

УДК 541.138

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПЛАТИНЫ,  
РУТЕНИЯ, ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И НАНОТРУБОК**

**А. А. Михайлова<sup>1</sup>, Е. К. Тусеева<sup>1</sup>, А. В. Наумкин<sup>2</sup>, А. Ю. Переяславцев<sup>3</sup>,  
В. И. Жиллов<sup>1</sup>, О. А. Хазова<sup>1</sup> ✉**

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 31*

<sup>2</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28*

<sup>3</sup>*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики России им. Н. Л. Духова  
127055, Россия, Москва, ул. Суцневская, 22*

✉ E-mail: okhazova@mail.ru

Поступила в редакцию 26.01.16 г.

В работе исследована активность композитов, состоящих из платины и рутения, нанесённых на подслои из разных полиэлектролитов для равномерного распределения платины путём ионного обмена. Выделены полиэлектролиты, которые увеличивают каталитическую активность платины. Рутений не обменивается ионами с полиэлектролитами, но наносится на восстановленную платину при погружении электрода с нанесённой платиной в раствор соли рутения с последующим восстановлением. Как показали РФЭС исследования, рутений в осадке находится как в виде атомов, так и в ионной форме. Полученные композитные катализаторы оказались более активны в реакции окисления метанола, чем коммерческий катализатор ЕТЕК платина-рутений (50:50 ат. %) при отнесении токов к единице электрохимически активной поверхности.

*Ключевые слова:* полиэлектролиты, платина, рутений, окисление метанола.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-1-24-29

**NANOSTRUCTURE CATALYSTS, COMPOSED OF COMPOSITES OF PLATINUM,  
RUTHENIUM, POLYELECTROLYTES AND NANOTUBES**

**A. A. Mikhailova<sup>1</sup>, E. K. Tuseeva<sup>1</sup>, A. V. Naumkin<sup>2</sup>, A. Yu. Pereyaslavtsev<sup>3</sup>,  
V. I. Zhilov<sup>1</sup>, O. A. Khazova<sup>1</sup> ✉**

<sup>1</sup>*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS  
31, Leninskii ave., Moscow, 119071, Russia*

<sup>2</sup>*A. N. Nesmeyanov Institute of Elementorganik Compounds of the RAS  
28, Vavilova str., Moscow, 119991, Russia*

<sup>3</sup>*N. L. Duhov Russian Institute of Automatic  
22, Sushevskaya str., Moscow, 127055, Russia*

✉ E-mail: okhazova@mail.ru

Received 26.01.16

Electrocatalysts for methanol oxidation was studied. They were prepared on the base of carbon nanotubes, covered by polyelectrolytes with differently charged functional groups, which was changed by platinum with subsequent reduction. Then ruthenium was spontaneous deposited on metal platinum. The prepared catalysts were more active compared to commercial ETEK Pt-Ru (50:50 at. %) catalysts.

*Key words:* polyelectrolytes, platinum-rutenium, methanol electrooxidation.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-1-24-29

**ВВЕДЕНИЕ**

Уменьшение количества платиновых металлов, используемых в катализаторах, является одной из основных задач на пути коммерциализации топливных элементов. Для этого применяют разные способы, позволяющие получить наиболее тонкие и равномерно распределённые слои металлов-катализаторов. В частности, используют полиэлектролиты

как подслои, позволяющий равномерно распределить наночастицы металлов, например, золота, платины и серебра. Такие системы применяются в микроэлектронике, нелинейной оптике в качестве катализаторов, биосенсоров, антибактериальных агентов [1–10].

В работах [2, 3] метод получения композитного материала-катализатора состоял в добавлении катионной или анионной соли металла в раствор,

содержащий полиэлектролит, углеродный носитель и восстановитель, при интенсивном перемешивании. В данной работе была использована другая методика, в соответствии с которой ионы платины обменивались с функциональными группами полиэлектролитов, предварительно нанесённых методом «слой за слоем» на электрод (LbL) [1] с последующим восстановлением. При этом использовали различные полиэлектролиты: (поли)акриловая кислота (PAA), (поли)этиленмин (PEI), (поли)диаллилдиметиламмоний хлорид (PDDA), (поли)стиролсульфонат (PSS) в виде многослойных покрытий. Увеличение истинной каталитической активности платины, нанесённой на нанотрубки и полимеры, в реакции окисления метанола было подробно изучено в предыдущей работе [11], что позволило использовать различные полимеры и их комбинации.

Рутений, который в виде ионов не обменивался с полиэлектролитами, наносили в ионной форме на восстановленную платину (спонтанное осаждение [12, 13]) с последующим химическим восстановлением. Такая методика комбинированного нанесения слоёв разных полиэлектролитов с внедрёнными в них металлами-катализаторами исследована в настоящей работе с целью получения более высоких токов окисления метанола.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения проводились в стандартной трёхэлектродной ячейке. Вспомогательным электродом служила платинированная платиновая сетка, а электродом сравнения – рутинно-сульфатный электрод. Рабочий электрод представлял собой торец стержня из стеклоуглерода диаметром 3 мм, запрессованного в тефлон. В работе все потенциалы приведены относительно водородного электрода в том же растворе.

На торец электрода из стеклоуглерода, зачищенного, отполированного и обезжиренного в концентрированном растворе щёлочи, наносили суспензию нанотрубок (НТ) в смеси изопропилового спирта (содержащую 1 мг НТ в 1 мл спирта) и 15%-ного раствора нафтона (по массе), и высушивали. В работе использовали одностенные углеродные нанотрубки (ОСУНТ) высокой степени очистки с содержанием основного материала ~95%. Способ получения ОСУНТ, их очистка и свойства подробно описаны в предыдущей работе авторов статьи [14]. Нанесение нанотрубок облегчало последующее нанесение и удержание на электроде слоёв полиэлектролитов за счёт  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок.

Поверх нанотрубок последовательно наносили адсорбционные слои двух полиэлектролитов с функциональными группами разного заряда. Для этого электрод с нанесёнными нанотрубками погружали попеременно в соответствующие растворы на 30 мин с последующей промывкой водой. Концентрация полиэлектролитов во всех случаях составляла 1 мг в 1 мл воды. Все растворы полиэлектролитов содержали 1.5 М NaCl. Эту операцию, как правило, повторяли до 10 раз. Таким образом, получали многослойные покрытия, в которых последний слой состоял из полимеров PSS или PAA, а подслой – из PDDA или PEI. Использование двух полиэлектролитов разного знака заряда функциональных групп предполагает увеличение количества нанесённой на них платины и описано в [6–10].

В случае если последний слой состоял из PDDA или PEI, электрод погружали в раствор, содержащий платину в анионной форме ( $10^{-3}$  М  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.5$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), выдерживали 5 мин, промывали и восстанавливали в растворе 0.1 М  $\text{NaBH}_4$  5 мин. при комнатной температуре. Эта процедура проводилась до 10 раз. После этого электрод переносили в раствор, содержащий рутений в анионной форме ( $10^{-2}$  М  $\text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5 + 0.05$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), где выдерживали 5 мин и промывали водой, с последующим восстановлением в растворе 0.1 М  $\text{NaBH}_4$ . Эта процедура также повторялась до 10 раз. В случае, когда последний слой состоял из полимеров PSS или PAA, обмен ионных функциональных групп полимера проводили из растворов, содержащих платину или рутений в катионной форме (0.12 М  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или соответственно  $10^{-2}$  М  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_3$ ) по описанной выше схеме.

Функциональные группы как анионного, так и катионного типа полимеров не обменивались с анионом и катионом рутения, как показали предварительные опыты. Только на восстановленной платине адсорбировался катион (или анион) рутения с последующим восстановлением и образованием платины-рутения.

Истинную поверхность определяли в области потенциалов 0.4 В – 0.0 В по адсорбции водорода. Предварительная активация проводилась циклированием в области потенциалов 0.0 В – 1.0 В.

Полученные композиты охарактеризованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), количество нанесённой платины и рутения определено атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (AES-IPC) и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристику поверхности катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии РФЭС (XPS) на спектрометре ThetaProbe фирмы Thermo Fisher Scientific (Великобритания) с использованием монохроматического излучения Al K $\alpha$ . Фотоэлектронные спектры регистрировались в режиме постоянного абсолютно разрешения по энергии с шагом 0.1 эВ. Измерения проводили при давлении в камере анализа  $\sim 5 \cdot 10^{-7}$  Па. Анализируемые спектры были аппроксимированы гауссовым профилем или их суммой, а фон, обусловленный вторичными электронами и фотоэлектронами, испытывавшими потери энергии, – прямой линией. Энергетическая шкала спектрометра калибровалась по стандартной методике с использованием следующих значений энергий связи: Cu 2p $_{3/2}$ –932.7 эВ, Ag 3d $_{5/2}$ –368.3 эВ и Au 4f $_{7/2}$ –84.0 эВ. Количественный анализ проводили на основе коэффициентов элементной чувствительности, значения которых входят в программное обеспечение, представленное производителем.

На рис. 1 представлен обзорный спектр исследованного образца с идентификацией обнаруженных пиков. Количественный анализ даёт следующие величины атомных концентраций в процентах: C–61.25 O–16.61 Pt–8.64 F–7.31 S–2.7 P–1.57, Hg–1.49, Ru–0.42.

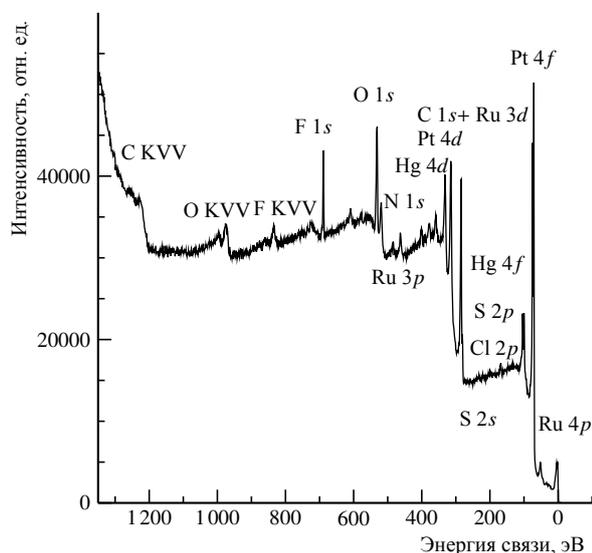


Рис 1. Обзорный спектр катализатора из смеси полимеров PDDA+PSS, верхний слой PSS

На рис. 2 представлен фотоэлектронный спектр Pt 4f и сопоставлен с таким же спектром платиновой фольги. Энергии связи пиков Pt 4f $_{7/2}$  и Pt 4f $_{5/2}$  соответствуют состоянию Pt $^0$ . Надо отметить, что энергия связи пика Pt 4f $_{7/2}$  на 0.05 эВ меньше

энергии связи фольги Pt [15], что, с одной стороны, укладывается в погрешность измерения, однако, с другой стороны, некоторые отличия в спектрах электрода и фольги могут указывать и на взаимодействие платины с рутением. Рутений находится в осадке не только в форме Ru $^0$ , но и в окисленной форме Ru $^{+4}$  и Ru $^{+6}$ . Окисленные формы рутения не оказывают влияния на каталитическую активность электрода в реакции окисления метанола. Для подтверждения этого факта на многослойном электроде, содержащем PDDA+PSS и восстановленную платину, был нанесён рутений из раствора Ru(NH $_3$ ) $_6$ Br $_3$  без последующего восстановления. На таком электроде при активации в области 0–1.0 В наблюдается десорбция катиона рутения с поверхности платины, приводящая к тому, что в растворе 1 М CH $_3$ OH + 0.5 М H $_2$ SO $_4$  активность системы оказалась близкой к платиновому электроду.

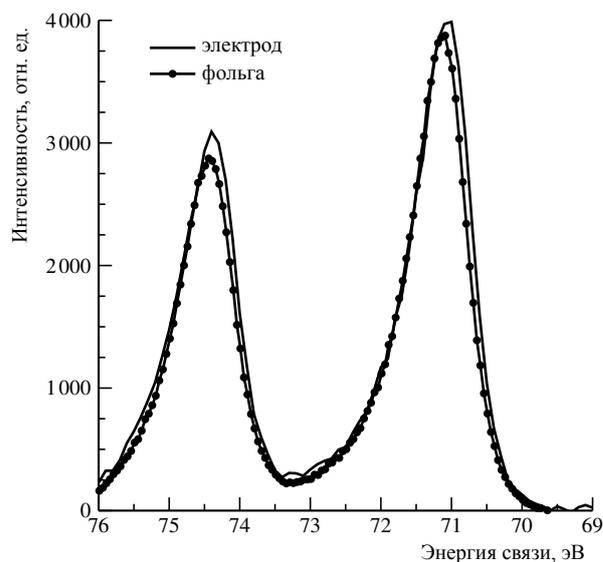


Рис 2. Фотоэлектронный спектр платины, полученной на электроде путём обмена, характеризующейся стандартным электронным состоянием (4f), и спектр платиновой фольги

Надо отметить, что в работе [11] анализ образца Pt-Ru/PDDA/ ОСУНТ/СУ, полученный методом ионного обмена платины и рутения с полиэлектролитом при XPS анализе, показал отсутствие рутения на поверхности электрода. Возможно, это связано с тем, что соли рутения не подвергаются ионному обмену с полиэлектролитами.

На рис. 3 приведены вольтамперограммы, измеренные со скоростью 20 мВ/с, на электродах, покрытых попеременно пятью слоями PDDA и пятью слоями PSS. Кривая 1 характеризует электрод, покрытый ОСУНТ и десятью слоями полиэлектролитов. Кривая 2 характеризует электрод после его покрытия

платиной. Как видно, кривая 2 имеет характерный вид с двумя максимумами в области адсорбции водорода и подъёмом, связанным с адсорбцией кислорода. Кривая 3 показывает изменения, происходящие при осаждении рутения на восстановленную платину. Уменьшение адсорбции водорода связано, по видимому, с присутствием ионов рутения, закрывающим частично поверхность платины. Увеличение токов в ёмкостной области может быть объяснено более ранней по потенциалам адсорбцией кислорода. Площадь поверхности электрода, измеренная по адсорбции водорода, составляет  $2.65 \text{ см}^2$ , что соответствует фактору шероховатости  $\sim 38$ , учитывая геометрическую поверхность электрода ( $0.07 \text{ см}^2$ ). По данным AES-IPC, в образце Ru-Pt/PDDA + PSS/NT количество обмененной платины в случае десяти слоёв составляло 19 мкг, рутения – 0.6 мкг, что соответствовало 94.3 ат. % Pt и 5.7 ат. % Ru. Примерно такие же данные получены методом EDX: 91 ат. % платины и 8.4 ат. % рутения. Размер частиц был вычислен по формуле  $d = 6m/\rho \cdot S$ , где  $\rho$  – плотность платины  $21.4 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , и составил немногим более 20 нм.

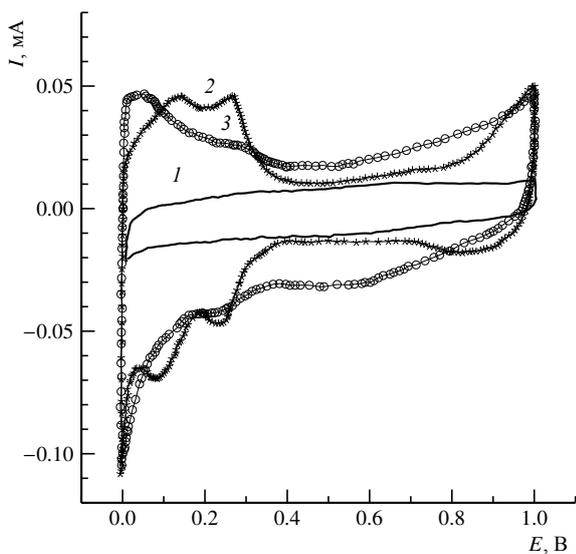


Рис 3. Вольт-амперные кривые, измеренные на полученном катализаторе от 0.0 В до 1.0 В. (скорость  $20 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ): 1 – PDDA + PSS/GC, 2 – Pt/PDDA + PSS/GC, 3 – Ru/Pt/PDDA+PSS/GC

Тафельские стационарные кривые, приведённые на рис. 4, измеренные в растворе  $1 \text{ М CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ , соответствуют электродам, на которых платина и рутений нанесены на разные полиэлектролиты. Во всех случаях измеряемые токи отнесены к величине истинной площади поверхности электродов, определённой по адсорбции водорода. Наиболее высокие токи окисления метанола, как видно из рисунка, наблюдаются на тех образцах, где верхним слоем служит PSS или PAA. Ис-

пользование PDDA и PEI в качестве верхнего слоя приводит к уменьшению токов. Таким образом, активность композитного катализатора зависит от природы полиэлектролита. По мнению авторов работ [2, 3], анионный характер функциональных групп в полиэлектролитах PSS и PAA затрудняет адсорбцию кислорода, оказывающего тормозящее влияние на окисление частиц CO. В соответствии с DFT теорией в случае положительных функциональных групп (PDDA или PAAH – полиаллиламин гидрохлорид) происходит сдвиг  $d$ -центра относительно уровня Ферми, что отрицательно сказывается на протекании реакции [16]. Однако функциональные группы нафiona, как показали предыдущие исследования, оказываются менее активными, чем PSS и даже PDDA. Вероятно, активирующее влияние функциональных групп связано и с их химической природой, что требует более детального изучения.

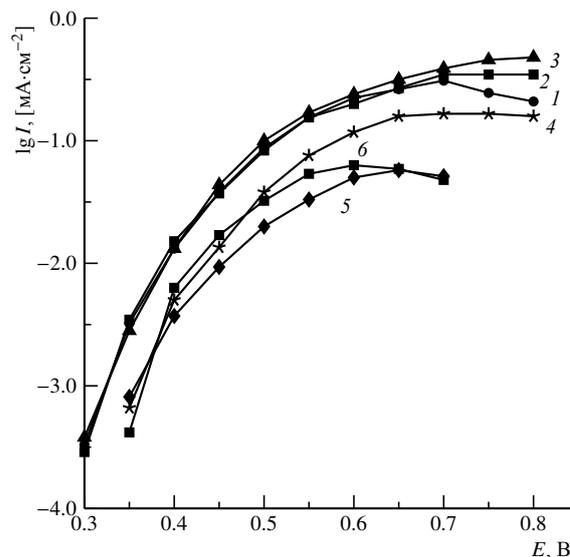


Рис 4. Тафельские кривые на Pt-Ru, осаждённые на разные полиэлектролиты: 1 – смесь PDDA + PSS верхний слой PSS, 2 – смесь PDDA + PAA верхний слой PAA, 3 – смесь PSS + PAA верхний слой PAA, 4 – смесь PEI + PSS верхний слой PSS, 5 – смесь PSS + PDDA верхний слой PDDA, 6 – смесь PEI + PSS верхний слой PEI

На рис 5 приведены тафельские кривые, на которых проведено сравнение наших экспериментальных результатов с кривой, полученной на электроде, на который нанесено  $20 \text{ мг}/\text{см}^2$  коммерческого катализатора ETEK Pt-Ru (50 : 50 ат. %) (кривая 3). Кривая 1 относится к десяти слоям платины и десяти слоям рутения (19.6 мкг), нанесённым на такое же количество слоёв полимеров PDDA и PSS, и превышает токи на кривой, измеренной на катализаторе Pt-Ru ETEK в рабочей области примерно на половину порядка, кривая 2, содержащая по три слоя платины и рутения превосходит по активности

кривую, снятую на коммерческом катализаторе на четверть порядка.

Надо отметить, что рыхлая структура полимеров позволяла использовать полимерный подсло

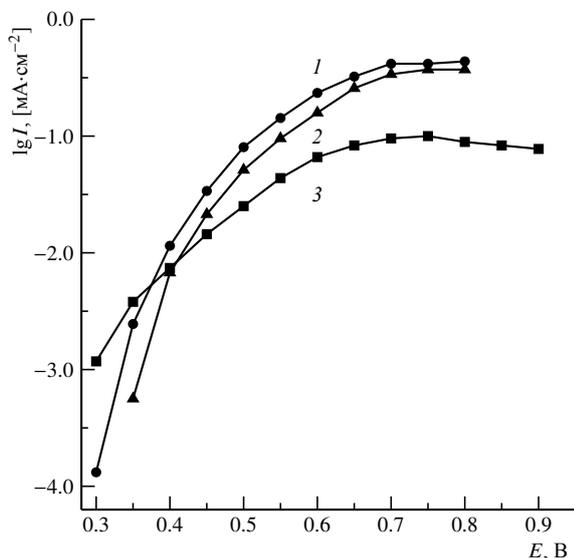


Рис 5. Тафелевские кривые, измеренные на полученных катализаторах и на коммерческом катализаторе ЕТЕК Pt-Ru 30%. Токи отнесены к истинной поверхности электрода: 1 – 10 слоёв Pt+10 слоёв Ru, 2 – 3 слоя Pt + 3 слоя Ru, 3 – Pt-Ru ЕТЕК 30% (50: 50 ат. %)

для увеличения количества восстановленной платины, что увеличивало общие токи окисления метанола, но меньше влияло на активность электрода, имея в виду токи, отнесённые к единице истинной поверхности, по сравнению с электродами, имеющими многослойную подложку из одного полимера.

Однако катализаторы, представляющие собой композиты платины, рутения и многослойные слои разных полиэлектролитов, приготовленные в соответствии с использованной методикой, позволяют получать более высокие токи окисления метанола, чем на коммерческом катализаторе Pt-Ru (50: 50 ат. %) ЕТЕК.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подложка из полиэлектролитов, нанесённая на графитовый электрод, покрытый углеродными нанотрубками, не только увеличивает поверхность нанесённых платиновых металлов, что приводит к увеличению токов окисления метанола, но и способствует возрастанию активности катализаторов в случае PSS и PA, что приводит к более высоким токам, отнесённым к единице поверхности электрода. В целом наблюдается существенный эффект по сравнению с коммерческим катализатором Pt- Ru ЕТЕК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Decher G. Fuzzy nanoassemblies toward layered polymeric multicomposites // *Science*. 1977. Vol. 1232. P. 1232–1237.
2. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte functional carbon nanotubes as a support for noble metal electrocatalysts and their activity for methanol oxidation // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19. P. 1–6. DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.
3. Wang S., Jiang S. P., White T. J., Wang X. Synthesis of Pt and Pd Nanosheets on Multi-Walled Nanotubes as Potential Electrocatalysts of Low Temperature Fuel Cells // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 7652–7658.
4. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. Tuning the Electrocatalytic Activity of Pt Particles on Carbon Nanotubes via Surface Functionalization // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 1646–1649.
5. Li Tian Z. Q., Jiang S. P., Liu Z. Polyelectrolyte-Stabilized Pt Nanoparticles as New Electrocatalyst for low Temperature Fuel Cells // *Electrochem. Comm.* 2007. Vol. 9. P. 1613–1618.
6. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. F. Metallodielectric Photonic Structures Based on Polyelectrolyte Multilayers // *Advanced Materials*. 2002. № 21. P. 1534–1537.
7. Zhang X., Su Z. Polyelectrolyte-Multilayer-Supported Au@Ag Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Activity // *Advanced Materials*. 2012. Vol. 24. P. 4574–4577. DOI: 10.1002/adma.201201712.
8. Chu C., Su Z. Facile Synthesis of AuPt Alloy Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers with Enhanced Catalytic Activity for Reduction of 4-Nitrophenol // *Langmuir*. 2014. DOI: 10.1021/la5042019.
9. Zan X., Su Z. Incorporation of Nanoparticles into Polyelectrolyte Multilayers via Counterion Exchange and in situ Reduction // *Langmuir* 2009, Vol. 25 (20). P. 12355–12360. doi: 10.1021/la9011655m.
10. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wang H., Su Z. Coarsening of Silver Nanoparticles in Polyelectrolyte Multilayers // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 11413–11419. DOI: 10.1021/la401216c.
11. Тусеева Е. К., Жигалина И. Г., Жигалина О. М., Жилов В. И., Хазова О. А. Каталитические слои на основе композитов из полимерных материалов, углеродных нанотрубок и адсорбированных частиц платины // *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14, № 1. С. 26–34.
12. Waszczuk P., Solla-Gullon J., Kim H.-S., Tong Y. Y., Montiel V., Aldaz A., Wieckovsky A. Methanol electrooxidation on platinum/ruthenium nanoparticle catalysts // *J. Catalysis*. 2001. Vol. 203. P. 1–6.
13. Tremilosi-Filmo G., Kim H., Chrzanowski W., Wieckovsky A., Grzybowska B., Kulesza P. Reactivity and Activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes “decorated” by ruthenium adlayers // *J. Electroanal. Chem.* 1999. Vol. 467. P. 143–156.
14. Майорова Н. А., Тусеева Е. К., Сосенкин В. С., Рычагов Ю. Ю., Вольфович Ю. М., Крестинин А. И., Зверева Г. А., Жигалина О. М., Хазова О. А. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на структуру и каталитические свойства электроосаждённых катализаторов // *Электрохимия*. 2009. Т. 45, № 9. С. 1168–1178.
15. Naumkin V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012).
16. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov R. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81, № 13. P. 2819–2822.

REFERENCES

1. Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, vol. 277, no. 8, pp. 1232–1237.
2. Wang S., Jiang S. P., Wang X. Polyelectrolyte functionalized carbon nanotubes as a support for noble metal electrocatalysts and their activity for methanol oxidation. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, pp. 1–6. DOI: 10.1088/0957-4484/19/26/265601.
3. Wang S., Jiang S. P., White T. J., Wang X. Synthesis of Pt and Pd nanosheaths on multi-walled carbon nanotubes as potential electrocatalysts of low temperature fuel cells. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, pp. 7652–7658.
4. Wang S., Yang F., Jiang S.P., Chen S., Wang X. Tuning the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles on carbon nanotubes via surface functionalization. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 1646–1649.
5. Tian Z. Q., Jiang S. P., Liu Z., Li L. Polyelectrolyte-stabilized Pt nanoparticles as new electrocatalysts for low temperature fuel cells. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, pp. 1613–1618.
6. Wang T. C., Cohen R. E., Rubner M. F. Metallodielectric photonic structures based on polyelectrolyte multilayers. *Advanced Materials*, 2002, vol. 14, no. 21, pp. 1534–1537.
7. Zhang X., Su Z. Polyelectrolyte-multilayer-supported Au@Ag core-shell nanoparticles with high catalytic activity. *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, pp. 4574–4577. DOI: 10.1002/adma.201201712.
8. Chu C., Su Z. Facile synthesis of AuPt alloy nanoparticles in polyelectrolyte multilayers with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Langmuir*, 2014, vol. 30(50), pp. 15345–15350. DOI: 10.1021/la5042019.
9. Zan X., Su Z. Incorporation of nanoparticles into polyelectrolyte multilayers via counterion exchange and in situ reduction. *Langmuir*, 2009, vol. 25 (20), pp. 12355–12360. DOI: 10.1021/la901655m.
10. Wei J., Wang L., Zhang X., Ma X., Wang H., Su Z. Coarsening of silver nanoparticles in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 11413–11419. DOI: 10.1021/la401216c.
11. Tusseeva E. K., Zhigalina V. G., Zigalina O. M., Zhilov V. I., Khazova O. A. Kataliticheskie sloi na osnove kompozitov iz polimernykh materialov, uglerodnykh nanotrubok i adsorbiruyemykh chastitz platiny [Catalytic layers on the base of composites from polymer materials, carbon nanotubes and adsorbed platinum particles]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical Energetics]*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 26–34. (in Russian).
12. Waszczuk P., Solla-Gullon J., Kim H.-S., Tong Y. Y., Montiel V., Aldaz A., Wieckowski A. Methanol electrooxidation on platinum/ruthenium nanoparticle catalysts. *Journal of Catalysis*, 2001, vol. 203, pp. 1–6.
13. Tremiliosi-Filho G., Kim H., Chrzanoski W., Wieckowski A., Grzybowska B., Kulesza P. Reactivity and activation parameters in methanol oxidation on platinum single crystal electrodes «decorated» by ruthenium adlayers. *Journal of Electroanal. Chem.*, 1999, vol. 467, pp. 143–156.
14. Mayorova N. A., Tusseeva E. K., Sosenkin V. E., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. I., Zvereva G. A., Zhigalina O. M., Khazova O. A. The influence of functionalization of carbon nanotubes on structure and catalytic properties of electrodeposited catalysts. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, no. 9, pp. 1089–1097.
15. Naumkin V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. *NIST X-ray photoelectron spectroscopy database. Version 4.1* (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012).
16. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. Effect of strain on the reactivity of metal surfaces. *Physical Review Letters*, 1998, vol. 81, no. 13, pp. 2819–2822.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Хазова Ольга Алексеевна** – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: okhazova@mail.ru
- Михайлова Алла Александровна** – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: mikhailova@mail.ru mikhailova49@mail.ru
- Тусеева Елена Константиновна** – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва. Служебный тел.: (495) 955-45-93, e-mail: elenatusseeva@mail.ru
- Наумкин Александр Васильевич** – ст. научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва. Служебный тел.: (499) 135-92-17
- Переяславцев Александр Юрьевич** – научный сотрудник, Федеральное государственное унитарное предприятие Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики России, Москва. Служебный тел.: (499) 978-78-03.
- Жилов Валерий Иванович** – канд. хим. наук, заведующий сектором, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, служебный тел.: (495) 952-25-66, e-mail: zhilov@igic.ras.ru