Невельская, А.Ю. Никулин // *Электрохимия*. – 2018. – Т. 54. – №11. – P. 915–927.
8. В.С. Меньщиков PtM (M = Ni,Co,Cu)/C катализаторы: синтез, структура, активность в реакции электровосстановления кислорода и электроокисления метанола / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, А.А. Алексеенко, В.А. Волочаев // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2017. – Т. 19. – №1. – P. 87–97.

### **Тезисы и статьи в материалах конференций:**

9. Menshikov, V.S. Study of the activity of catalysts for methanol oxidation reaction / V.S. Menshikov, S.V. Belenov // *Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 20–25 Sept. 2021*. P. 205–206.
10. Меньщиков, В.С. Платиновые катализаторы в реакции электроокисления метанола / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов, И.Н. Новомлинский // *Сборник трудов седьмой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»*. г. Черноголовка. 27 сентября – 1

октября 2020. С. 152–154.

11. Menshikov, V.S. The activity of trimetallic catalysts with different gold content for methanol electrooxidation / V.S. Menshikov, S.V. Belenov, L. Polevoj // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 20–25 May. 2019. P. 241–242.

12. Belenov, S.V. Composition, Structure and Stability of PtCu/C Electrocatalysts with Non-uniform Distribution of Metals in Nanoparticles / S.V. Belenov, V.E. Guterman, N.Yu. Tabachkova, V.S. Menshchikov, A.K. Nevelskaya, I.A. Gerasimova. // Advanced Materials. Springer Proceedings in Physics: Springer, Cham. – 2019. – V. 224. – P. 31–46.

13. Guterman, V.E. New platinum-containing electrocatalysts with high activity and stability / V.E. Guterman, A.A. Alekseenko, S.V. Belenov, I.N. Novomlinskiy, V.S. Menshikov // 2nd International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (CCE-2018). Paris, France. 19–21 February. 2018.

14. Belenov, S.V. PtCuAu/C catalysts of different structures for oxygen electroreduction and methanol electrooxidation reactions / S.V. Belenov, V.S. Menshchikov, A.K. Nevelskaya, V.V. Pryadchenko, L.A. Avakyan, V.V. Srabionyan, I.A. Gerasimova // 69th Annual ISE Meeting. Bologna, Italy. 2–7 Sept. 2018. P. 1131.

15. Menshchikov, V.S. PtCuAu/C catalysts of different structures for oxygen electroreduction and methanol electrooxidation reactions / V.S. Menshikov, S.V. Belenov, A.K. Nevelskaya, Gerasimova I.A. // The 7<sup>th</sup> International School for Young Researchers: Smart Nanomaterials. Book of abstracts. 2018. P. 54.

16. Меньщиков, В.С., Триметаллические платиносодержащие катализаторы, легированные золотом в реакции электроокисления спиртов / В.С. Меньщиков, С.В. Беленов // Электрохимия органических соединений. Сборник тезисов XIX Всероссийского совещания с международным участием. Новочеркасск. 2018. С. 137.

17. Menshchikov, V.S. Bimetallic Pt-based catalysts: structure, activity in the oxygen reduction reaction and methanol electrooxydation / V.S. Menshchikov, S.V. Belenov, A.A. Alekseenko, V.A. Volochaev // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 23–28 May. 2017. P. 236–237.

18. Menshikov, V.S. Comparative study of activity of Pt/C and PtCu/C catalysts in the ORR and Methanol electrooxidation / V.S. Menshikov, S.V. Belenov, V.A. Volochaev // Ion transport in organic and inorganic membranes: Intern. Conf.: conf. proceed. Krasnodar, 23–28 May. 2016. P. 196–197.

#### **Патенты:**

19. Алексеенко, А. А., Гутерман, В.Е., Беленов, С.В., Новомлинский, И.Н., Меньщиков, В.С. Способ получения биметаллических катализаторов с градиентной структурой на основе платины, Патент РФ на изобретение №2677283 от 16 января 2019 г.