

УДК 541.138

КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА ЯДРО – ОБОЛОЧКА Pt-Ru/Ni, Pt-Ru/Pb И Pt-Ru/Cu НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А. А. Михайлова, В. И. Жилов, А. Д. Алиев, О. А. Хазова ✉

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31*

✉ E-mail: okhazova@mail.ru

Поступила в редакцию 02.04.14 г.

Исследованы катализаторы типа ядро – оболочка, полученные гальваническим вытеснением неблагородных металлов Pb, Ni или Cu платиновыми металлами Pt-Ru. Изучен поверхностный состав катализаторов методом рентгеновской дисперсионной спектроскопии. Количество платины в составе каталитического слоя определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Каталитическая активность полученных катализаторов изучена на примере окисления метанола. Стационарные токи окисления метанола, отнесённые к электрохимически активной поверхности, определённой по адсорбции водорода, сравнивались с токами окисления метанола на электроосаждённых Pt-Ru. Для всех изученных каталитических систем наблюдался каталитический эффект, что, скорее всего, связано с реализацией структуры ядро–оболочка.

Ключевые слова: катализаторы типа ядро – оболочка, свинец, никель, медь, платина-рутения, метанол, электрокатализ.

CARBON NANOTUBES SUPPORTED CORE-SHELL CATALYSTS Pt-Ru/Ni, Pt-Ru/Pb AND Pt-Ru/Ni FOR METHANOL OXIDATION REACTION IN FUEL CELL

A. A. Mikhaylova, V. I. Zilov, A. D. Aliev, O. A. Khazova ✉

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science,
31, Leninskii ave., 119071, Moscow, Russia*

✉ E-mail: okhazova@mail.ru

Received 02.04.14

The core-shell type catalysts were obtained by spontaneous surface substitution of electrodeposited Pb, Ni and Cu by platinum metals Pt-Ru. The surface layer of obtained catalysts was tested by EDAX; the amount of platinum was determined by ICP-AES. The catalytic activity of obtained catalysts was examined in methanol oxidation reaction. The stationary state currents were referred to EAS, determined from hydrogen adsorption. For all investigated systems the catalytic effect was registered thus confirming the activity of core-shell catalyst.

Key words: core-shell type catalysts, lead, nickel, copper, platinum-ruthenium, methanol, electrocatalysis.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы катализаторы ядро – оболочка (core-shell) широко исследуются во всём мире благодаря потребности в резком сокращении количества платины в активном слое, обладающем высокой специфической и удельной активностью. В настоящее время расширяется число металлов ядра (как правило, неблагородных) и намечаются пути перехода в область практического использования. Наиболее распространённым методом замещения менее дефицитного ядра оболочкой из платиновых металлов остаётся метод гальванического вытеснения металлов с менее положительным окислительно-восстановительным потенциалом, чем платиновый металл. Пионером в этой области является Аджич с соавторами [1–5], который провёл наиболее интересные исследования в области ультратонких слоёв

платины, приближающихся к монослойным, и показал их высокую каталитическую активность. Как отмечено в некоторых работах, величина удельного каталитического эффекта или активности, отнесённой к одному водородному атому, резко возрастает с уменьшением толщины оболочки и приближении её к монослою [3, 5, 6]. Причины зависимости каталитической активности от толщины слоя оболочки по-прежнему остаются не до конца выясненными. Зависимость активности оболочки от ядра чаще всего объясняется возникновением так называемых «strain-effects», связанных со смещением середины *d*-полосы электронов оболочки, приводящем к изменению энергии адсорбции кислородных групп, участвующих в реакции. Расчёты проводятся на основе теории функционала плотности (DFT), разработанной Норсковым с соавторами [7–12].

Большая группа работ принадлежит Коккинидису с соавторами, которые изучили влияние различных неблагородных металлов в качестве ядра после их замещения платиной на скорость каталитических реакций окисления метанола и других органических веществ и на реакцию восстановления кислорода [13–16]. Во всех работах Коккинидиса отмечается каталитический эффект при использовании в качестве ядра таких металлов, как Ni, Co, Cu, Pb, выражаемый в увеличении токов в максимуме вольтамперных кривых окисления метанола при отнесении тока к электрохимически активной поверхности, измеренной по адсорбции водорода. В работах Подловченко с соавторами [17–19] подробно изучено гальваническое замещение электроосаждённой меди платиной из растворов платины различной валентности и концентрации и изменение бестоковых потенциалов в процессе замещения. Выполнен анализ состава, структуры и электрокаталитических свойств полученных образцов. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) подтверждено образование структуры ядро – оболочка Cu/Pt. При достаточно плотном слое платины не обнаружен каталитический эффект ядра из меди на стационарные кривые окисления метанола на платине [17].

Целью настоящей работы было изучить влияние массы ядра из Pb, Ni, Cu на каталитическую активность оболочки из Pt-Ru в реакции метанола и выявить соотношение благородных металлов Pt и Ru в оболочке при их замещении из раствора эквимольной концентрации.

В целях приближения к более реальным условиям топливных элементов был использован в качестве подложки дисперсный углеродный материал – углеродные одностенные нанотрубки с добавлением нафтона (ОСУНТ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для электрохимических измерений использовалась стандартная электрохимическая ячейка. В качестве рабочего электрода использовали стержень из стеклоуглерода (СУ) толщиной 3 мм (рабочая поверхность 0.07 мм²), в тefлоновой рубашке, большую платиновую сетку в качестве противоиэлектрода и ртутно-сульфатный электрод в качестве электрода сравнения¹. На рабочий диск, предварительно отшлифованный и отмытый в горячей щёлочи, наносили 90–100 мкг/см² ОСУНТ. (Подготовка нанотрубок высокой степени чистоты и их функционализация подробно описаны в нашей статье [20]). После диспергирования в ультразвуке суспензию нанотрубок

в изопропиловом спирте с добавлением 15 мас. % нафтона наносили на СУ диск и высушивали. Для приготовления электродов ядро – оболочка использовали, как в работе [16], три ячейки. В первой ячейке проводили подготовку электродов для осаждения путём циклирования в 0,5М H₂SO₄ в диапазоне 0–1.0 В в течение 15–20 мин для получения стационарной вольт-амперной кривой, характерной для нанесённых нанотрубок, затем заменяли раствор и осаждали медь, свинец или никель. Условия осаждения и составы электролитов приведены в табл. 1.

Затем растворы сливали, электрод промывали и погружали в следующую ячейку, в которую при разомкнутой цепи вводили раствор солей платины и рутения 0.1М H₂PtCl₆ + K₂Ru(NO)Cl₅ в кислоте (состав кислот и соотношение компонентов платины и рутения приведены в табл. 1). При этом протекали реакции замещения неблагородных металлов Ni, Pb и Cu на Pt и Ru:



где Me – Ni, Pb или Cu.

В случае меди использовали одну ячейку: смена растворов осуществлялась в атмосфере аргона и растворы также были предварительно продуты аргоном, что связано с быстрым окислением меди при контакте с кислородом воздуха. Электрод выдерживали в растворе платины-рутения, при этом потенциал рабочего электрода смещался в положительную сторону. После окончания обмена потенциал рабочего электрода устанавливался вблизи 0.9 В и раствор, содержащий платиновые соли, сливали, промывали ячейку, затем накладывали 10–15 импульсов от 0 до 1.0 В в 0.5М H₂SO₄, 0.025М H₃BO₃ или 1.0М HClO₄ для растворения необменявшегося неблагородного металла, аналогично [13–16]. Нашей целью было наиболее полное удаление незамещённых Cu, Ni и Pb, поэтому необходимое число импульсов подбиралось заранее в отсутствие платины, в зависимости от количества осаждённого металла. После нескольких промывок электрод переносили в третью ячейку в случае Ni и Pb, а в случае Cu заменяли раствор на продутый аргоном раствор 0.5М H₂SO₄ и определяли истинную поверхность полученного платино-рутениевого электрода по среднему количеству электричества, затраченному на адсорбцию-десорбцию водорода области потенциалов 0–0.4 В, вычитая заряд, связанный с ёмкостью и псевдоёмкостью нанотрубок. Полученные каталитические комплексы в дальнейшем обозначаются как Pt-Ru/Pb/ОСУНТ/СУ, Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ и Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ, что

¹В статье все потенциалы приведены относительно водородного электрода в том же растворе (ОВЭ).

Таблица 1

Условия осаждения и обмена Pb, Ni, и Cu на Pt-Ru

Металл ядра	Потенциал осаждения, В	Состав раствора для осаждения	Количество осажденного металла, мг/см ²	Раствор для обмена	Поверхность обмененных Pt-Ru, см ²
Ni	-0.6	0.01M Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ 4H ₂ O + 0.23M NiCl ₂ + 0.025M H ₃ BO ₃	0.07	0.1M H ₂ PtCl ₆ + K ₂ Ru(NO)Cl ₅ + 0.5M H ₂ SO ₄ Pt:Ru 50:50 ат %	1.57
			0.18		2.67
			0.19		1.55
			0.3		2.55
			0.95		2.55
			2.0		17.04
			3.0		11.84
Pb	-0.3	0.01M Pb(CH ₃ COO) ₂ + 0.1M HClO ₄	0.18	0.1M H ₂ PtCl ₆ + K ₂ Ru(NO)Cl ₅ + 0.1M HClO ₄ Pt:Ru 50:50 ат %	0.43
			0.45		0.72
			1		0.52
			2.5		0.98
			3.5		1.22
Cu	0.2	0,1M CuSO ₄ + 0,5M H ₂ SO ₄	0.18	0.1M H ₂ PtCl ₆ + K ₂ Ru(NO)Cl ₅ + 0,5M H ₂ SO ₄ Pt:Ru 50:50 ат %	5.6
			0.4		6.0
			0.85		9.8
			1.33		8.7
			2.		7.1
			3.4		9.0
Cu	0.2	0,1M CuSO ₄ + 0,5M H ₂ SO ₄	0.05	0.1M H ₂ PtCl ₆ + K ₂ Ru(NO)Cl ₅ + 0,5M H ₂ SO ₄ Pt:Ru 10:90 ат %	2.0
			0.2		3.9
			0.37		6.9
			0.43		6.9
			0.7		12.5
			0.87		7.7
			1.33		13.4
			1.87		9.4
			3.5		5.0

означает способ их получения, аналогичный получению катализаторов ядро–оболочка, когда активный металл наносится на подложку благородного металла методом гальванического вытеснения.

Для определения количества платины в оболочке после обмена проводили атомно-адсорбционный анализ. Использовался метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES). Для этого поверхностный слой электрода, включающий нанотрубки, удаляли с электрода, растворяли в царской водке и определяли количество платины, обменявшейся с металлом ядра. Рутений плохо растворим в царской водке, о его количестве можно судить по соотношению платины и рутения из данных рентгеновской дисперсионной спектроскопии (EDAX).

На полученных каталитических системах изучали окисление 1M метанола в 0.5M H₂SO₄ в стационарных условиях. Для этого сначала проводилась активация в фоновом растворе в диапазоне потенциалов 0.0–1.0 В (более положительные потенциалы не применяли во избежание растворения рутения) в течение 15 мин, затем выдерживали электрод при потенциалах 1.0 В и 0.0 В по 20 с каждый, устанавливали исследуемый потенциал и через 300 с измеряли ток. Измеренные токи относили к единице площади поверхности платиновых металлов. Сравнение активности полученных каталитических систем проводили с активностью электрооса-

ждённых на ОСУНТ платиной и рутением в количестве 100–200 мкг/см² при потенциале 0.2 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлено удаление с поверхности путём циклирования в растворе 0.025M H₃BO₃ никеля, электроосаждённого на ОСУНТ и не подвергнутого обмену с платиновыми металлами. Как видно из рисунка, уже кривая 5 демонстрирует кривую, близкую к фоновой кривой. Для удаления свинца требуется более длительное окисление, до 15 окислительных импульсов.

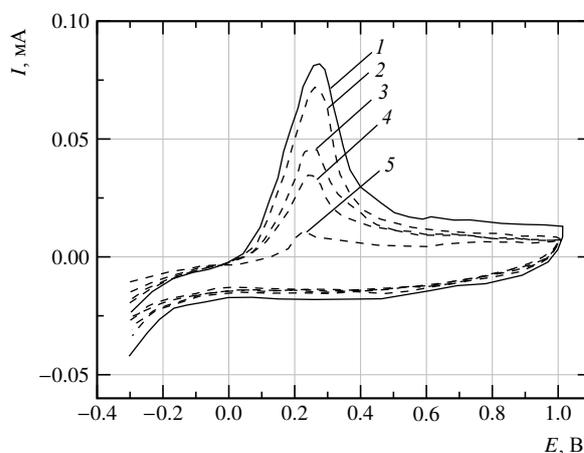


Рис. 1. Циклические вольт-амперные кривые растворения никеля в 0.025M H₃BO₃: 1–5 – последовательность наложения импульсов (50мВ/с).

На рис. 2 представлено смещение бестокового потенциала электрода, покрытого осаждённой медью в растворе $0.1\text{M H}_2\text{PtCl}_6 + \text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5 + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, Pt:Ru (50:50 ат. %). При постоянном составе раствора для обмена скорость достижения потенциала, близкого к 0.9 В, характерного для платины, зависит от количества осаждённой меди. При количестве Cu 0.18 мг/см^2 потенциал, близкий к 0.9 В, достигается через 3 мин, при больших количествах меди, как видно из рисунка, время значительно удлиняется и при количестве 3.4 мг/см^2 стационарный потенциал 0.9 В достигается только через 30 мин.

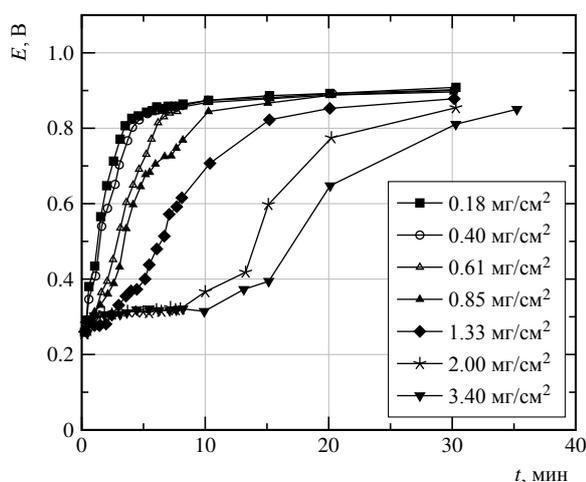


Рис. 2. Изменение бестокового потенциала меди, электроосаждённой в разных количествах на нанотрубки в растворе $0.1\text{M H}_2\text{PtCl}_6 + \text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5 + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$, Pt:Ru (50:50 ат. %)

На рис. 3 представлены вольт-амперные кривые, полученные на исходном электроде ОСУНТ/СУ (кривая 1), и вольт-амперная кривая после электроосаждения Ni, обмена его на платиновые металлы и растворения необменявшихся частиц Ni. На кривой хорошо видны область адсорбции–десорбции водорода на платине–рутении, двойнослонная область и область адсорбции и десорбции кислорода. Электрохимически доступная площадь поверхности определялась из водородной части как среднее арифметическое заряда адсорбции–десорбции водорода за вычетом заряда, связанного с ёмкостью нанотрубок. Сопоставление полученной площади поверхности с площадью, полученной методом окисления ад-

сорбированного монослоя меди, показывает расхождение не более 15%, что свидетельствует о том, что заряд, связанный с ёмкостью нанотрубок, не вносит существенной ошибки в измерения.

На рис. 4 представлены EDAX спектры трёх электродов – Pt-Ru/Pb/ОСУНТ/СУ, Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ и Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ. Исследования проводили методом электронной микроскопии и зондового рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе JSM U-3 фирмы Jeol. Атомное содержание металлов в поверхностном слое, полученное методом EDAX, представлено в табл. 2. Прежде всего, следует сказать, что состав элементов различается в различных точках образцов. Представленные в таблице величины являются средними из 5–6 точек, которые отличаются на 5–15%. Как видно из таблицы, соотношения Pt и Ru отличаются для разных систем и не отвечают эквимолярному содержанию этих металлов в исходном растворе. Количества необменявшихся благородных металлов колеблются в пределах 5–13%. Наибольшие различия наблюдаются для меди. При обмене из раствора, содержащего платину и рутений в соотношении 50:50%, в образцах вообще не находили рутения. При соотношении Pt:Ru = 10:90 ат. % рутений обнаруживается в количестве 10–20 %.

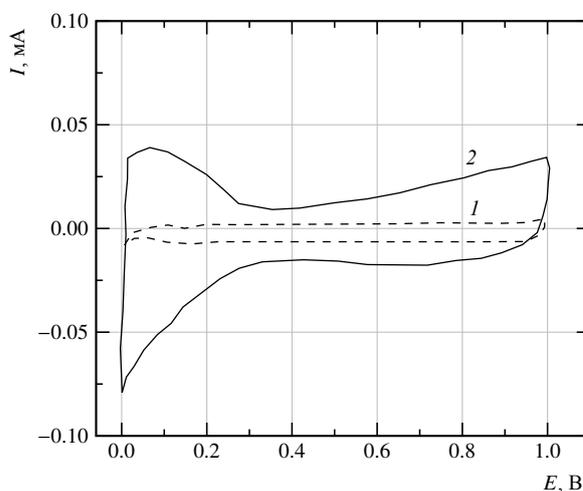


Рис. 3. Вольт-амперные кривые, снятые со скоростью 50 мВ/с на ОСУНТ/СУ (1) и на Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ (2) в $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$

Таблица 2

Содержание металлов в атомных % в исследуемых системах

Pt-Ru/Pb/ОСУНТ/СУ			Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ			Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ*		
Pt	Ru	Pb	Pt	Ru	Ni	Pt	Ru	Cu
50.61	39.38	10.01	54.11	41.38	4.51	71.91	15.05	13.04

*Содержание в растворе для обмена Pt : Ru равно 10:90 атомных %.

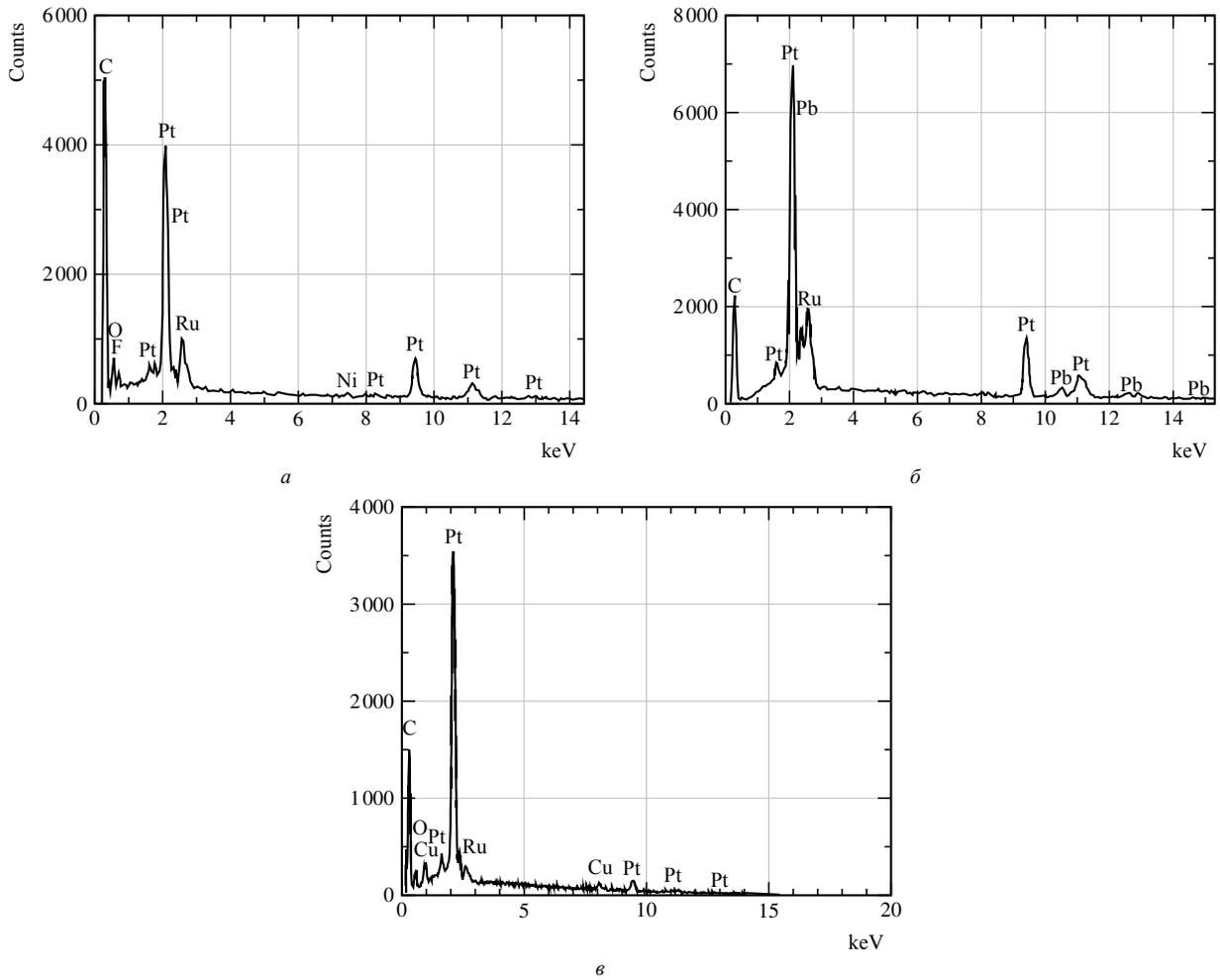


Рис. 4. Спектры EDAX для Pt-Ru/Ni/OCUHT (а), Pt-Ru/Pb/OCUHT (б) и Pt-Ru/Cu/OCUHT (в)

Количество платины на электроде, полученное в результате обмена, определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) при обработке нанесённого слоя, включая металлы и нанотрубки, в царской водке. При максимальном количестве осаждённого благородного металла $\sim 3 \text{ мг/см}^2$ количество платины составляло в случае обмена Pb 38 мкг/см^2 , Ni – 50 мкг/см^2 и значительно больше в случае Cu – 380 мкг/см^2 .

На следующих рисунках представлены тафельские зависимости окисления $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на разных катализаторах. На рис. 5 представлены стационарные кривые окисления метанола на Pt-Ru/Pb/OCUHT/CU электроде при различных количествах осаждённого свинца. На рисунке кривая, обозначенная Pb = 0, относится к Pt-Ru, электроосаждённым из раствора $0,1 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 + \text{K}_2\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5 + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, Pt:Ru (50:50 ат. %) при потенциале 0.2 В в количестве 180 мг/см^2 .

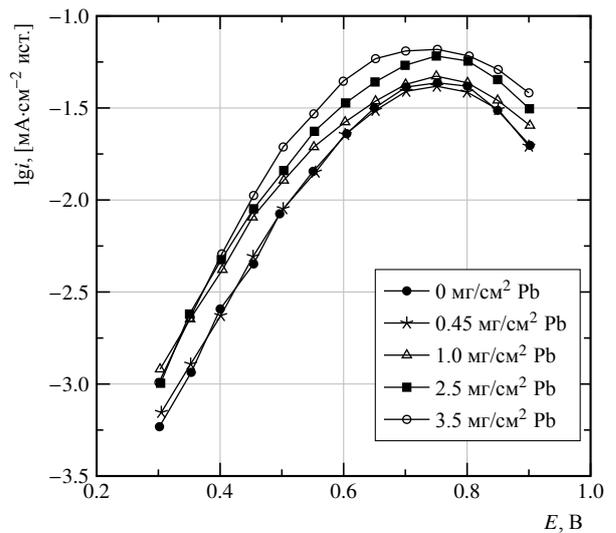


Рис. 5. Тафельские зависимости окисления $1 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на Pt-Ru/Pb/OCUHT/CU электроде при различном количестве осаждённого Pb

При осаждении малых количеств свинца (0.45 мг/см^2) с последующим обменом на платиновые металлы не наблюдается возрастания токов окисления метанола. Каталитический эффект проявляется только начиная с 1 мг/см^2 и возрастает при увеличении содержания Pb до $3.5\text{--}4 \text{ мг/см}^2$. Максимальный каталитический эффект в кинетической области потенциалов при $E = 0.5 \text{ В}$ составляет всего двукратное увеличение токов. Следует ещё раз напомнить, что речь идёт об истинном каталитическом эффекте, не связанном с увеличением электрохимически активной площади поверхности, которая возрастает, как следует из табл. 2, ~ 3 раза.

На рис. 6 представлены аналогичные кривые для Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ. В этом случае максимальный каталитический эффект больше – $5.5\text{--}6$ раз. Но основные закономерности остаются такими же: эффект проявляется с увеличением количества Ni от 0.2 до 3 мг/см^2 . увеличение количества никеля сопровождается увеличением электрохимически активной поверхности платины-рутения, которая возрастает от 1.5 до 12 см^2 , а затем перестаёт увеличиваться, как и сам каталитический эффект. Можно предположить, что при увеличении количества осаждённого никеля постепенно заполняются участки непокрытых металлом нанотрубок и возрастает поверхность обмена. При достижении некоторого предела поверхность перестаёт возрастать, как и каталитический эффект, который, возможно, тормозится участками поверхности углеродных нанотрубок, непокрытых никелем.

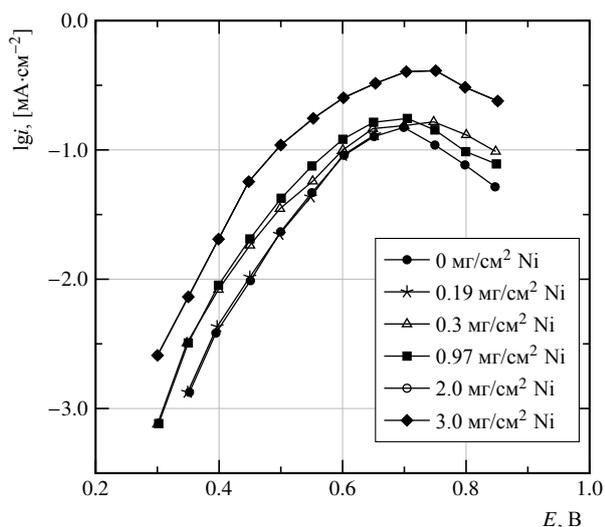


Рис. 6. Тафелевские зависимости окисления $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ на Pt-Ru/Ni/ОСУНТ/СУ электроде при различном количестве осаждённого Ni

Несколько больший каталитический эффект наблюдается в случае Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ (рис. 7) –

увеличение тока в 7 раз при потенциале $0.4\text{--}0.55 \text{ В}$, однако зависимость каталитического эффекта от количества осаждённой меди отличается от других исследованных металлов. В случае меди возрастание тока наблюдается уже при самых малых количествах меди (0.2 мг/см^2) и почти не меняется при дальнейшем её увеличении, сопровождаемом также увеличением поверхности Pt-Ru. Следует напомнить, что методически получение комплекса Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ отличалось тем, что все операции осаждения, обмена, удаления не вытесненной платиновыми металлами меди и окисление метанола проводились в отсутствие кислорода в атмосфере аргона. Возможно, что отсутствие окисленных участков нанесённой меди и кислородсодержащих частиц на поверхности нанотрубок является причиной наблюдающихся различий. Следует также отметить, что на меди в отличие от других металлов при обмене из раствора, содержащего Pt и Ru в соотношении $50:50 \text{ ат.}\%$, Ru отсутствовал в осадке. Полученный комплекс содержал платину и медь и не проявлял каталитической активности, как и в работе [17]. Только изменение состава раствора для обмена в сторону резкого увеличения содержания рутения позволило получить комплекс с содержанием Ru в среднем $15 \text{ ат.}\%$, проявляющий каталитическую активность при окислении метанола. На рис. 8 приведена кривая окисления метанола на платине, полученной гальваническим вытеснением меди из раствора $0.1\text{M H}_2\text{PtCl}_6$, в отсутствие рутения (кривая 1). Как видно из рисунка, этот комплекс не проявляет каталитической активности, уступая даже электроосаждённым на нанотрубки Pt-Ru.

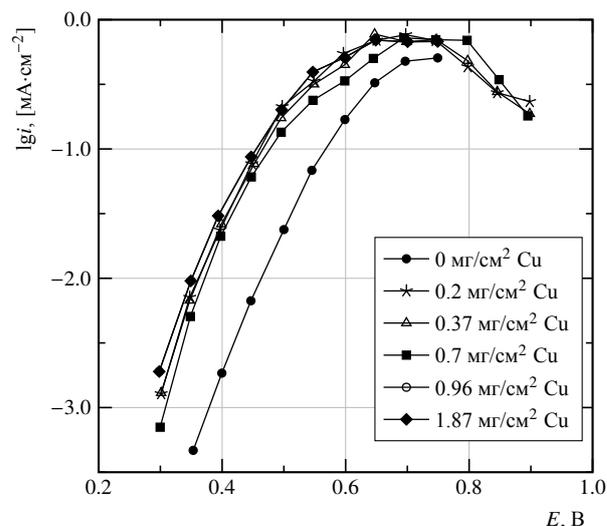


Рис. 7. Тафелевские зависимости окисления $1\text{M CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ на Pt-Ru/Cu/ОСУНТ/СУ электроде при различном количестве осаждённой Cu

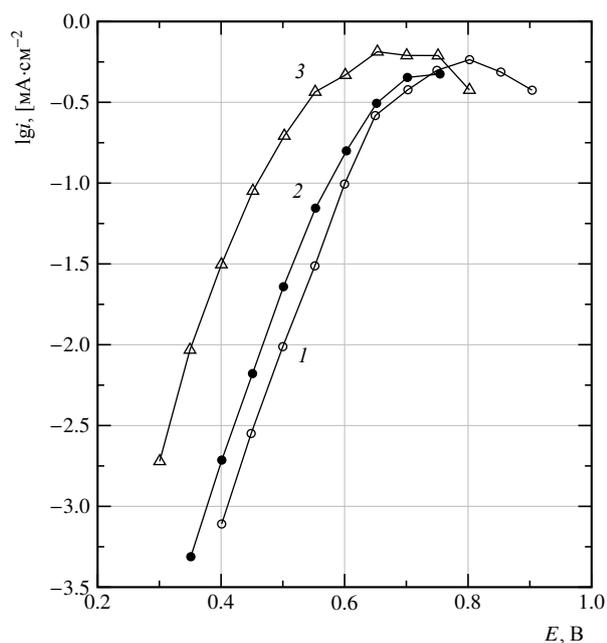


Рис. 8. Тафельские зависимости окисления 1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ на Pt/Cu/OCUHT/CU (1), на электроосаждённых Pt-Ru/OCUHT/CU (2), на Pt-Ru/Cu/OCUHT/CU (3) электродах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог полученным результатам, следует отметить, что трудно сравнивать каталитическую активность изученных комплексов PtRu/Pb/OCUHT/CU, Pt-Ru/Ni/OCUHT/CU и Pt-Ru/Cu/OCUHT/CU ввиду того, что они отличаются по содержанию платины и рутения и по соотношению этих металлов в катализаторе. Однако следует отметить, что для всех изученных систем наблюдался истинный, т. е. отнесённый к электрохимически активной площади поверхности электрода, каталитический эффект при окислении метанола. Это, скорее всего, подтверждает влияние металла подложки на электронные свойства металлов оболочки, т. е. Pt-Ru, расположенных поверх благородного металла. Наблюдающийся каталитический эффект позволяет надеяться, что подобные комплексы, содержащие в качестве подложки благородные металлы и тонкую оболочку из платиновых металлов, найдут практическое применение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00123).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brankovic S. R., Wang J. X., Adzic R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces // *Surface Science*. 2001. Vol. 474. P. L173-L179.
2. Sasaki K., Mo Y., Wang J. X., Balasubramanian M., Uribe F., McBreen J., Adzic R. R. Pt submonolayers on metal nanoparticles—novel electrocatalysts for H₂ oxidation and O₂ reduction // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3841-3849.
3. Zang J., Mo Y., Vukmirovic M. B., Klie R., Sasaki K., Adzic R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 10955-10964.
4. Vukmirovic M. B., Zhang J., Sasaki K., Nilekar A. U., Uribe F., Mavrikakis M., Adzic R. R. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 2257-2263.
5. Sasaki K., Wang J. X., Naohara H., Marinkovic N., More K., Inada H., Adzic R. R. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 55. P. 2645-2652.
6. Mayorova N. A., Zigalina O. M., Zigalina V. M., Khazova O. A. // Pt/Pd/C catalysts with ultra low platinum content for oxygen reduction reaction. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2014, Vol. 40, № 3. P. 223-230.
7. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces // *Physical Review Letters*. 1998. Vol. 81. P. 2819-2822.
8. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H. L., Norskov J. K. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals // *J. Mol. Catal. A: Chem*. 1997. Vol. 115. P. 421-429.
9. Kitchin J. R., Norskov J. K., Barteau M. A., Chen J. G. // *J. Chem. Phys.* 2004. Vol. 120, № 21. P. 10240-10246.
10. Norskov J. K., Rossmeisi J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jonsson H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode // *J. Phys. Chem. B*. 2004. Vol. 108. P. 17886-17892.
11. Hammer B., Norskov J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts // *Adv. Catal.* 2000. Vol. 45. P. 71-129.
12. Christoffersen E., Liu P., Ruban A., Skiver H. L., Norskov J. K. Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study // *J. Catal.* 2001. Vol. 199. P. 123-131.
13. Van Brussel M., Kokkinidis G., Vandendael I., Buess-Herman C. High performance gold-supported platinum electrocatalyst for oxygen reduction // *Electrochem. Commun.* 2002. Vol. 4. P. 808-813.
14. Van Brussel M., Kokkinidis G., Hubin A., Buess-Herman C. Oxygen reduction at platinum modified gold electrodes // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 3909-3919.
15. Tegou A., Papadimitriou S., Arnyanov S., Valova E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Oxygen reduction on platinum- and gold-coated iron, cobalt, nickel and lead deposits on glassy carbon substrates // *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 623. P. 187-196.
16. Papadimitriou S., Tegou A., Pavlidou E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Methanol oxidation at platinized lead coatings prepared by a two-step electrodeposition—electroless deposition process on glassy carbon and platinum substrates // *Electrochim. Acta*. 2007. Vol. 52. P. 6254-6260.
17. Podlovchenko B. I., Gladysheva T. D., Filatov A. Yu., Yashina L. V. The use of galvanic displacement in synthesizing Pt(Cu) catalysts with the core-shell structure // *Russian J. of Electrochemistry*. 2010. Vol. 46, № 10. P. 11189-1197.
18. Podlovchenko B. I., Zhutaev U. E., Maksimov Yu. M. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl₄⁻ solutions // *J. Electroanal. Chem.* 2011. Vol. 651. P. 30-37.
19. Podlovchenko B. I., Gladysheva T. D., Filatov A. Yu., Yashina L. V. Peculiarities of the Pt(Cu)/C catalyst formation by galvanic displacement of copper in H₂PtCl₄ solutions. // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012. Vol. 48, № 2. P. 173-180.

20. Mayorova N. A., Tusseeva E. K., Sosenkin V. E., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Zvereva G. I., Zigalina O. M., Khazova O. A. Effect of the functionalizing of

carbon nanotubes on the electrodeposited catalysts' structure and catalytic properties. // Russian J. of Electrochemistry. 2009. Vol. 45, P. 1089–1097.

REFERENCES

1. Brankovic S. R., Wang J. X., Adzic R. R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces. *Surface Science*. 2001, vol. 474, pp. L173-L179.

2. Sasaki K., Mo Y., Wang J. X., Balasubramanian M., Uribe F., McBreen J., Adzic R. R. Pt submonolayers on metal nanoparticles—novel electrocatalysts for H₂ oxidation and O₂ reduction. *Electrochimica Acta*. 2003, vol. 48, pp. 3841–3849.

3. Zang J., Mo Y., Vukmirovic M. B., Klie R., Sasaki K., Adzic R. R. Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*. 2004, vol. 108, pp. 10955–10964.

4. Vukmirovic M. B., Zhang J., Sasaki K., Nilekar A. U., Uribe F., Mavrikakis M., Adzic R. R. Platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 2007, vol. 52, pp. 2257–2263.

5. Sasaki K., Wang J. X., Naohara H., Marinkovic N., More K., Inada H., Adzic R. R. Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores. *Electrochim. Acta*. 2010, vol. 55, pp. 2645–2652.

6. Mayorova N. A., Zigalina O. M., Zigalina V. M., Khazova O. A. Pt/Pd/C catalysts with ultra low platinum content for oxygen reduction reaction. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 223–230.

7. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces. *Physical Review Letters*. 1998, vol. 81, pp. 2819–2822.

8. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H. L., Norskov J. K. Surface electronic structure and reactivity of transition and noble metals. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, vol. 115, pp. 421–429.

9. Kitchin J. R., Norskov J. K., Barteau M. A., Chen J. G. *J. Chem. Phys.* 2004, vol. 120 (21), pp. 10240–10246.

10. Norskov J. K., Rossmeisi J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J. R., Bligaard T., Jonsen H. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *J. Phys. Chem. B*. 2004, vol. 108, pp. 17886–17892.

11. Hammer B., Norskov J. K. Theoretical surface science and catalysis—calculations and concepts. *Adv. Catal.* 2000, vol. 45, pp. 71–129.

12. Christoffersen E., Liu P., Ruban A., Skiver H. L., Norskov J. K. Anode Materials for Low-Temperature Fuel Cells: A Density Functional Theory Study. *J. Catal.* 2001, vol. 199, pp. 123–131.

13. Van Brussel M., Kokkinidis G., Vandendael I., Buess-Herman C. High performance gold-supported platinum electrocatalyst for oxygen reduction. *Electrochem. Commun.* 2002, vol. 4, pp. 808–813.

14. Van Brussel M., Kokkinidis G., Hubin A., Buess-Herman C. Oxygen reduction at platinum modified gold electrodes. *Electrochim. Acta*. 2003, vol. 48, pp. 3909–3919.

15. Tegou A., Papadimitriou S., Armanyan S., Valova E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Oxygen reduction at platinum- and gold-coated iron, cobalt, nickel and lead deposits on glassy carbon substrates. *J. Electroanal. Chem.* 2008, vol. 623, pp. 187–196.

16. Papadimitriou S., Tegou A., Pavlidou E., Kokkinidis G., Sotiropoulos S. Methanol oxidation at platinumized lead coatings prepared by a two-step electrodeposition–electroless deposition process on glassy carbon and platinum substrates. *Electrochim. Acta*. 2007, vol. 52, pp. 6254–6260.

17. Podlovchenko B. I., Gladysheva T. D., Filatov A. Yu., Yashina L. V. The use of galvanic displacement in synthesizing Pt(Cu) catalysts with the core-shell structure. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2010, vol. 46, no. 10, pp. 11189–1197.

18. Podlovchenko B. I., Zhutaev U. E., Maksimov Yu. M. Galvanic displacement of copper adatoms on platinum in PtCl₄²⁻ solutions. *J. Electroanal. Chem.* 2011, vol. 651, pp. 30–37.

19. Podlovchenko B. I., Gladysheva T. D., Filatov A. Yu., Yashina L. V. Peculiarities of the Pt(Cu)/C catalyst formation by galvanic displacement of copper in H₂PtCl₄ solutions. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 2, pp. 173–180.

20. Mayorova N. A., Tusseeva E. K., Sosenkin V. E., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Zvereva G. I., Zigalina O. M., Khazova O. A. Effect of the functionalizing of carbon nanotubes on the electrodeposited catalysts' structure and catalytic properties. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2009, vol. 45, pp. 1089–1097.

Сведения об авторах

Михайлова Алла Александровна – канд. хим. наук, научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Служебный телефон: (495) 955 45 93, e-mail: amikh40@mail.ru

Жилов Валерий Иванович – канд. хим. наук, зав. сектором, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Служебный телефон: (495) 952 25 66, e-mail: zhilov@igic.ras.ru

Алиев Али Джавадович – канд. физ.-мат. наук., ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Служебный телефон: (495)955 44 42, e-mail: aliev@mail.ru

Хазова Ольга Алексеевна – канд. хим. наук., ведущий научный сотрудник Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Служебный телефон: (495) 955 45 93, e-mail: okhazova@mail.ru