

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук

На правах рукописи

Клейникова Софья Алексеевна

**ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ
(МЕТАНОЛ, ЭТАНОЛ) И АЛЬДЕГИДОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

1.4.6. Электрохимия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель: д.х.н. Золотухина Е.В.

Черноголовка - 2024

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	4
Введение	5
ГЛАВА 1 ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И СПИРТОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛОВ (обзор литературы)	13
1.1 Практическое использование реакции электроокисления спиртов и альдегидов	13
1.2 Химические свойства спиртов и альдегидов	15
1.3 Механизм электроокисления спиртов и альдегидов на благородных металлах	18
1.4 Проблемы оптимизации катализаторов сложного состава	27
1.5 Электроокисление альдегидов	34
1.6 Заключение к главе 1	36
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	37
2.1 Материалы и реактивы	37
2.2 Объекты исследования	38
2.3 Синтез композитных материалов палладий-полипиррол и серебро- полипиррол	38
2.4 Подготовка электродов и растворов	40
2.5 Модификация поверхности электрода	40
2.6 Характеристика свойств катализаторов	42
2.7 Характеристика электрохимической активности модифицированных электродов	47
2.8 Обработка результатов эксперимента	53
2.9 Заключение к главе 2	53
ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ И СПИРТОВ	54
3.1 Типы используемых электродов, морфология и состав каталитических слоев	54
3.2 Особенности характеристики ЭХАП катализаторов на основе металлов платиновой группы	63
3.3 Влияние различных факторов на токовые отклики в реакции окисления спиртов и альдегидов	70

3.4 Особенности изменения токовых откликов модифицированных наночастицами электродов в зависимости от режима и времени поляризации	80
3.5 Особенности токовых откликов в смешанных растворах спиртов, альдегидов и кислотных остатков	86
3.6 Основная ток-определяющая частица и влияние химических стадий на ее концентрацию	95
3.7 Роль молекулярного кислорода	98
3.8 Влияние концентрации метанола на токовые отклики	100
3.9 Наличие диффузионного контроля в РОМ при использовании Nafion в каталитическом слое	102
3.10 Влияние анодной поляризации на состав бинарного катализатора...	107
3.11 Заключение к главе 3	109
ГЛАВА 4.....	111
ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ И В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ПРЯМЫМ ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ СПИРТА	111
4.1 Возможность селективного электроокисления ацетальдегида в водно-этанольных растворах	111
4.2 Электровосстановление кислорода на палладийсодержащих катализаторах	128
4.3 Заключение по главе 4.....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	136

Список сокращений и условных обозначений

ВАХ	вольтамперная характеристика
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
КФБ	калий-фосфатный буфер
МЭБ	мембранно-электродный блок
ОВЭ	обратимый водородный электрод
ПСТЭ	полимерный спиртовой топливный элемент
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РВК	реакция восстановления кислорода
РОМ	реакция окисления метанола
РОС	реакция электроокисления спиртов
РОЭ	реакция электроокисления этанола
СУ, СУЭ	стеклоуглеродный электрод
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТГА	Термогравиметрический анализ
ТЭ	топливный элемент
ЦВА	циклическая вольтамперограмма
ЭС	электрод сравнения
ЭХАП	электрохимически активная площадь поверхности
АА	ацетальдегид
EtOH	этанол
FA	формальдегид
ITO	оптически-прозрачный электрод со смешанным оксидом индия и олова на стекле
MeOH	метанол
PPy	полипиррол
UPD	осаждение при потенциале недонапряжения
<i>E</i>	электродный потенциал
<i>I</i>	сила тока
<i>j</i>	плотность тока
<i>Q</i>	заряд
<i>q</i>	поверхностная плотность заряда

Введение

Актуальность темы

Процесс электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, состоящих из наночастиц металлов (преимущественно Pt и Pt-содержащие системы) на различных носителях (углерод, оксиды), находит свое применение в спиртовых топливных элементах (ТЭ). Однако существует ряд проблем, препятствующих широкой коммерциализации этих устройств, в частности, кроссовер, т.е. диффузия топлива через мембрану, что приводит к ухудшению вольтамперных характеристик (ВАХ) топливного элемента (уменьшение напряжения разомкнутой цепи, уменьшение плотности тока), а образующийся в результате окисления спирта СО способствует отравлению катализатора. Одним из путей решения этих проблем, предлагаемых в литературе, является использование катализаторов сложного состава. Для подбора оптимального состава катализатора необходимо учитывать механизм электродной реакции, который является многостадийным, рН-зависимым и до сих пор окончательно не установлен даже на индивидуальных металлах. Подходы к характеристике электрохимических свойств катализаторов сложного состава в реакции электроокисления спиртов (РОС) заметно варьируют в разных работах, что не позволяет провести сравнение и обосновано выбрать природу добавок, оптимальный состав и способ синтеза используемого катализатора. Кроме того, как правило, не учитываются свойства дополнительных компонентов и используются те же методические подходы для характеристики сложных по составу катализаторов, что и для чистых платиновых катализаторов. В результате эффективность работы катализатора может оцениваться некорректно.

Аналогичные проблемы возникают и при разработке активных слоев электрохимических сенсоров для определения спиртов и альдегидов в растворах. Отдельной до сих пор не решенной задачей является селективное определение альдегидов в спиртовых растворах такими сенсорами. Для этой

цели в литературе предлагаются биосенсоры на основе ферментов, но и в этих устройствах стоит задача по сопряжению биохимической и электродной реакций и подбору электрокатализатора.

Степень разработанности темы исследования

Механизм электроокисления спиртов подробно изучен в основном для чистых Pt [1] и Pd [2] и в меньшей степени для многокомпонентных систем. В то же время в литературе описано множество платиносодержащих катализаторов сложного состава, предлагаемых для РОС [3, 4]. При этом считается, что второй металлический компонент катализатора увеличивает его толерантность к СО за счет, например, изменения электронной структуры платины или повышения поверхностной концентрации $\text{OH}_{\text{ад}}$ в реакционной зоне. Однако добавочный компонент может оказывать влияние и на механизм электроокисления.

Стоит отметить, что в литературе при рассмотрении механизма РОС сравнительно небольшое внимание уделяется роли химических стадий. Например, в последнем обзоре Петрия О.А., посвященном реакции электроокисления метанола (РОМ) и реакции электроокисления муравьиной кислоты [1], обсуждены современные представления о механизмах этих реакций, однако лишь немногие работы рассматривают стадии гидратации промежуточных продуктов, кислотно-основную диссоциацию и рН-зависимые органические превращения (таутомеризация, альдольно-кетоновая конденсация, димеризация и др.), ведущие к изменению состава реакционной среды. В литературе для объяснения экспериментальных данных опираются, как правило, на 2 основных механизма: лестнично-матричный, предложенный В.С. Багоцким и Ю.Б. Васильевым [5, 6], и механизм, предложенный R. Busk и L. Griffith, учитывающий ряд диссоциативных стадий и гидратацию промежуточных продуктов [7]. Вследствие этого до сих пор дискутируется природа электрохимических откликов, возникающих на различных электрокатализаторах при электроокислении метанола и этанола, и

стабильные промежуточные продукты, оказывающие влияние на активность катализатора.

Электрокаталитическая активность катализаторов сложного состава в РОС определяется в современных работах теми же методами, что и для Pt/C катализаторов в водородно-воздушных топливных элементах [8]. При этом условия экспериментов варьируют от работы к работе. Это касается методов определения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП), пределов и скоростей развертки в потенциодинамическом режиме поляризации, состава электролита и концентрации рабочего раствора. Отсутствие единой методологии исследования катализаторов сложного состава крайне затрудняет их сравнение.

Проведенный анализ позволяет заключить, что сравнительное изучение механизма РОС на модельных системах, содержащих наночастицы индивидуальных и соосажденных металлов, полученные одинаковым методом, в отсутствии влияния природы носителя, и охарактеризованные в одинаковых условиях, представляется важной задачей.

Цель работы: определить закономерности электрокаталитического окисления этанола, метанола и некоторых интермедиатов, образующихся при их окислении на электродах, модифицированных наночастицами Pd, Ag, Pt, Rh, Ru и соосажденными частицами PdRh, PtRu.

Задачи работы:

1. Подобрать условия для аттестации активности электрокатализаторов (наночастицы металлов, электроосажденные на стеклоуглерод) в реакции электроокисления спиртов (метанол, этанол) и некоторых интермедиатов (альдегиды, кислоты).

2. Установить влияние некоторых параметров процесса (рН, природа фонового электролита, концентрация реагента, присутствие кислорода, режим поляризации) на электрохимические отклики окисления спиртов в рассматриваемых электродных системах.

3. Установить возможность селективного определения ацетальдегида в водно-этанольных растворах.

4. Установить влияние состава катодного катализатора на ток кроссовера в метанольном топливном элементе.

Научная новизна результатов

- Установлено, что электроактивной частицей, определяющей основной токовый отклик катализаторов на основе благородных металлов в растворах спиртов (метанол, этанол), является гем-диолат, образующийся в ходе предшествующих химических и электрохимических стадий из спирта или соответствующего альдегида.

- Доказано, что в смешанном растворе спирта и соответствующего альдегида (формальдегид, ацетальдегид) основной токовый отклик на циклических вольтамперограммах (ЦВА) увеличивается пропорционально концентрации добавляемого альдегида, то есть именно он является основным источником электроактивного компонента – гем-диолята, даже в условиях избытка спирта.

- Показано, что использование условий и режимов поляризации, подходящих для платины, для характеристики электрохимической активности биметаллических катализаторов на ее основе (PtRu, PtRu/C), приводит к недостоверным результатам. Предложены новые методические подходы, учитывающие свойства второго компонента катализатора, для сравнительной характеристики разных по составу каталитических материалов.

- Впервые показана возможность селективного электрохимического определения альдегидов в присутствии спиртов на палладий- и сереброросодержащих катализаторах.

Теоретическая значимость результатов работы

Выявлена определяющая роль стадии образования и окисления гем-диолята в процессе электроокисления метанола, этанола и соответствующих альдегидов на катализаторах ряда металлов платиновой группы, что

позволило установить причины селективного электроокисления альдегидов в спирте на некоторых исследованных электродах. Установлены особенности электрохимического поведения платины, родия, рутения и палладия, электроосажденных на инертный стеклоуглеродный электрод, а также некоторых их бинарных сочетаний в реакциях окисления метанола и ряда его интермедиатов, свидетельствующие о необходимости модификации общепринятых методик аттестации электрохимической активности электрокатализаторов РОС.

Практическая значимость результатов работы

На основании найденных в работе закономерностей электроокисления метанола, этанола и соответствующих интермедиатов их окисления найдены условия и подобраны электроды, позволяющие селективно определять ацетальдегид в водно-этанольных растворах. Предложены методические подходы к аттестации электрохимической активности катализаторов сложного состава для спиртовых топливных элементов прямого действия.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе

Методологической основой работы послужили известные теоретические представления о механизмах и кинетике электроокисления спиртов на благородных металлах и подходы, используемые в классической электрохимии для изучения электрохимической активности электродов и закономерностей кинетики электродных процессов. В работе использованы известные и неоднократно апробированные методы синтеза наночастиц благородных металлов на электродах и композитных материалов на основе благородных металлов и полипиррола. Ряд условий синтеза варьировали. Морфологию и физико-химические свойства исследуемых катализаторов, состав исследуемых растворов характеризовали с использованием традиционных физических методов термогравиметрического, рентгенофазового анализов, растровой электронной микроскопии, спектроскопии ЯМР и др. В качестве электрохимических методов анализа

использовали методы циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. При электроокислении спиртов (метанол, этанол) и соответствующих альдегидов (метаналь, этаналь) на серебре, рутении, родии и палладии, на платине в разбавленных растворах спирта, а также бинарных композициях PdRh, PtRu основной ток-определяющей частицей является гем-диолят, приэлектродная концентрация которого регулируется рН раствора или режимом поляризации электрода.

2. Присутствие растворенного молекулярного кислорода облегчает реакцию окисления спирта на платине и палладии, несмотря на мешающий катодный процесс электровосстановления кислорода.

3. Причиной снижения электроактивности платины и платина-рутениевых катализаторов в отношении реакции окисления метанола в щелочной среде является потеря электроактивности данных электродов к формиат-аниону.

4. Для характеристики площади электрохимически активной поверхности бинарных катализаторов на основе платины или палладия наиболее подходящим методом является метод оценки по десорбции монослоя СО с заранее подобранным потенциалом адсорбции.

5. За счет высокой концентрации основной ток-определяющей частицы, гем-диолята, в смешанных водных растворах альдегидов (метаналь, этаналь) и соответствующего спирта и медленной реакции ее образования из спирта возможно селективное определение альдегидов на палладиевом и серебряном электродах в щелочных растворах.

Личный вклад автора

Постановка задач, а также интерпретация результатов и их опубликование в научных журналах выполнены автором совместно с научным руководителем. Выбор методов исследования и все экспериментальные

работы, обработка полученных данных, формулировка основных выводов сделаны лично соискателем. ^1H -ЯМР спектры, микрофотографии, данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии получены в аналитическом центре коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН. Запись кривых термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) выполнена инженером Блиновой Л.А. Интерпретация результатов этих анализов выполнена лично соискателем.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физических, электрохимических и химических методов исследования, а также непротиворечивостью полученных в работе результатов с данными, известными из литературы. Все экспериментальные данные в работе получены с использованием современного сертифицированного оборудования.

По материалам диссертации опубликовано 18 работ (общий объем 58 стр.), из них 3 статьи [9–11] в высокорейтинговых журналах (категория К1), рекомендуемых ВАК при Минобрнауки РФ для защиты кандидатских диссертаций и индексируемых в базах данных Web of Science, RSCI и Scopus, 15 тезисов докладов.

Основные результаты работы неоднократно докладывались на конференциях и симпозиумах: Всероссийское совещание с международным участием «Электрохимия органических соединений (ЭХОС)» (2018, 2022, г. Новочеркасск); XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (2019, г. Москва); International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes» (2019, г. Сочи); International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials (WEEM) (2019, г. Боровец, Болгария); Всероссийская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (2019, г. Санкт-Петербург); 6th International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at the Solid/Liquid Interface (ISSIS) (2021, г. Краков, Польша); IV Российский конгресс по катализу

«Роскатализ» (2021, г. Казань); 64-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (2021, г. Москва); VI International Conference on Catalysis and Chemical Engineering (2022, г. Сан-Франциско); Научно-практическая конференция «Водородная маёвка» (2022, 2023, 2024, п. Мезмай); 16th International Meeting «Fundamental Problems of Solid State Ionics» (2022, Черноголовка), 17th International Meeting «Fundamental and Applied Problems of Solid State Ionics» (2024, Черноголовка).

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы. Работа изложена на 156 страницах, содержит 74 рисунка и 18 таблиц. Список литературы включает 182 библиографических наименования.

ГЛАВА 1

ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И СПИРТОВ НА НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛОВ

(обзор литературы)

В главе изложены вопросы практического применения электроокисления спиртов и альдегидов в топливных элементах и амперометрических сенсорах, рассмотрены химические свойства спиртов и альдегидов и механизмы их электрокаталитического окисления, предлагаемые в литературе, обсуждены преимущества катализаторов сложного состава и проблемы, связанные с их тестированием.

1.1 Практическое использование реакции электроокисления спиртов и альдегидов

Электроокисление спиртов и альдегидов является ключевой реакцией в спиртовых топливных элементах и амперометрических сенсорах. Процесс электроокисления спиртов на наноструктурированных катализаторах, состоящих из наночастиц металлов на различных носителях, лежит в основе работы спиртовых топливных элементов с прямым преобразованием спирта. Эти устройства представляют собой альтернативу традиционным источникам энергии, основанным на сжигании ископаемого топлива. Спиртовые ТЭ бывают как прямого действия [12], так и включающие стадию риформинга спирта [13]. ТЭ прямого действия позволяют напрямую трансформировать энергию химических связей спиртовой молекулы в электрическую и тепловую.

На данный момент спиртовые ТЭ прямого действия выпускаются компаниями Toshiba, SFC Energy AG (под брендом EFOY), Samsung. Есть модели как небольших мощностей для домашнего использования (до 50 Вт), так и для промышленных задач. Компании UltraCell и Protonex выпускают спиртовые ТЭ с предварительным риформингом спирта.

Мембранно-электродный блок (МЭБ) спиртового ТЭ прямого действия состоит из двух электродов, разделенных ионообменной мембраной, выполняющей роль электролита (рис. 1). Чаще всего используются протонообменные мембраны типа Nafion, в этом случае устройство называется топливным элементом с протонообменной мембраной (ПОМТЭ). Электроды представляют собой газодиффузионный материал с нанесенными каталитическими чернилами. На анод подается поток топлива (спирт), и отводятся продукты окисления (CO , CO_2 , альдегиды, кислоты). На катод подается поток воздуха/кислорода, в качестве продукта восстановления отводится вода. Протонообменная мембрана играет роль электролита с протонной проводимостью и замыкает гальваническую цепь [8].

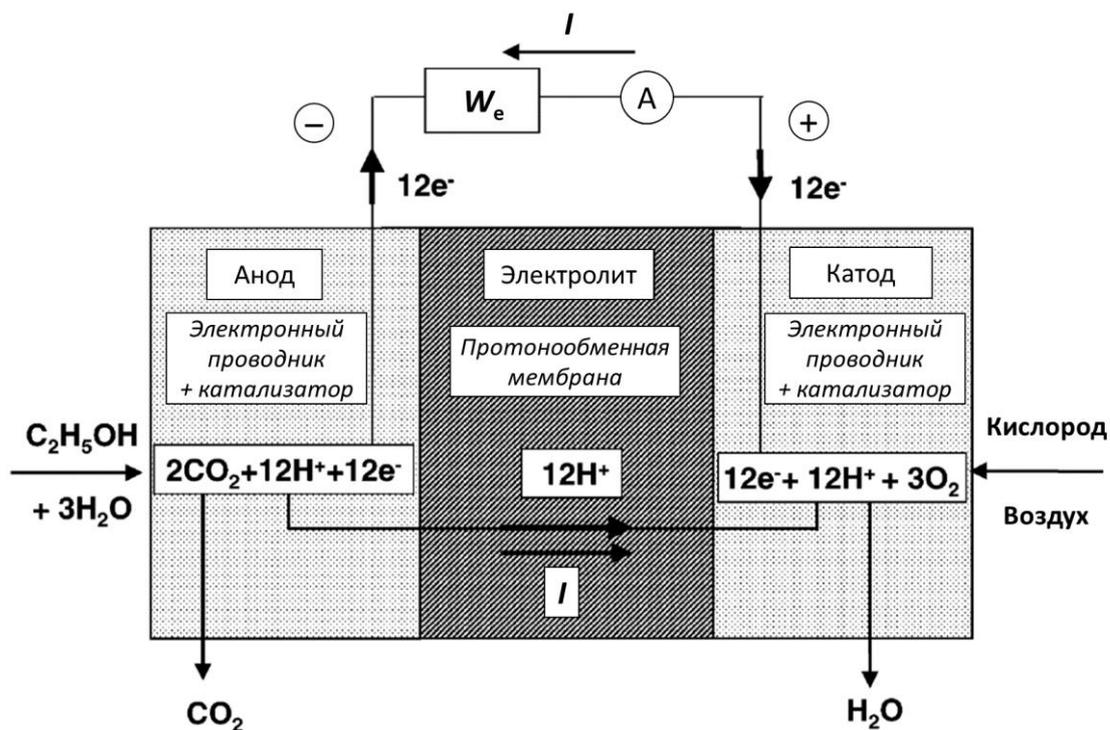


Рисунок 1 – Схема устройства спиртового ТЭ прямого действия [12].

Стандартная ЭДС, ε^0 , для реакции полного окисления метанола составляет 1.21 В, а для этанола $\varepsilon^0 = 1.15$ В. Тем не менее, достичь таких напряжений для реальных спиртовых ТЭ не удастся, и они остаются ограниченно коммерциализованными. Их широкому использованию препятствуют некоторые критические проблемы, до сих пор не нашедшие

удачного решения: кроссовер топлива через мембрану на сторону катода, низкие скорости анодной и катодной реакций из-за высоких активационных перенапряжений, неполное окисление топлива, низкая плотность мощности, кроме того, высокая загрузка (концентрация, г/см²) катализатора существенно увеличивает стоимость устройства [3].

Спирты и низшие альдегиды (муравьиный, уксусный) также являются важными аналитами. Альдегиды распространены в природе, однако вследствие токсичности, наряду с другими карбонильными соединениями, в повышенных концентрациях являются загрязнителями воздуха [14] и нежелательными примесями во многих продуктах питания. Во-первых, питьевая вода, которая хранится в емкостях из полиэтилентерефталата (ПЭТ) загрязняется карбонильными соединениями (формальдегид, ацетальдегид, ацетон) вследствие деструкции полимера под действием солнечного света и повышенных температур [15]. Во-вторых, ацетальдегид является компонентом алкогольных напитков как результат ферментативных процессов и/или недостаточной очистки исходного спиртового сырья, при этом он играет важную роль в проявлении алкогольной интоксикации [16]. Таким образом, альдегиды, поступая в организм человека, оказывают негативное воздействие: они способны вступать в реакцию с ДНК и белками, вызывая их денатурацию, что способствует возникновению злокачественных образований [17]. Обнаружение альдегидов в водных и спиртовых растворах крайне важно для мониторинга фармацевтической и пищевой продукции. Для определения альдегидов и спиртов в водных растворах разработаны сенсоры на основе ферментов [18] или оксидов металлов [19]. Однако остается нерешенной важная практическая задача селективного определения альдегидов в водно-спиртовых растворах.

1.2 Химические свойства спиртов и альдегидов

Для полного понимания процессов, происходящих в системе вода-спирт-альдегид в растворе электролита, необходимо учитывать возможные

химические взаимодействия. Ниже будут рассмотрены возможные химические реакции для спиртов и альдегидов, некоторые их физические свойства указаны в таблице 1.

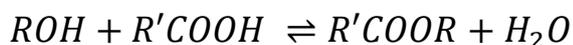
Таблица 1. Физические свойства низших спиртов и альдегидов [20].

	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/мл}$	ПДК в воздухе, мг/м^3 [21]
CH_3OH	-97	64.5	0.79	5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-114	78	0.79	1000
HCHO	-93	-21	0.82 ($t = -20^\circ\text{C}$)	0.5
CH_3CHO	-123	21	0.78	5

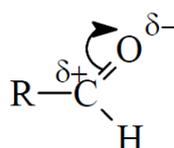
Низшие спирты хорошо растворимы в воде из-за образования межмолекулярных водородных связей и проявляют слабые кислотные свойства:



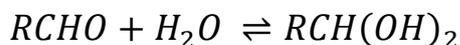
В присутствии кислот возможно образование сложных эфиров:



Альдегиды – более активные органические соединения, их химические свойства определяются полярностью карбонильной группы и подвижностью атома водорода у α -углеродного атома. В водно-этанольном щелочном растворе ацетальдегид принимает участие в реакциях нуклеофильного присоединения и конденсации. Некоторые реакции подвержены основному и кислотному катализу.



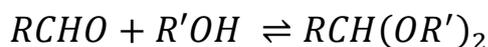
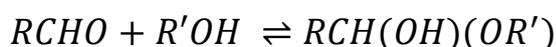
1) Гидратация (катализируется кислотой и основанием) [20]:



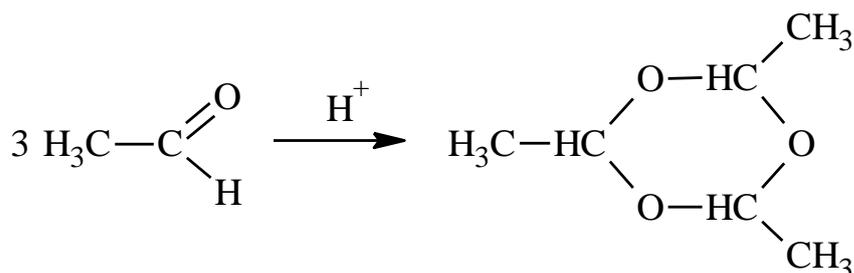
Константы гидратации при 25°C в разбавленных растворах уксусного и муравьиного альдегидов равны 1.3 и $2 \cdot 10^3$ соответственно [22, 23], что соответствует степени гидратации 60% для ацетальдегида, тогда как формальдегид гидратирован почти полностью. Кроме того, образующиеся гем-диолы являются слабыми кислотами с pK_a 13.57 и 13.27 соответственно [24, 25]:



2) Образование полуацеталей и ацеталей в присутствии спиртов (катализируется кислотой и основанием) [20]:



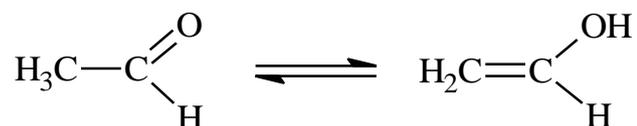
3) Тримеризация: муравьиный альдегид – в триоксан, уксусный – в паральдегид (в кислой среде) [26]:



Чтобы избежать тримеризации, в кислых средах работают с небольшими концентрациями альдегидов [26].

Некоторые химические свойства возможны только при наличии у альдегида C–C связи.

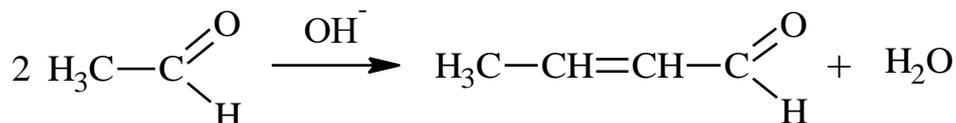
4) Кето-енольная таутомерия [20]:



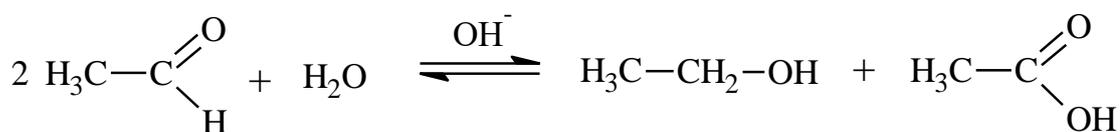
Таутомерное равновесие для ацетальдегида почти полностью смещено в сторону карбонильной формы: константа равновесия при 25°C в водном растворе составляет 10^{-5} . Это означает, что раствор содержит 10^{-3} % енольной

формы, однако принято считать, что именно енолят-анион принимает участие в реакциях альдольной конденсации [20].

5) Альдольно-кетоновая конденсация (катализируется кислотой и основанием) [20]:



6) Реакция Канниццаро – диспропорционирование альдегида на кислоту и спирт (катализируется основанием) [26]:



Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод, что водно-спиртовые растворы альдегидов могут представлять собой крайне сложные по составу системы, причем, состав может варьировать в зависимости от концентрации альдегида и pH среды. Сам альдегид присутствует в нескольких формах, а также участвует в химических преобразованиях. Эти продукты также могут быть электроактивны.

1.3 Механизм электроокисления спиртов и альдегидов на благородных металлах

Исследование механизма электроокисления метанола основано на методах, сочетающих электрохимические измерения с *in situ* спектроскопией, например, дифференциальная электрохимическая масс-спектрометрия (ДЭМС) [27, 28], *in situ* ИК-спектроскопия (FTIR) [29], спектроскопия комбинационного рассеяния (SERS) [30]. Эти методы используются для идентификации и определения количества интермедиатов, образующихся в результате окисления. Кроме того, активно используются и расчетные теоретические методы на основе теории функционала плотности (DFT), с

помощью которых оценивают энергии адсорбции интермедиатов и энергии активации отдельных стадий [31–33].

Наиболее подробно механизм электроокисления метанола и этанола описан для платины, поскольку она катализирует этот процесс, и токи обмена электроокисления на ней самые высокие [8].

Типичная вольтамперограмма в потенциодинамическом режиме поляризации (ЦВА) электроокисления метанола на платиновом и платина-рутениевом катализаторах в трехэлектродной ячейке представлена на рисунке 2. При анодной развертке потенциала на кривой наблюдается пик окисления спирта (I_{f1} , далее I_f), снижение токового отклика с ростом потенциала происходит в результате уменьшения числа доступных активных центров электрокатализатора из-за адсорбции кислорода на поверхность металла (конкурентная адсорбция) [34] и образования неактивных оксидов металла ($M \rightarrow MO_x$) [35]. Появление пика I_{f2} связывается с электроокислением метанола на PtO_x , однако природа этого процесса требует дальнейшего исследования [34]. Изменение направления развертки в сторону уменьшения потенциала приводит к десорбции кислорода и восстановлению оксидов ($MO_x \rightarrow M$), поверхность металла реактивируется и становится доступной для адсорбции спирта и других органических компонентов. Таким образом, на ЦВА появляется еще один пик окисления (I_b) при меньших потенциалах, чем I_f . Природа обратного пика и интерпретация величины I_f/I_b до сих пор остаются предметом дискуссии.

В 1992 году в [36] было показано, что для электроокисления метанола на Pt в кислой среде I_b соответствует «доокислению» углеродсодержащих интермедиатов, образовавшихся в ходе анодной развертки потенциала. Позднее критерий I_f/I_b стал широко использоваться при описании катализаторов электроокисления спиртов для оценки толерантности к накоплению углеродных интермедиатов или «СО-толерантности» [8], при этом данный критерий используется для разных металлов в кислых и щелочных средах. Более высокое значение соотношения I_f/I_b указывает на

более эффективное окисление метанола до CO_2 при анодном сканировании, меньшее количество «недоокисленного» CO и, соответственно, большую эффективность катализатора [37–39].

Однако в 2012 году в [40] пригодность этого критерия была поставлена под сомнение. Используя метод *in situ* SEIRAS, авторы статьи показали для электроокисления CH_3OH на Pt/C и PtRu/C в кислой среде, что I_f и I_b имеют одинаковую природу и возникают в результате окисления метанола, что делает критерий I_f/I_b неприменимым для оценки CO -толерантности.

В 2016 году в [41] было подробно исследовано происхождение I_b при электроокислении метанола на Pt в кислой среде и на Pd в щелочной среде (общий вид ЦВА кривой аналогичен рис. 2). Используя электрохимические методы, авторы показали, что I_b отвечает электроокислению «свежего» метанола, а не образованного при анодном сканировании CO , а появление анодного тока при катодной развертке происходит вместе с восстановлением MO_x . Авторы вводят величину $I'_b = I_b - I_{\text{MO}_x \rightarrow \text{M}}$, а соотношение I'_b/I_f называют коэффициентом реактивации и предлагают использовать для характеристики катализаторов.

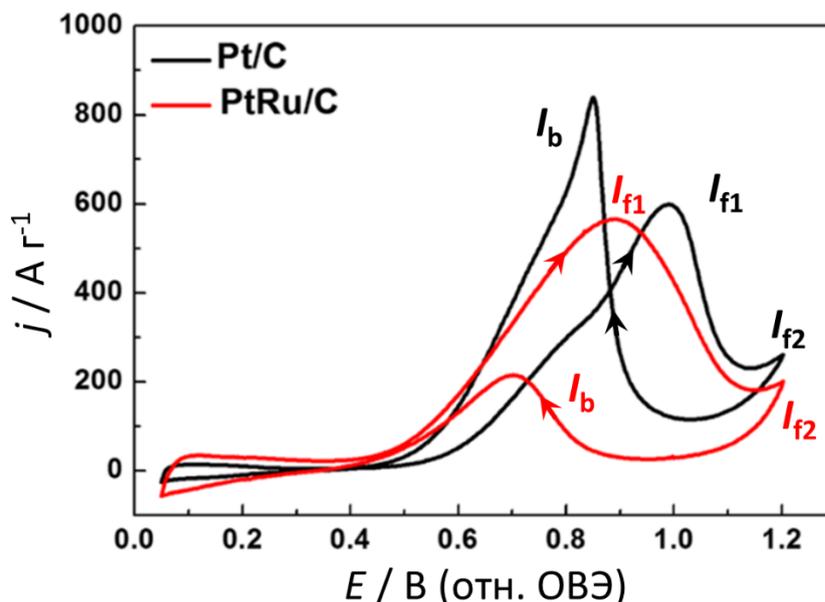
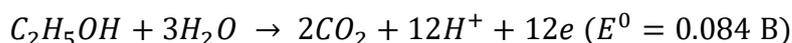
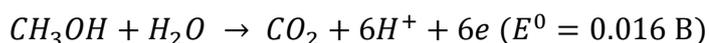


Рисунок 2 – ЦВА электроокисления метанола на Pt/C и PtRu/C в растворе 0.1 М HClO_4 с добавлением 0.5 М CH_3OH , скорость развертки 50 мВ/с [34].

Еще одна интерпретация соотношения I_f/I_b описана в [34]. Этот параметр может характеризовать оксофильность катализатора, т.е. малая величина I_b свидетельствует о том, что поверхность остаётся окисленной и содержит мало свободных активных центров [34].

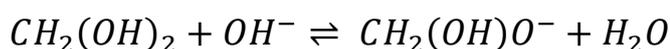
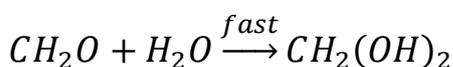
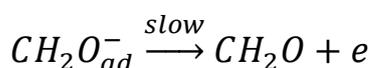
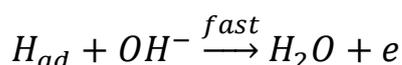
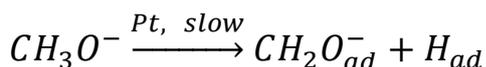
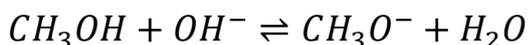
Таким образом, поведение катализатора при электроокислении спиртов в трёхэлектродной ячейке остаётся предметом дискуссии. Кроме того, нельзя гарантировать, что поведение электрокатализатора будет аналогичным в реальном МЭБ топливного элемента из-за сильно отличающихся условий тестирования [42, 43].

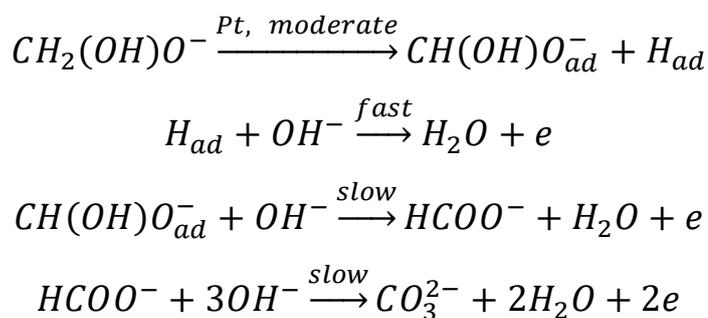
В спиртовых топливных элементах прямого действия электроокисление спиртов происходит на аноде. Уравнения полного анодного окисления метанола и этанола можно записать в виде [12]:



Однако в реальности углекислый газ не является единственным углеродсодержащим продуктом реакции, и большая часть топлива окисляется неполностью. Причиной этому служат особенности механизма и кинетики процесса электроокисления. Ряд замедленных стадий сложного многостадийного механизма электроокисления спиртов приводит к образованию устойчивых интермедиатов.

В 60-х годах Bock и Griffith [7] предложили ряд последовательных превращений при электроокислении метанола на платине в щелочной среде:





Из указанного выше механизма следует, что электроокисление идет через образование метилата, метиленгликолята и формиата. Авторы предполагают, что самой медленной стадией является диссоциативная адсорбция метилата.

В литературе с 90-х годов стал общепринятым двухмаршрутный механизм электроокисления метанола на платине: в ходе окисления из молекулы спирта образуются активные интермедиаты и сильно адсорбированные, «отравляющие» промежуточные продукты СО-типа, при этом оба маршрута ведут к образованию CO_2 [44, 45]. В дальнейшем природа этих интермедиатов исследовалась разными научными группами с использованием разных методов. Группа Wang доказала существование растворенных интермедиатов – формальдегида и муравьиной кислоты, что объяснило обнаружение метилформиата в продуктах окисления [46, 47]. Корей и соавторы, исследуя электроокисление метанола методом ДЭМС, учли возможность образования растворенных интермедиатов, дополнили механизм, предложенный Сао на основе квантово-механических расчетов [48], и представили следующую схему (рис. 3) [27, 28].

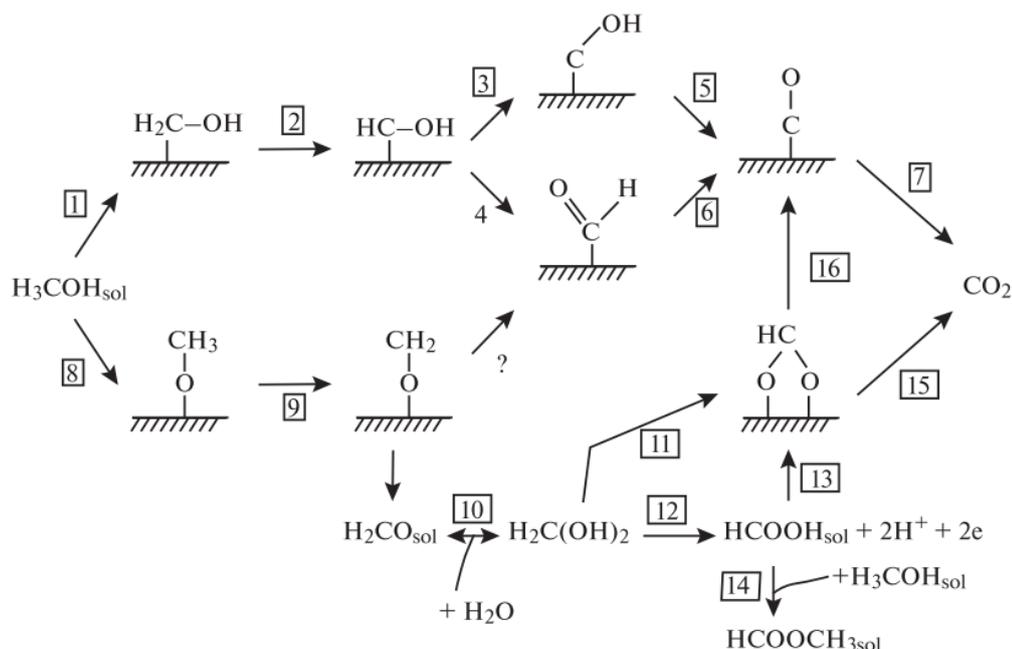


Рисунок 3 – Схема двухмаршрутного механизма электроокисления метанола на платине в кислой среде (1-7 – непрямым путем, 8-15 – прямым) [27].

Разделение на разные маршруты происходит уже на первой стадии дегидрирования молекулы метанола:

1) разрыв связи C–H сопровождается соединением гидроксиметила $\text{CH}_2\text{OH}_{\text{ад}}$ с поверхностью платины через атом углерода, а дальнейшее дегидрирование приводит к образованию $\text{CO}_{\text{ад}}$, этот путь называют «непрямым»;

2) отщепление водорода гидроксо-группы способствует связыванию метоксила $(\text{CH}_3\text{O})_{\text{ад}}$ с катализатором через атом кислорода, при следующем дегидрировании образуется формальдегид, который может десорбироваться и гидратироваться, а затем превратиться в муравьиную кислоту или CO_2 , этот путь называют «прямым» [28].

Многие авторы предлагают более детальные схемы, например, рисунок 4. Схема на рисунке 4 показывает различие механизмов для кислой и щелочной сред, превращения на поверхности металла, однако в этой схеме не учитываются химические стадии [49].

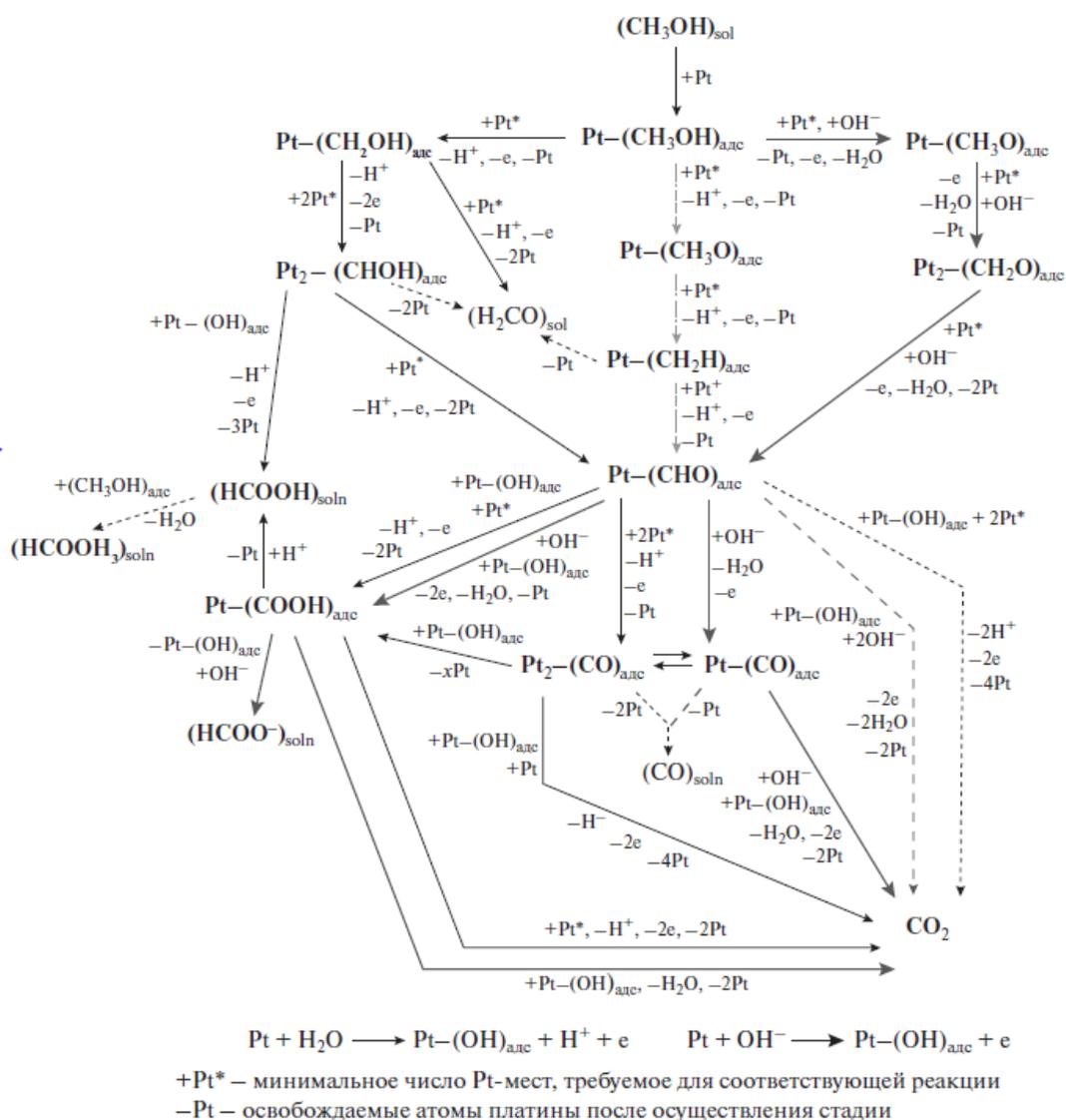


Рисунок 4 – Детализированная схема электроокисления метанола на платине [49].

Отсутствие учета химических реакций в механизме электроокисления спиртов характерно для многих работ [4, 50–52]. Число атомов Pt, необходимых для протекания каждой стадии, также дискутируется [1].

В литературе, посвященной спиртовым ТЭ, чаще других спиртов рассматриваются метанол и этанол. Ключевое отличие этанола от метанола – наличие С–С связи – предоставляет возможность для прохождения двух конкурирующих процессов, приводящих к разным продуктам: с разрывом С–С связи, так называемый С1-путь, и без разрыва – С2-путь. С1-маршрут

приводит к образованию CO и CO₂, в C2-маршруте образуется CH₃COOH, которая по наблюдению многих исследователей не подвергается дальнейшему окислению [2, 53–55] (рис. 5).

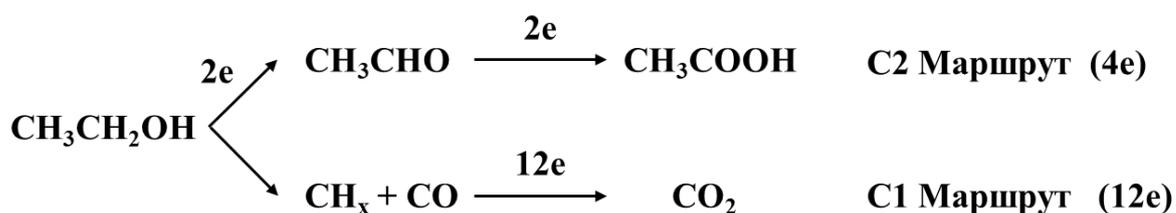


Рисунок 5 – Схема параллельных путей окисления этанола на Pt и Pd [2].

Электрохимическое исследование реакции окисления этанола (РОЭ) и ацетальдегида на платине в кислой среде подробно представлено в [56]. Авторы утверждают, что прямое окисление этанола до углекислого газа с сопутствующим выделением метана протекает медленно. Ацетальдегид является основным продуктом окисления этанола и интермедиатом, в котором разрушается С–С связь, хотя значительная часть альдегида превращается в уксусную кислоту, которая не является электроактивной, в отличие от муравьиной кислоты (см. обзор [57]) (стоит упомянуть, что электроактивность муравьиной кислоты сильно зависит от рН и природы катализатора: для серебра и золота в щелочной среде она является конечным продуктом [58]). При этом электроокислению подвержен как сам адсорбированный альдегид, так и его гидратированная форма – гем-диол (рис. б). Продукты разрыва С–С связи – адсорбированные CO и CH_x частицы – отравляют поверхность платины.

Однако вопрос о лимитирующей стадии остается открытым. Некоторые авторы считают, что лимитирующая стадия – это не разрыв С–С, а образование OH_{адс} из воды [59].

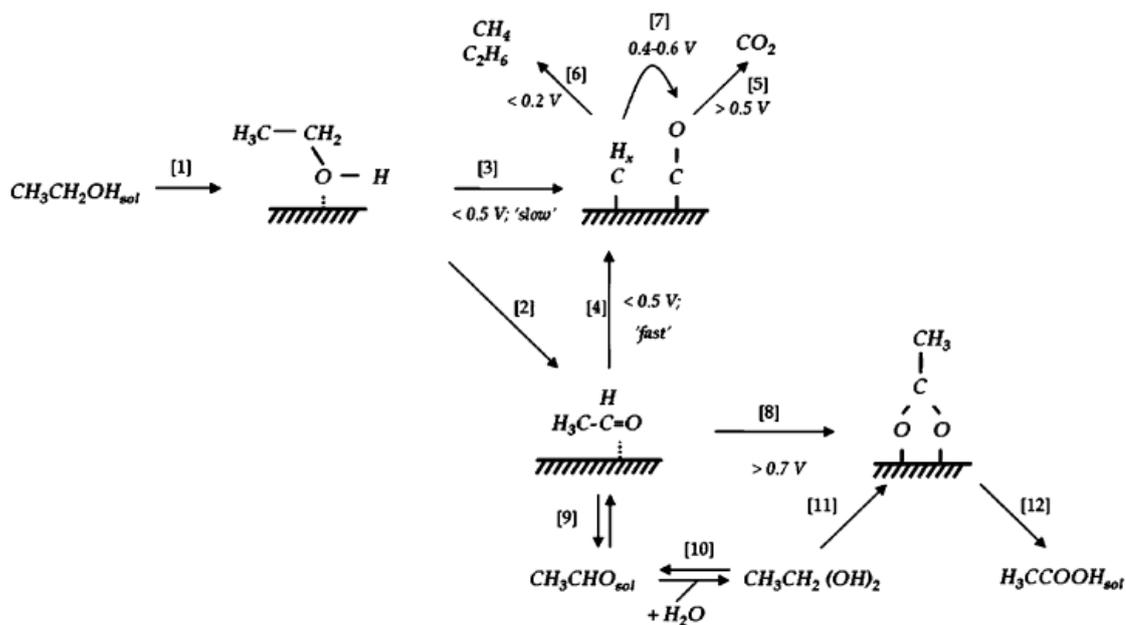


Рисунок 6 – Предполагаемая схема окисления этанола при больших концентрациях (0.5 М) на платиновом электроде в кислой среде [56].

Эффективность работы этанольного ТЭ будет выше при электроокислении топлива по С1-пути ввиду большего числа выделяющихся электронов. Однако обычно С2-путь превалирует. Следовательно, необходимо подбирать условия для повышения селективности процесса по С1 пути. Таким образом, к катализатору предъявляют следующие требования [2]:

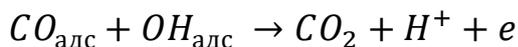
- 1) наличие участков поверхности для разрыва С–С связи;
- 2) состав поверхности, повышающий селективность по С1 маршруту;
- 3) бифункциональный эффект, облегчающий адсорбцию и активацию воды с образованием $\text{OH}_{\text{адс}}$ для удаления частиц CO и $-\text{CH}_x$. (катализатор должен активировать и воду, и спирт).

Таким образом, попытки установить интермедиаты электроокисления спиртов и вклад различных стадий процесса в общий ток предпринимаются до сих пор. Однако кинетика каждой стадии определяется многими факторами, в том числе концентрацией спирта, природой фонового электролита, природой

и структурой катализатора, а также величиной приложенного потенциала и температурой.

1.4 Проблемы оптимизации катализаторов сложного состава

Биметаллические катализаторы начали синтезировать в 60-х годах. Оказалось, что они более эффективны в РОМ, чем чистая платина. Бифункциональный механизм как причина высокой эффективности сплава PtRu был впервые описан в 1975 г. [60]: на Pt происходит адсорбция метанола, его дегидрирование и адсорбция получившегося CO, а окислительная десорбция CO_{адс} происходит при его взаимодействии с RuOH_{адс}, поскольку RuOH_{адс} формируется при значительно меньших потенциалах, чем PtOH_{адс} [61]. Последняя реакция проходит по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда [62].



С начала 90-х и позднее в литературе стали появляться суждения, основанные на данных FTIR, DEMS и твердофазного ЯМР, что присутствие Ru в сплаве с Pt изменяет электронную структуру Pt, таким образом ослабляя связь Pt–CO [63–65]. Кроме того, добавление Ru приводит к изменению локального заряда на атомах Pt [65] и сокращению расстояния Pt–Pt, что в свою очередь облегчает разрыв C–H связи в молекуле метанола [66]. Таким образом, улучшение кинетики электроокисления метанола на сплавах PtRu достигается на счет комбинации бифункционального и электронного эффектов [66]. В настоящее время некоторые авторы указывают, что причина большей эффективности PtRu не в бифункциональном механизме, а в наличии дефектной структуры [67]. Однако, при исследовании наноразмерных катализаторов состава Pt-Ru, появляются новые особенности: обнаруживается большая эффективность для нанокатализаторов, где Pt и Ru не находятся в состоянии сплава, а напротив, представляют собой смесь металлической фазы

Pt и оксида/гидроксида рутения RuO_xH_y , обладающего электронной и протонной проводимостью [68–70]. В настоящее время исследуются как сплавы с металлическим Ru, так и катализаторы с RuO_xH_y в качестве оксидного носителя (см. обзоры [71–73]).

Не только рутений, но и другие металлы – источники кислородных групп $\text{M-OH}_{\text{адс}}$ представляют интерес как дополнительные компоненты, позволяющие ускорить электроокисление метанола. Такие металлы называют оксофильными, к ним можно отнести также Sn, Rh, Ir, Pd, Ni, Cu, Ag и др.

Олово давно рассматривается как более дешевая альтернатива рутению в биметаллической композиции и подобно рутению хорошо активирует воду и улучшает эффективность Pt за счет бифункционального механизма [64, 74, 75]. Однако серьезно влияет молярное соотношение Pt:Sn [76, 77] и способ синтеза [78], т.к. Sn препятствует адсорбции метанола и в большом количестве дает отрицательный эффект [74]. По этой причине Sn рассматривается и в виде легирующего компонента [77], и в виде оксидного носителя SnO_x [75]. При этом улучшающий эффект может наблюдаться для окислительной десорбции $\text{CO}_{\text{адс}}$, но не для метанола [79], т.к. Sn не облегчает разрыв C–H, в отличие от Ru [80], хотя и этот вопрос остается спорным [81–84].

Родий, аналогично рутению, способствует ускорению электроокисления метанола на платине за счет формирования активных кислородных групп при малом перенапряжении (бифункциональный эффект) и ослабления связи Pt–CO (электронный эффект) [85]. Некоторые исследования обнаруживают большую стабильность биметаллического катализатора PtRh/C в сравнении с PtRu/C [86]. Однако и индивидуальный Rh рассматривается как катализатор для электроокисления метанола в щелочной среде [87, 88].

Палладий также рассматривается и как дополнительный компонент, и как альтернатива платине, особенно в щелочной среде [89, 90]. Сплав PtPd оказался более активным, чем Pt в электроокислении метанола в кислой среде, несмотря на отсутствие активности у индивидуального Pd [91] (предположительно, Pd не проявляет активности в кислой среде, потому что в

этих условиях затруднена адсорбция и диссоциация воды на Pd [92]). В данном случае эффект нельзя объяснить бифункциональностью, поскольку и Pt, и Pd адсорбируют $\text{OH}_{\text{адс}}$ примерно в одной области потенциалов. Авторы предположили, что поверхность блокирует $(\text{COH})_{\text{адс}}$, требующий 3 соседних атома Pt, и это условие не выполняется при введении Pd (до 33 %). В этом случае электроокисление метанола идет через другой адсорбат $(\text{CO})_{\text{ад}}$ с большей скоростью [91]. Увеличение активности в кислой среде при сплавлении Pt с Pd наблюдали также в [93, 94]. В щелочной среде катализаторы на основе Pd рассматриваются как замена Pt, поскольку демонстрируют высокую активность в электроокислении метанола и в меньшей степени подвержены отравлению CO [95, 96].

Переходные металлы, такие как Co, Fe, Ni, Cu и др., добавляются к Pt для изменения структуры кристаллической решетки, что способствует увеличению каталитической активности. Кроме того, легирование позволяет уменьшить долю благородного металла в катализаторе, что, в свою очередь, уменьшает его стоимость [97]. Большое внимание уделяется исследованию частиц структуры оболочка-ядро, которые проявляют большую активность, но могут проигрывать в стабильности [98]. Однако, несмотря на большое число исследований, на данный момент нет однозначных рекомендаций по составу и способу синтеза, т.к. результаты разных научных групп противоречивы [97].

Схожая ситуация наблюдается для катализаторов электроокисления этанола. Множество катализаторов различного состава и морфологии были синтезированы и описаны (см, например, обзор [99]). Улучшение каталитической способности происходит за счет электронного и бифункционального эффектов. Рутений и олово рассматриваются как наиболее эффективные оксофильные допанты, но они не ускоряют разрыв C–C [100]. Наличие Ru и Sn приводит к увеличению общего тока, но за счёт C2 маршрута, в то время как выход CO_2 уменьшается. Детальные исследования показали, что разрыв C–C связи в молекуле этанола оказался чувствительным к кристаллической структуре поверхности катализатора.

Общая тенденция такова: грани Pt (100) и (110) более эффективны в разрыве C–C связи, в то время как (111) более активна в целом (за счет C2-пути с формированием уксусной кислоты) и легче окисляет CO [2]. Высокоиндексные грани, представляющие собой ступенчатые (вицинальные) поверхности, часто демонстрируют большую активность. Путем управления морфологией частиц можно обеспечить нужное соотношение требуемых граней, например, в кубических наночастицах будут преобладать грани (100). Комбинацией состава и структуры поверхности можно добиться высокой эффективности катализатора в электроокислении этанола с большим выходом по CO₂.

Стоит отметить, что на кинетику процесса может оказывать влияние и природа носителя катализатора, и способ синтеза. Традиционно в качестве носителей используются углеродные материалы (сажа, нанотрубки, графен и др.). Они позволяют получать устойчивые дисперсии наночастиц и снизить долю благородного металла в катализаторе. В работах группы Смирновой Н.В. исследовали влияние морфологии углеродного носителя при одинаковом способе синтеза катализаторов – электрохимическом диспергировании. Результаты показали, что размер наночастиц Pt изменялся в ряду Pt/графен < Pt/сажа < Pt/нанотрубки, та же зависимость наблюдалась для величины перенапряжения электроокисления CO и этанола [101].

Улучшить свойства углеродных носителей можно посредством введения гетероатомов (B, N, S и др.), они позволяют улучшить химическую стабильность и проводимость, усилить связь между металлом и подложкой [102, 103]. Особенный интерес представляют N-допированные углеродные материалы, поскольку предполагается участие азота в формировании OH_{адс} [104–107].

Еще одна широко исследуемая группа носителей – оксиды металлов (Sn, Ce, Ti, Mo, W и др.). Как правило, их роль заключается в генерации адсорбированных гидроксидов и модификации электронного состояния металла-катализатора. Основной недостаток таких материалов – малая

электропроводность, поэтому часто используют смешанные оксиды или комбинируют их с углеродными материалами или проводящими полимерами [102].

Отдельного внимания заслуживает вопрос, который до сих пор не обсуждался в литературе – условия тестирования катализаторов сложного состава. Учитывая, что на свойства таких катализаторов оказывают влияние столь многочисленные и разнообразные факторы, для подведения некоторых обобщений требуется провести сравнение между катализаторами. Однако именно это представляет определенные сложности, поскольку условия аттестации получаемых катализаторов могут существенно варьировать от работы к работе. В качестве доказательного примера можно рассмотреть таблицу 2, в которой обобщены результаты ряда работ для синтезируемых катализаторов РОМ разного состава. В таблице специально опущены условия синтеза и тип подложек катализаторов, соотношение металлических компонентов, а основной фокус сделан на условиях их электрохимической аттестации.

Таблица 2. Краткий обзор условий электрохимических испытаний некоторых Pt-содержащих каталитических систем, описанных в литературе.

Электролит/ Концентрация метанола	E_{onset} , В ЭС	E_{peak} , В ЭС	ЭХАП (метод) м ² /г металла	Скорость развертки, мВ/с	E_{st} , В для стационарных кривых ЭС	Ссыл ка
Pt-Ru каталитические системы						
0.1 М HClO ₄ / 1 М CH ₃ OH	-	-	-	5	-	[108]
0.5 М H ₂ SO ₄ / *1 М CH ₃ OH	-	-	-	#10	0.85 СВЭ	[109]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	0.39 ОВЭ	0.77 ОВЭ	64.1 (CO)	10	-	[110]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 2 М CH ₃ OH	0.310 ОВЭ	1.06 ОВЭ	427 (CO)	20	0.2 в МЭБ	[111]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	0.4 ОВЭ	0.95 ОВЭ	113.4 (Cu)	50	0.4... 0.7 ОВЭ	[112]
Pt-Ru-Ni каталитические системы						
0.1 М H ₂ SO ₄ / 2 М CH ₃ OH	0.02 Ag/AgCl	0.55 Ag/AgCl	**35 (H)	100	0.66 Ag/AgCl	[113]
1 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	0.468 (CO) ОВЭ	-	38.46 (CO)	15	-	[114]
Pt-Rh каталитические системы						
0.5 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	-	-	32.9 (H)	#50	0.6 Ag/AgCl	[115]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 0.5 М CH ₃ OH	0.4 ОВЭ	0.86 ОВЭ	15 (CO)	50	-	[116]
Pt-Pd каталитические системы						
0.1 HClO ₄ / 1 М CH ₃ OH		0.62 Ag/AgCl	19.7 (H)	50	0.62 Ag/AgCl	[94]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 0.5 М CH ₃ OH		0.7 Ag/AgCl	57 (H)	20	0.3, 0.5 Ag/AgCl	[117]
0.1 HClO ₄ / 0.5 М CH ₃ OH	-	-	50 (H)	50	0.836 ОВЭ	[118]
Pt-Ir каталитические системы						
0.5 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	-	0.68 Ag/AgCl	78 (CO)	100	0.6 Ag/AgCl	[119]
0.1 HClO ₄ / 0.5 М CH ₃ OH	0.58 ОВЭ	-	60.5 (H)	50	0.8 ОВЭ	[120]
Pt-Co каталитические системы						
0.5 М H ₂ SO ₄ / 0.5 М CH ₃ OH	0.51 (CO) СВЭ	0.61 СВЭ	**58.5 (H)	50	0.5 НКЭ	[121]
0.5 М H ₂ SO ₄ / 1 М CH ₃ OH	0.34 НКЭ	0.7 НКЭ	**55.8 (H)	50	0.8 НКЭ	[122]
1 М H ₂ SO ₄ / 2 М CH ₃ OH	0.378 Ag/AgCl	0.778 Ag/AgCl	**320 (H)	#10... 100	0.7 Ag/AgCl	[123]

0.5 M H ₂ SO ₄ / 0.5 M CH ₃ OH	0.1 НКЭ	-	-	20	0.4 НКЭ	[124]
Pt-Fe каталитические системы						
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH	-	0.618 Ag/AgCl	-	100	0.618 Ag/AgCl	[125]
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH	-	0.621 Ag/AgCl	-	20	0.5 Ag/AgCl	[126]
Pt-Sn каталитические системы						
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH	0.15 (Ag/AgCl)	0.71 Ag/AgCl	**73.4 (H) **74.9 (CO)	#50	-	[127]
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH	0.41 Ag/AgCl	0.65 Ag/AgCl	**75.5 (H)	50	0.6 Ag/AgCl	[128]
Pt-Ni каталитические системы						
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH*	-	0.88 ОВЭ	**119 (H) **160 (CO)	#5	0.5... 0.7	[129]
0.5 M H ₂ SO ₄ / 1 M CH ₃ OH	0.3 НКЭ	-	**102 (CO)	50	0.6 НКЭ	[130]
Pt-Cu catalytic systems						
0.1 M HClO ₄ / 0.5 M CH ₃ OH	0.59 ОВЭ	-	**37 (H) **32 (CO)	20	0.87, 0.6 ОВЭ	[131]
0.1 M HClO ₄ / 0.5 M CH ₃ OH	0.65 ОВЭ	-	**42.4 (H)	50	0.7 ОВЭ	[132]
<p>ЭС – электрод сравнения; НКЭ – насыщенный каломельный электрод; СВЭ – стандартный водородный электрод; ОВЭ – обратимый водородный электрод; * - исследовано влияние концентрации метанола на токовый отклик; ** - ЭХАП нормирована на г Pt; # - приведена зависимость токового отклика от квадратного корня скорости развертки</p>						

Из таблицы 2 видно, что вследствие разных условий электрохимической аттестации не всегда представляется возможным провести сравнительный анализ даже внутри группы каталитических материалов с металлами одной природы, поскольку используются разные по природе и концентрации рабочие растворы, методы определения ЭХАП, условия определения ЭХАП, условия тестирования катализаторов в РОМ. В результате отсутствия единого методического подхода к аттестации катализаторов, вопросы о влиянии второго компонента на кинетику окисления спиртов остаются открытыми. Общепринятым в настоящее время объяснением эффективности

биметаллических катализаторов в РОМ и РОЭ является бифункциональный механизм процесса и изменение электронной структуры платины.

Однако второй металл может принимать непосредственное участие, например, в электроокислении интермедиатов. Ранее нашей группой было изучено электроокисление формальдегида на палладиевых наночастицах. Эксперименты показали, что при увеличении рН электролита до 14 расширяется диапазон концентрационной чувствительности электрода, а значит, токовый отклик связан с концентрацией метилен-гликолята. Кроме того, было обнаружено селективное электроокисление формальдегида на палладиевых частицах в присутствии метанола и формиата [133]. Учитывая, что в щелочной среде в целом ряде работ продемонстрирована высокая эффективность палладийсодержащих катализаторов для РОМ, такой результат является весьма интересным, но до сих пор не нашел своего объяснения. Рассмотрим далее вопросы электроокисления альдегидов и их селективного определения в присутствии спиртов.

1.5 Электроокисление альдегидов

Электроокисление альдегидов, как правило, рассматривается либо в связи с уточнением механизма электроокисления спиртов [134], либо в целях их аналитического определения при создании амперометрических сенсоров [103, 135, 136]. Последняя задача является актуальной, поскольку и формальдегид, и ацетальдегид представляют собой высокотоксичные примеси, содержащиеся в воде и водно-спиртовых растворах, имеющие довольно низкие ПДК (см. таблицу 1). Классические методы определения альдегидов – газовая хроматография [137, 138], высокоэффективная жидкостная хроматография [14, 139], спектроскопия [140] – не являются экспрессными, иногда требуют предварительной пробоподготовки. Именно это обусловило повышенный интерес к амперометрическому определению альдегидов.

Создаваемые сенсоры можно подразделить на два типа: на основе ферментов и на основе неорганических катализаторов. В [133] были подробно проанализированы работы, предлагающие сенсоры на формальдегид. Однако определение ацетальдегида, как было сказано выше, также является актуальной задачей. В таблице 3 приведен краткий обзор работ, использующих амперометрический подход для определения ацетальдегида. Как видно, публикаций, предлагающих неорганические катализаторы для селективного определения ацетальдегида, немного. Все они сосредоточены на водных растворах, тогда как контроль за содержанием альдегидной фракции наиболее важен в водно-этанольных растворах (пищевая и фармацевтическая промышленность).

Таблица 3. Краткий обзор сенсорных систем для определения альдегидов.

Электроактивный материал	Условия	Диапазон концентраций	Предел обнаружения	Ссылка
PNR/AldDH-NAD ^{ox}	I(t), 0.1 М КФБ pH 7	10...60 мкМ	2.6 мкМ	[16]
AldDH + диафороза/Pt	I(t), 0.1 М КФБ pH 7.5	1...500 мкМ	-	[141]
AldDH + NADH + медиатор	I(t), 0.05 М КФБ pH 7	0.005...0.5 мМ	1 мкМ	[142]
AldH + NADH + K ₃ [Fe(CN) ₆] (медиатор)	Спектроэлектрохимически, КФБ + KCl pH 8	5...250 мкМ	-	[143]
Ni нанопровода	I(t), 0.1 М KOH	-	9.35 мкМ	[135]
Cu[Fe(CN) ₄ NO]/GC	ЦВА, КФБ pH 7.4	25 нМ ... 0.25 М	410 нМ	[144]
CeO ₂ -MWCNT/GC	ЦВА, 50 мВ/с 0.1 М KNO ₃	0.01...10 мМ	7.4 нМ	[19]
CuCl/Cu	ЦВА, 50 мВ/с 0.1 М NaOH	2...50 мМ	-	[145]
PNR – поли-(нейтральный красный); AldDH – альдегиддегидрогеназа; NADH – никотинамидадениндинуклеотид; MWCNT – многостенные углеродные нанотрубки, КФБ – калий-фосфатный буфер				

Отсутствие работ по амперометрическому определению ацетальдегида в водно-спиртовых растворах на неорганических катализаторах обусловлено тем, что вероятность перекрестной чувствительности к спирту весьма высока.

1.6 Заключение к главе 1

Анализ литературы, посвященной механизмам электроокисления метанола, этанола и их интермедиатов на катализаторах разного типа, позволяет заключить, что в настоящее время наиболее подробно механизм изучен для платины. При этом в рассматриваемых механизмах часто не учитывается наличие различных химических стадий, изменяющих состав раствора спирта, особенно высоких концентраций.

Переход к катализаторам сложного состава, облегчающим реакцию окисления спирта, привел к развитию различных теорий воздействия дополнительных компонентов на активность платины. В то же время, отсутствие единообразной методологии характеристики таких катализаторов и изучения на них кинетики и механизма РОМ и РОЭ не позволяет провести сравнительный анализ и установить общие черты во влиянии дополнительного компонента.

Таким образом, установление закономерностей процесса электроокисления спирта на катализаторах сложного состава до сих пор остается актуальной задачей. Ее решение будет полезно и для аналитической задачи селективного определения альдегидов в спиртовых растворах.

ГЛАВА 2

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В главе приведено описание основных методических подходов, используемых для синтеза и аттестации морфологии, состава и свойств катализаторов на основе металлов платиновой группы и серебра. Показаны методические приемы, используемые при подготовке электродов, растворов и ячеек для электрохимических измерений.

2.1 Материалы и реактивы

Для приготовления фоновых растворов использовались KNO_3 , KCl (х.ч., Химмед), NaClO_4 ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, France), H_2SO_4 , HNO_3 (х.ч., Химмед), HClO_4 (Спектр-Хим), KOH , NaOH , (х.ч., Химмед), KH_2PO_4 (х.ч., Диа-М).

Для приготовления рабочих электролитов использовались метанол (MeOH) (х.ч., Химмед), этанол (EtOH) (95%, Ферейн), метаналь (муравьиный альдегид, формальдегид, FA) (37% водный р-р, стабилизированный 10-15% метанола) (Sigma-Aldrich, Нидерланды), этаналь (уксусный альдегид, ацетальдегид, AA) (99.5%, Acros Organics), муравьиная кислота (99.7%, Авогадро), уксусная кислота (х.ч., ЭКОС-1). Из-за сильной летучести ацетальдегида при комнатной температуре для добавления в электрохимическую ячейку использовался не чистый ацетальдегид, а его холодный концентрированный раствор (1.79 М). Этанол предварительно очищен от альдегидных примесей [146] и подвергнут перегонке.

Для приготовления каталитических слоев использовались соединения драгоценных металлов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar), RhCl_3 (АМС Групп), RuCl_3 (АМС Групп), H_2PtCl_6 (ОАО “Аурат”), AgNO_3 ($\geq 99\%$, Химмед), р-р Nafion DE-1021 (10 масс. %, DuPont), пиррол (Py) (98+%, Alfa Aesar, предварительная перегонка в атмосфере аргона при 130 °С), а также коммерческие катализаторы Pt/C (40%, Прометей РД, Ltd., Russia), PtRu/C

(60%, HiSPEC® 10300 1:1 ат. соотн. Pt и Ru, Johnson Matthey, Великобритания).

Для приготовления всех растворов применялась тридистиллированная вода.

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования были выбраны как компактные металлические электроды (Ag, Au, Pt) в форме диска диаметром 1 мм (геометрическая площадь 0.008 см²), так и наночастицы индивидуальных благородных металлов (Ag, Pd, Pt, Rh, Ru) и соосажденные частицы PtRu и PdRh, электроосажденные на инертный стеклоуглеродный электрод (СУЭ), а также композитные материалы металл-полипиррол. Электрохимическое поведение модифицированных электродов было изучено в отношении реакций окисления низших алифатических спиртов (метанол, этанол), соответствующих им альдегидов (формальдегид, ацетальдегид) и карбоновых кислот (уксусная, муравьиная).

2.3 Синтез композитных материалов палладий-полипиррол и серебро-полипиррол

2.3.1 Синтез композита серебро-полипиррол (Ag-PPy)

Образцы композитов серебро-полипиррол были получены в процессе одностадийного химического редокс-синтеза. Восстановитель - пиррол (Py) был очищен методом вакуумной перегонки непосредственно перед синтезом, в качестве окислителя использовался нитрат серебра. Растворы пиррола (0.5 л, 100 мМ) и нитрата серебра (0.5 л, 2 мМ) были смешаны в закрытой колбе, защищенной светоотражающей фольгой. Синтез композита серебро-полипиррол осуществлялся в течение 13 дней, ежедневно снимались спектры поглощения раствора синтеза, затем он подвергался ультразвуковой обработке в течение 5 ч. Чтобы ускорить коагуляцию наночастиц в раствор синтеза добавлялся карбонат аммония. Осадок был отделен и промывался водой до тех пор, пока на спектре промывных вод не исчезли признаки присутствия

пиррола. Промытый порошок подвергался вакуумной сушке на линии Шленка.

2.3.2 Синтез композита палладий-полипиррол (Pd-PPy)

Схожим образом были получены образцы композита палладий-полипиррол, однако были некоторые отличия (таблица 4).

Таблица 4. Сравнение параметров синтезов композитов Ag-PPy и Pd-PPy.

Условия	Ag-PPy	Pd-PPy
Окислитель	AgNO ₃ (<i>c</i> = 1 мМ)	[Pd(NH ₃) ₄]Cl ₂ (<i>c</i> = 1 мМ)
Восстановитель	пиррол (<i>c</i> = 50 мМ)	пиррол (<i>c</i> = 10 мМ)
Растворитель	Вода	Вода
Время синтеза	14 суток	10 суток
Обработка ультразвуком	В течение 5 ч каждые сутки	В течение 5 ч первые 5 суток
Коагулянт	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃
Промывание	Шестикратно	Шестикратно
Концентрация композита в суспензии	6 мг/мл	7.9 мг/мл

В колбу емкостью 1 л поочередно были добавлены 0.5 л раствора пиррола (*c* = 20 мМ) и 0.5 л раствора [Pd(NH₃)₄]Cl₂·H₂O (*c* = 2 мМ) в воде. Полученная смесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 5 суток. Далее еще на 5 суток раствор синтеза оставляли в неподвижном виде для завершения реакции. В полученный коллоидный раствор было добавлено небольшое количество коагулянта (NH₄)₂CO₃ с целью осадить наночастицы композита. Осадок композита шестикратно промывался водой с использованием водоструйного насоса и трижды – ацетонитрилом, часть которого затем была удалена вакуумным насосом. Замена воды на ацетонитрил является отличием от описанной ранее методики [147] и

обусловлена большей летучестью данного растворителя, что является преимуществом при нанесении композита на электрод капельным методом. Концентрация композита в полученной суспензии составляла 7.9 мг/мл.

2.4 Подготовка электродов и растворов

2.4.1 Подготовка электродов

Гладкий дисковый рабочий электрод (стеклоуглеродный, платиновый, золотой, серебряный) полировался перед электроосаждением алмазной суспензией (1 $\mu\text{м}$) на шлифовальном вельюре шероховатостью 1 $\mu\text{м}$, промывался спиртом и водой, и выдерживался в воде в ультразвуковой ванне в течение 5 мин для удаления остатков алмазных частиц с поверхности электрода.

2.4.2 Приготовление растворов

Растворы готовились в мерной колбе путём растворения навески твердого вещества или отмеренного объёма жидкости в тридистиллированной воде. Для электрохимических измерений 15 мл раствора помещались в электрохимическую ячейку, затем из раствора удалялся растворенный кислород с помощью вакуумирования на линии Шленка и атмосфера менялась на аргоновую (аргон о.с.ч.).

Растворы метанола и этанола с концентрацией ≤ 1 М готовились добавлением в ячейку с водным фоновым электролитом определенных аликвот. Более концентрированные водно-спиртовые растворы электролитов готовились в мерных колбах.

2.5 Модификация поверхности электрода

2.5.1 Электроосаждение наночастиц металлов

Электроосаждение металлических наночастиц вели в гальваностатическом режиме (если не указано иное) при плотности тока -20 мА см^{-2} и пропущенном катодном заряде в 600 мКл см^{-2} (в режиме выделения водорода) на стеклоуглеродном электроде (в форме диска площадью 0.07 см^2)

из 1 мМ растворов солей соответствующих металлов (Pd, Rh, Ru, Pt) на фоне 0.1 М KCl. Электроосаждение биметаллических наночастиц вели из смешанных растворов солей концентрацией 0.5 мМ каждая. Для электроосаждения Pt использовался водный раствор гексахлорплатиновой кислоты (73 мМ). Платина слабо адсорбируется на стеклоуглерод, поэтому в раствор вводилась добавка ацетата свинца (7 мМ), чтобы обеспечить электроосаждение платины. Процедура осаждения в этом случае проходила в 3 этапа: 30 с при -20 mA cm^{-2} , затем 30 с при 20 mA cm^{-2} и снова 30 с при -20 mA cm^{-2} .

2.5.2 Модификация поверхности электрода каталитическими чернилами

Каталитический слой создавался нанесением на поверхность электрода капли каталитических чернил объёмом 3 мкл 3 раза для электрода площадью 0.2 cm^2 и 1 мкл 2 раза для электрода площадью 0.07 cm^2 . Каталитические чернила представляли собой суспензию катализатора (п. 2.1.) в смеси воды (0.4 мл) и изопропанола (0.2 мл) с добавлением раствора Nafion (масса сухого Nafion рассчитывалась равной массе сажи в катализаторе).

2.5.3 Модификация поверхности электрода композитами на основе полипиррола

Для исследования электрохимических свойств композита Ag-PPy его порошок ресуспендировался в воде (6 мг/мл) с добавлением раствора Nafion (60 % от массы композита), смесь перемешивалась в ультразвуке 15 мин и наносилась капельным путем на очищенную поверхность стеклоуглеродного электрода (12 мкг Ag-PPy). После испарения воды на электроде оставалась пленка, готовая к электрохимическим испытаниям.

В случае композита Pd-PPy суспензия, наносимая на электрод, готовилась в эппендорфе (в 50 мкл раствора композита в ацетонитриле (7.9 мг/мл) было добавлено 2.12 мкл водного раствора Nafion в качестве связующего), затем обрабатывалась ультразвуком в течение 30 мин и наносилась на поверхность электрода капельным путем (0.740 мкл). Электрод

с высохшей плёнкой помещали в трёхэлектродную электрохимическую ячейку, заполненную фоновым раствором с рН 1, и выдерживали в потенциостатическом режиме при потенциале -200 мВ в течение 30 мин без перемешивания для активации поверхности наночастиц палладия.

2.6 Характеристика свойств катализаторов

2.6.1 Характеристика морфологии и состава

Состав полученных порошков композита серебро-полипиррол характеризовали несколькими методами. Термогравиметрический анализ (ТГА) совместно с дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) был выполнен на синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx (NETZSCH, Germany) в атмосфере воздуха со скоростью нагревания 5 °С/мин в пределах 30...800 °С.

Элементный HCNS-анализ был проведен с помощью элементного анализатора Vario EL cube (Elementar GmbH, Germany), реализующего метод сжигания пробы в чистом кислороде с последующим разделением газов и регистрацией сигнала на катарометре.

Энергодисперсионный анализ (EDX) осуществлялся на приставке INCA Energy (Oxford Instruments, UK) к электронному микроскопу Zeiss LEO SUPRA 25 (Germany), на котором были получены микрофотографии образца, демонстрирующие его морфологию и структуру. Образец представлял собой высушенную каплю суспензии композита на гладкой платиновой пластине.

Рентгенофазовый анализ порошка композита проводился на дифрактометре ДРОН-2.0 (Россия) для углов 2θ от 20° до 80°.

¹H-ЯМР-спектроскопия применялась для исследования химического состава электролитов, содержащих спирты и альдегиды. Для анализа использовались растворы в D₂O. ЯМР эксперименты проводились на спектрометре Bruker Avance III 400 с рабочей частотой 400.22 МГц. Химические сдвиги измерялись относительно TMS.

2.6.2 Характеристика ЭХАП

Определение площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП) частиц Pd, Rh, Ru, Pt, PtRu, Pt/C, PtRu/C осуществляли по десорбции CO, кислорода или металла (Cu, Pb), адсорбции/десорбции водорода, измеряя заряд адсорбции/десорбции монослоя адатомов в потенциодинамическом режиме. ЭХАП находили по формуле

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q}{Q_0},$$

где Q – измеренный заряд десорбции компонента [мкКл], Q_0 – удельный заряд десорбции компонента, соответствующий 1 см² ЭХАП, [мкКл см⁻²]: для металлов платиновой группы $Q_0(\text{H}) = 210$ мкКл см⁻²; $Q_0(\text{Cu}) = Q_0(\text{CO}) = Q_0(\text{O}) = 420$ мкКл см⁻² [148]. Некоторые параметры электрохимических процедур указаны в таблице 5.

Определение ЭХАП по десорбции CO проводили в 0.1 М NaOH или 0.1 М HClO₄. Снимали фоновую ЦВА при скорости развертки 20 мВ/с в инертной атмосфере, затем заменяли атмосферу в ячейке на CO, электролит насыщали CO в течение 20 мин при перемешивании. CO химически адсорбируется на поверхность металла необратимо, но может быть десорбирован электрохимически [8, 148]. Для этого снимали ЦВА в электролите, насыщенном CO, при анодном сканировании наблюдается пик окислительной десорбции CO (рис. 7а). Интегрируя пик электроокисления CO на первом цикле, используя в качестве базовой линии фоновую кривую в инертной атмосфере, находили заряд десорбции и вычисляли ЭХАП.

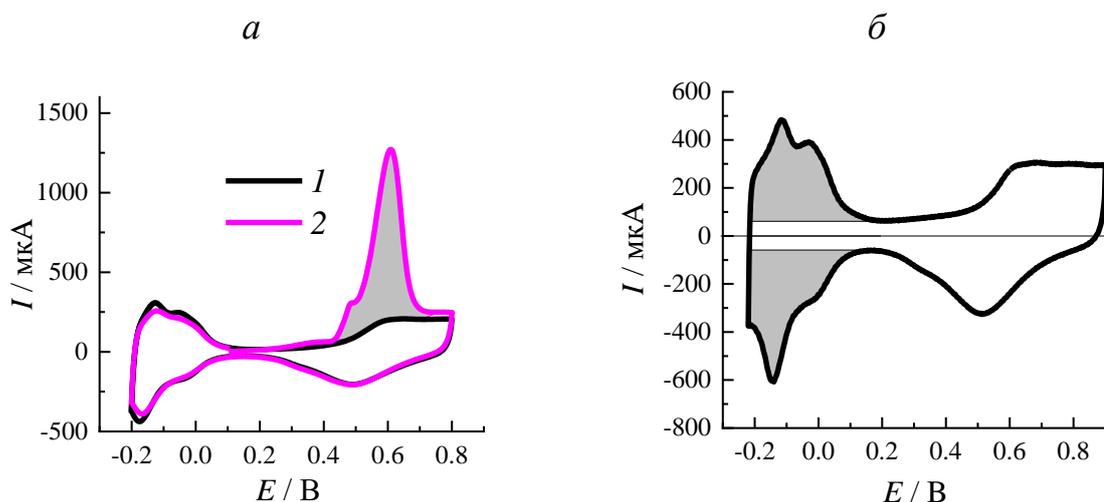


Рисунок 7 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного каталитическими чернилами Pt/C. а) Определение ЭХАП по десорбции СО в растворе 0.1 М НСlО₄: 1 – атмосфера Ar, 2 – атмосфера СО, скорость 20 мВ/с. б) Определение ЭХАП по адсорбции/десорбции водорода в растворе 1 М НСlО₄, атмосфера Ar, скорость 100 мВ/с.

Определение ЭХАП по десорбции водорода проводили в растворах НСlО₄. Метод предполагает адсорбцию Н_{ад} при потенциале недонапряжения (UPD) выделения Н₂, поэтому важно ограничить катодный предел циклирования до начала выделения молекулярного водорода [148], для чего снимается ряд вольтамперограмм с разными катодными пределами. На выбранной вольтамперограмме вычисляют заряды адсорбции и десорбции водорода с вычетом емкостного тока, для оценки ЭХАП используют среднее значение заряда (рис. 7б) [8]:

$$\text{ЭХАП} = \frac{Q_{ads}(H) + Q_{des}(H)}{2} \cdot \frac{1}{Q_0(H)}$$

Таблица 5. Параметры методов измерения ЭХАП.

Метод	Металл	Электролит	Э/х процедура	Q_0 , мкКл/см ²
CO	Pt, Pd, Rh, Ru	0.1 М HClO ₄	-0.2 В ... 0.8 В 20 мВ/с	420
		0.1 М NaOH	-0.5 В ... 0.4 В 20 мВ/с	
H	Pt, Rh	1 М HClO ₄	-0.22 В ... 0.9 В 100 мВ/с	210
		0.1 М HClO ₄	-0.2 В ... 0.9 В 100 мВ/с	
O	Pd, Rh	0.1 М NaOH	Серия ЦВА от -0.7 В ... 0.2 В до -0.7 В ... 0.8 В 50 мВ/с	420
Cu	Pt, Pd	0.1 М HClO ₄ + 10 мМ CuSO ₄	0.05 В ... 0.9 В 100 мВ/с	420
Pb	Ag	0.1 М KNO ₃ + 10 мМ Pb(NO ₃) ₂	-0.37 В ... 0.1 В 50 мВ/с	260

Определение ЭХАП по десорбции кислорода предполагает предварительное нахождение анодного потенциала, при котором на поверхности металла образуется монослой адатомов O [148]. Для этого снимали серию ЦВА, меняя анодный предел от 0.2 до 0.8 В с шагом 0.05 В, т.к. с увеличением анодного предела увеличивается доля заполнения поверхности O_{ад}. По вольтамперограммам оценивали заряд пика десорбции кислорода при катодной развертке с вычетом емкостного тока и строили его зависимость от анодного предела (рис. 8). Согласно [149] точка перегиба на этой зависимости соответствует заряду монослоя адсорбированного кислорода, и этот заряд использовался для оценки ЭХАП.

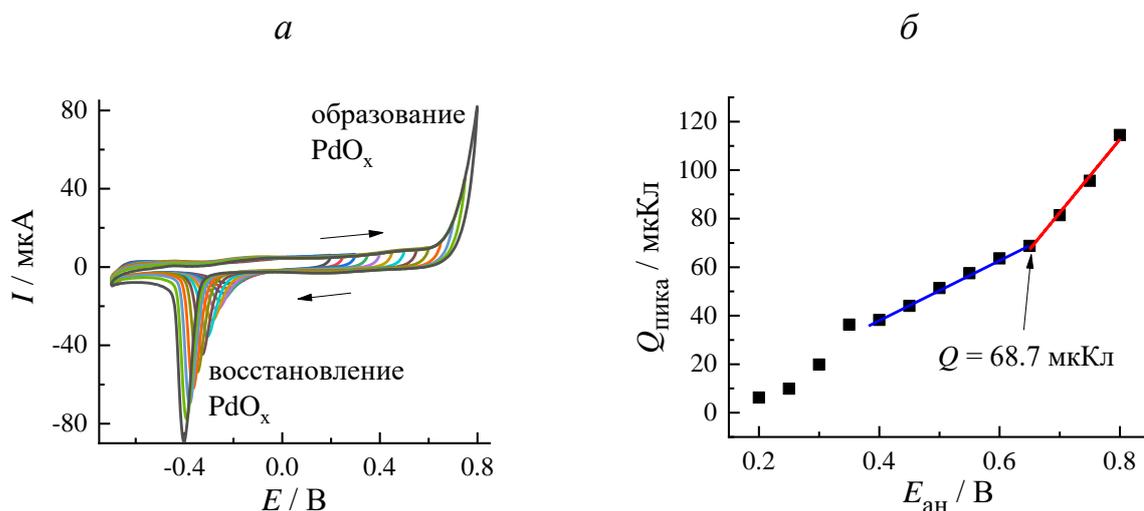


Рисунок 8 – а) ЦВА электроосаждённого палладия на СУ в 0.1 М NaOH, анодный предел изменяется от 0.2 В до 0.8 В с шагом 0.05 В, скорость развёртки 50 мВ/с. б) Зависимость заряда пика десорбции кислорода от анодного предела.

Еще одним способом измерения ЭХАП была десорбция моноатомных слоев металлов, образовавшихся при потенциале недонапряжения (UPD) [148]. ЭХАП платина- и палладийсодержащих катализаторов измеряли в растворе 10 мМ CuSO₄ в 0.1 М HClO₄, интегрируя пик на ЦВА (рис. 9а), определяли заряд десорбции меди, используя фоновую кривую в качестве базовой линии.

Для измерения ЭХАП серебрясодержащих электродов использовался метод десорбции адатомов свинца. Стеклоуглеродный электрод со слоем электроосажденного серебра или композита серебро-полипиррол помещался в электрохимическую ячейку с раствором 10 мМ Pb(NO₃)₂ в 0.1 М KNO₃ в качестве электролита. Важно было тщательно деаэрировать раствор электролита, чтобы исключить влияние электровосстановления кислорода. Снимались ЦВА в пределах -0.37 ... 0.1 В со скоростью развертки 50 мВ/с. На ЦВА появляются пики сорбции (-0.35 В) и десорбции (-0.26 В) монослоя свинца (рис. 9б). Основа методики взята из [150], однако фоновый раствор заменен на KNO₃. Авторы указывают удельный заряд 260 мкКл см⁻². Данный

способ измерения площади серебряных частиц использовался в [151]. Однако стоит отметить, что данный способ измерения площади имеет ограничение по размеру частиц: он не подходит для частиц менее 40 нм [152].

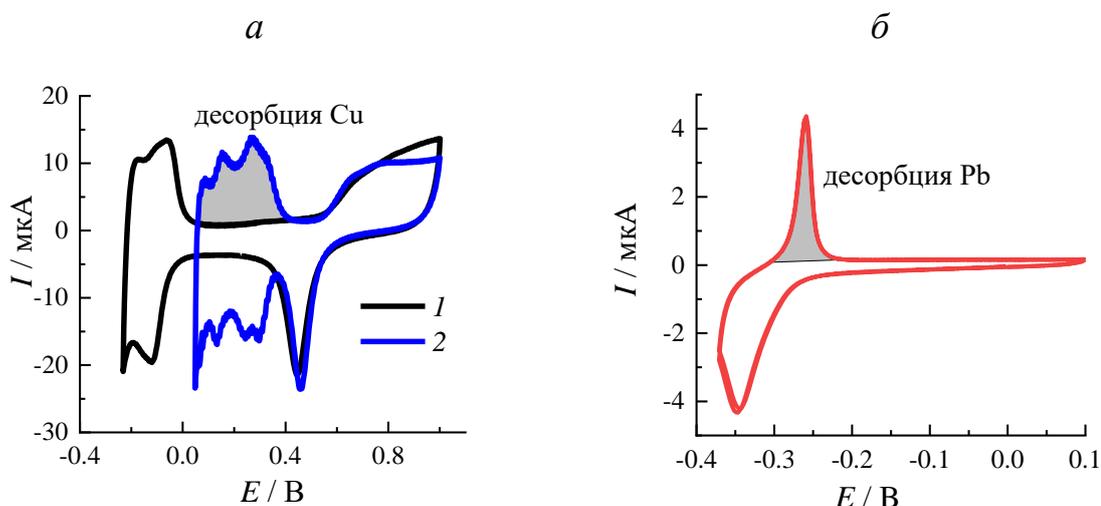


Рисунок 9 – а) ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного слоем электроосажденного Pd, в 0.1 М HClO₄ (1) с добавлением 10 мМ CuSO₄ (2). б) ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного слоем электроосажденного Ag, в 0.1 М KNO₃ с добавлением 10 мМ Pb(NO₃)₂.

2.7 Характеристика электрохимической активности модифицированных электродов

2.7.1 Испытания в трёхэлектродной ячейке

Электрохимические испытания проводились в трехэлектродной стеклянной ячейке (рис. 10), где в качестве рабочего электрода использовался один из вышеперечисленных электродов. Вспомогательным электродом служила платиновая фольга, а электродом сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод (в кислой и нейтральной среде) или ртутно-оксидный (в щелочных растворах) (табл. 6), отделенные от рабочего раствора двойной стеклянной фриттой. Эксперименты проводились в атмосфере аргона или кислорода (если не указано иное), растворы дегазировались на вакуумной линии Шленка. Для электрохимических измерений использовались

потенциостаты Elins P-20X (Россия) и Autolab PGSTAT101 (Metrohm Autolab, The Netherlands).

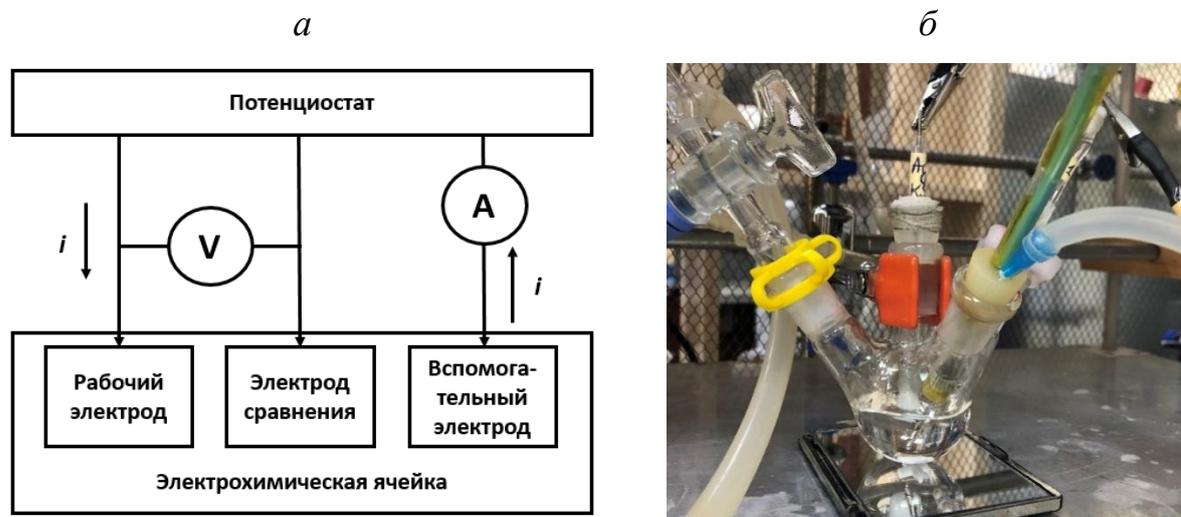


Рисунок 10 – Трёхэлектродная электрохимическая ячейка: а) принципиальная схема, б) фото рабочей ячейки.

Для исследования чувствительности электродов снимались циклические вольтамперограммы в водных или водно-этанольных растворах с добавлением аликвот электроактивных соединений. Электродные потенциалы на ЦВА далее приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода, если не указано иное.

Таблица 6. Электродные потенциалы используемых электродов сравнения относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

Электрод сравнения	E , В относительно СВЭ
Ag/AgCl, KCl (нас.)	0.197
Hg/HgO, 0.1 М NaOH	0.177
ОВЭ	$-0.059 \cdot \text{pH}$

2.7.2 Метод добавок

Метод добавок использовался, чтобы выявить влияние интермедиатов электроокисления спиртов и установить их вклад в токовые отклики. Аликвоты альдегидов и кислот добавлялись в растворы, уже содержащие

метанол, и снимались ЦВА. При этом порядок добавления реагентов мог изменяться.

2.7.3 Метод вращающегося дискового электрода

Метод вращающегося дискового электрода использовался для изучения кинетики электровосстановления кислорода. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке объемом 100 мл с обратимым водородным электродом сравнения. Рабочий электрод представлял собой стеклоуглеродный диск, модифицированный каталитическими чернилами, токопроводящий стержень электрода помещался во вращательное устройство, позволяющее контролировать скорость вращения электрода (рис. 11). Предполагается, что при вращении вблизи электрода остается слой неподвижного раствора толщиной δ , так называемый диффузионный слой. Остальная часть раствора перемешивается конвективными потоками (рис. 11), в ней концентрация электроактивного компонента одинакова и равна c_0 , тогда как в диффузионном слое массоперенос обеспечивается только диффузией.

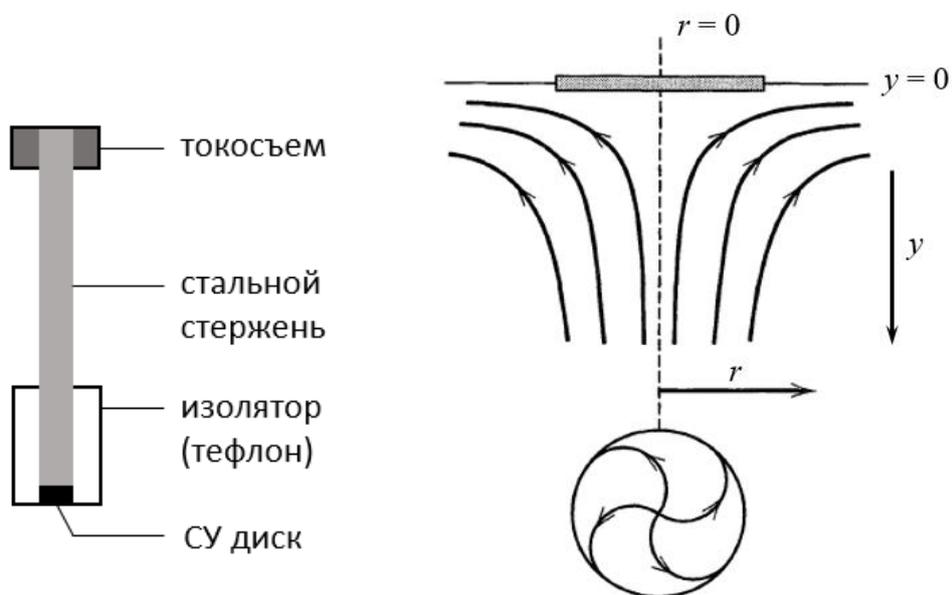


Рисунок 11 – Схема ВДЭ и распределение конвекционных потоков в растворе.

Решение уравнения конвективной диффузии позволяет получить выражение для стационарного диффузионного тока:

$$i = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}[c^0 - c(y=0)],$$

где i – ток, n – число электронов, F – постоянная Фарадея, A – геометрическая площадь электрода, D – коэффициент диффузии исследуемого вещества, ω – угловая скорость вращения электрода, ν – кинематическая вязкость раствора, c^0 – объемная концентрация, $c(y=0)$ – концентрация у поверхности электрода. Для случая быстрой стадии переноса заряда, когда скорость электрохимической реакции ограничивается скоростью массопереноса, т.е. $c(y=0) = 0$, можно записать выражение для предельного диффузионного тока, называемое уравнением Левича:

$$i_{\text{lim}} = 0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0$$

Таким образом, i_{lim} линейно зависит от $\omega^{1/2}$, а значение коэффициента угла наклона позволяет вычислить n . Для области смешанной кинетики справедливо уравнение Коутецкого-Левича, содержащее кинетическую и диффузионную составляющие:

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{i_{\text{lim}}} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + \frac{1}{0.62nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0} = \frac{1}{i_{\text{kin}}} + B \frac{1}{\omega^{1/2}}$$

В этом случае линейной будет зависимость i^{-1} от $\omega^{-1/2}$ с коэффициентом наклона B и отсечкой на оси ординат равной $1/i_{\text{kin}}$. Для разных потенциалов строится набор параллельных прямых (рис. 12), для каждого значения E можно вычислить i_{kin} , и, таким образом, построить Тафелевскую зависимость (рис. 12). В литературе Тафелевский наклон непосредственно используется для описания характеристик катализатора.

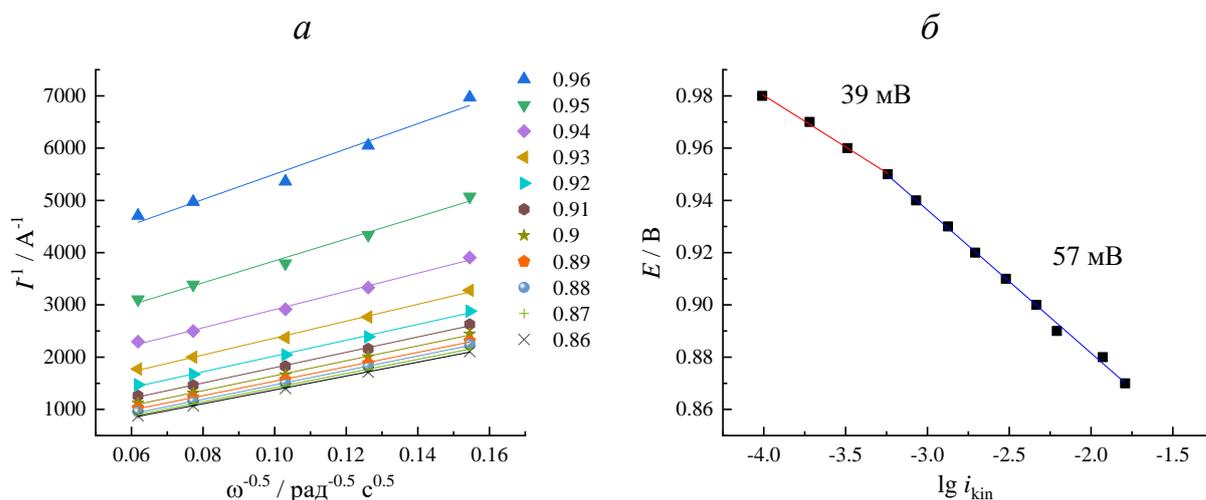


Рисунок 12 – Зависимости, соответствующие уравнениям Коутецкого-Левича (а) и Тафеля (б) для реакции восстановления кислорода (РВК) на Pt/C в 0.1 М HClO₄.

2.7.4 Изготовление МЭБ и тестирование в составе метанольного ТЭ

Навеска сухого катализатора с углеродным носителем суспендировалась в смеси воды (0.4 мл) и изопропанола (0.2 мл) с добавлением раствора Nafion (масса сухого Nafion равна массе углеродного носителя). Суспензия обрабатывалась ультразвуком в течение 1 ч. Полученные чернила наносились кистью на ГДС (4 см²) на плитке при температуре 80°C, полученная пластина разрезалась с помощью лазерной системы «МиниМаркер 2» на 4 одинаковых части по 1 см² каждая. Для анода использовался ГДС Freudenberg H23C4, для катода - Freudenberg H23C8. Процедура нанесения была одинаковой для анодного и катодного материалов. Мембрана Nafion 115, играющая роль электролита в ТЭ, была предварительно очищена кипячением в смеси серной кислоты и перекиси водорода с целью удалить из мембраны органические загрязнения, затем была промыта водой и высушена. Далее мембрана помещалась между ГДС с каталитическими слоями (рис. 13), полученный многослойный образец спрессовывался при температуре 130°C и давлении 80 бар в течение 3 мин. Для тестирования полученный МЭБ помещался в специальную тестовую ячейку с рабочей площадью 1 см², состоящую из углеродных пластин с каналами для подвода реагентов и токопроводящих

пластин. Перед подачей спирта полученная ячейка работала в режиме водородного ТЭ при напряжении 0.2 В в течение 2 ч для активации катализатора.

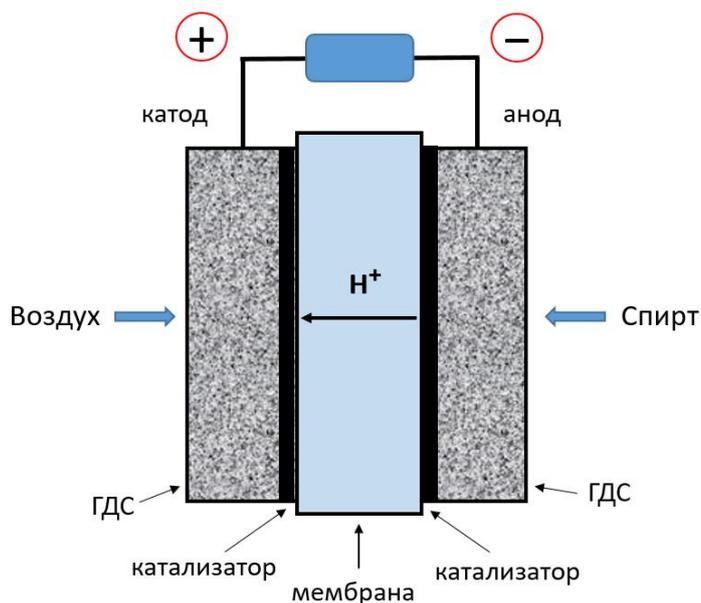


Рисунок 13 – Схема мембранно-электродного блока спиртового топливного элемента.

2.7.5 Измерение токов кроссовера

Для того, чтобы измерить ток кроссовера, из ячейки, описанной в п. 2.7.3, удалялся кислород продувкой аргоном, положительный электрод оставался в атмосфере аргона, а на отрицательный подавался раствор метанола. В этих условиях снимались ЦВА при скорости развертки 20 мВ/с.

2.7.6 Измерение вольтамперных характеристик МЭБ метанольного ТЭ

Вольтамперные характеристики (ВАХ) МЭБ метанольного ТЭ снимались в ступенчатом гальваностатическом режиме, каждая ступень длилась 1 мин, фиксировался установившийся стационарный потенциал, который далее использовался для построения ВАХ.

Измерения проводились на газовой станции Greenlight Innovation G60. В режиме водородного ТЭ скорость потока водорода составляла 0.1 л/мин, воздуха – 0.4 л/мин, газы насыщены водяным паром при 20°C. В режиме

метанольного ТЭ скорость потока воздуха составляла 0.4 л/мин (при измерении тока кроссовера с такой же скоростью подавался аргон), газ насыщен водяным паром при 60°C, раствор метанола прокачивался через ячейку с помощью перистальтического насоса со скоростью 0.3 л/мин, температура ячейки поддерживалась равной 60°C.

2.8 Обработка результатов эксперимента

Эксперименты в работе повторялись как минимум трижды. При обработке результатов использовались стандартные статистические процедуры и уравнения для статобработки результатов химического анализа.

2.9 Заключение к главе 2

В работе использованы четыре типа электродов: (А) гладкие металлические электроды – платина, серебро, золото и инертный стеклоуглеродный электрод, модифицированный (Б) наночастицами металлов (Ag, Pt, Pd, Ru, Rh) и соосаженными частицами PtRu и PdRh, (В) каталитическими чернилами с коммерческими катализаторами Pt/C, PtRu/C и синтезированными в лаборатории твердотельных электрохимических систем (PtRh/C) и (Г) композитами серебро- или палладий-полипиррол, синтезированными в работе.

Для аттестации морфологии, состава и электрохимических свойств электродов использованы общепринятые методы физико-химического и электрохимического анализа.

Для уточнения механизма реакции окисления спиртов использован метод добавок основных интермедиатов окисления – альдегидов и карбоновых кислот (или их солей в нейтральных и щелочных растворах).

Обработка результатов экспериментов велась стандартными общепринятыми теоретическими уравнениями.

ГЛАВА 3

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ И СПИРТОВ

В главе обсуждаются используемые в работе электроды, подходы к аттестации их ЭХАП, факторы, влияющие на активность исследуемых электродов в реакциях окисления метанола, этанола, формальдегида и ацетальдегида. Определены некоторые закономерности электроокисления спиртов и промежуточных продуктов их окисления (альдегиды, кислоты) на металлических наночастицах, рассмотрено влияние рН электролита и природы аниона, концентрации электроактивных частиц, режима поляризации, а также установлена связь этих факторов с механизмом электроокисления спирта.

3.1 Типы используемых электродов, морфология и состав каталитических слоев

В работе использовались (А) гладкие электроды (стеклоуглерод, платина, серебро, золото); (Б) стеклоуглеродный электрод или стекло, покрытое смешанным оксидом индия и олова, далее ИТО, модифицированные наночастицами металлов (Pt, Pd, Ru, Rh) и соосаженными частицами PtRu и PdRh; (В) стеклоуглеродный электрод, модифицированный каталитическими чернилами с коммерческими катализаторами Pt/C, PtRu/C и катализаторами, синтезированными в лаборатории твердотельных электрохимических устройств – PdRh/C; и (Г) стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитами серебро- или палладий-полипиррол, синтезированными в данной работе (см. таблицу 7).

Гладкие электроды типа (А) полировали до зеркальной поверхности, контролировали отсутствие микрошероховатостей под оптическим микроскопом.

Характеристику морфологии электродов (Б)-типа проводили с использованием электродов особой конструкции собственного изготовления.

Такой электрод состоял из съемной части, состоящей из стеклоуглеродного электрода в тефлоновой рубашке, прикрепляемого к токопроводящему стержню зажимным контактом, что позволяло отсоединять электрод для съемки микрофотографий.

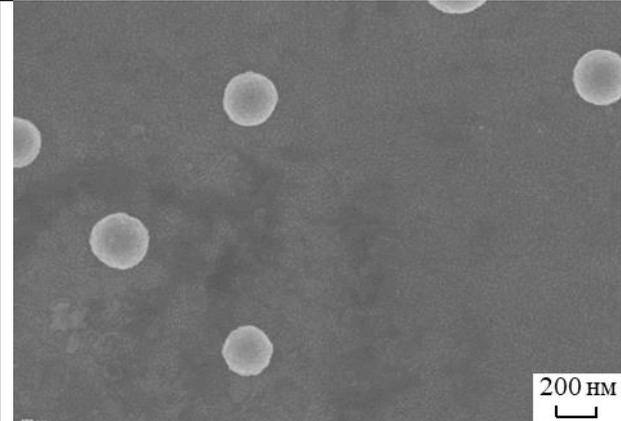
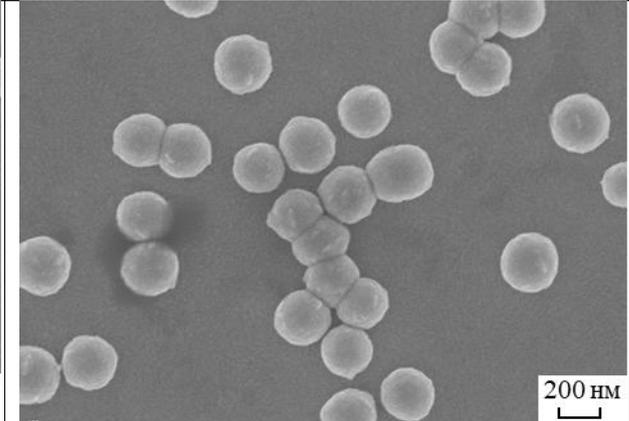
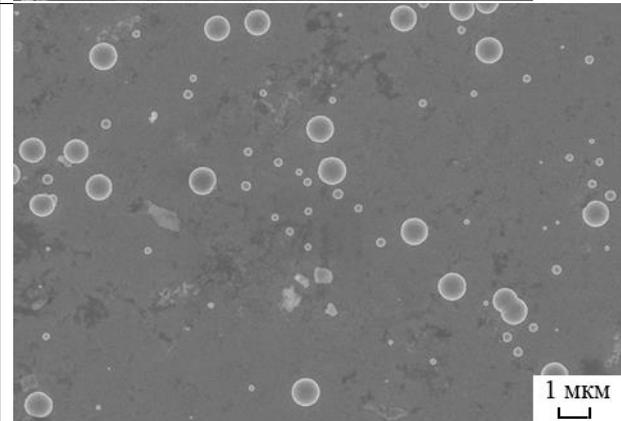
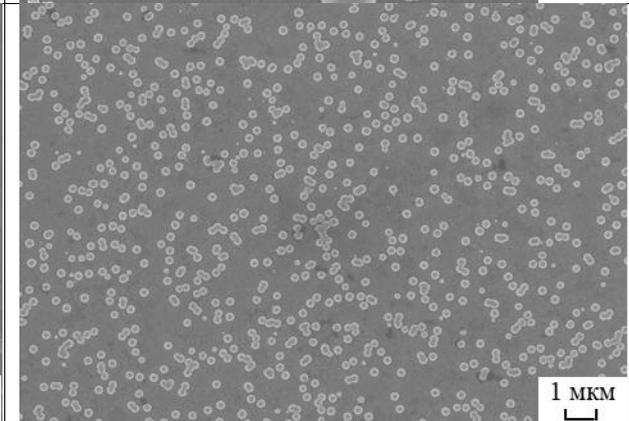
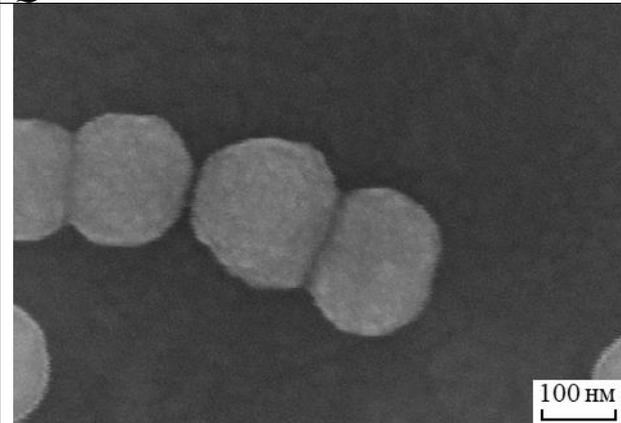
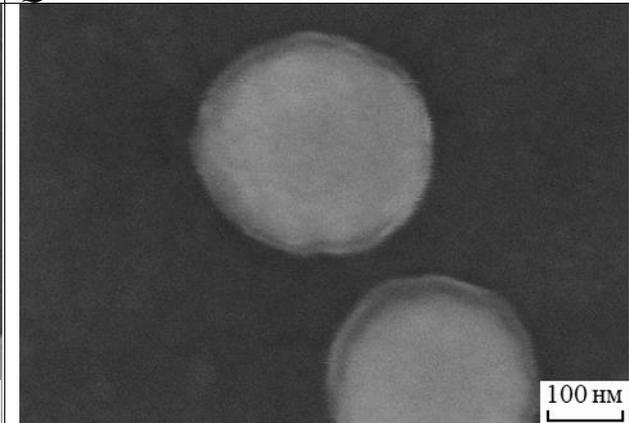
Таблица 7. Типы электродов, используемых в работе.

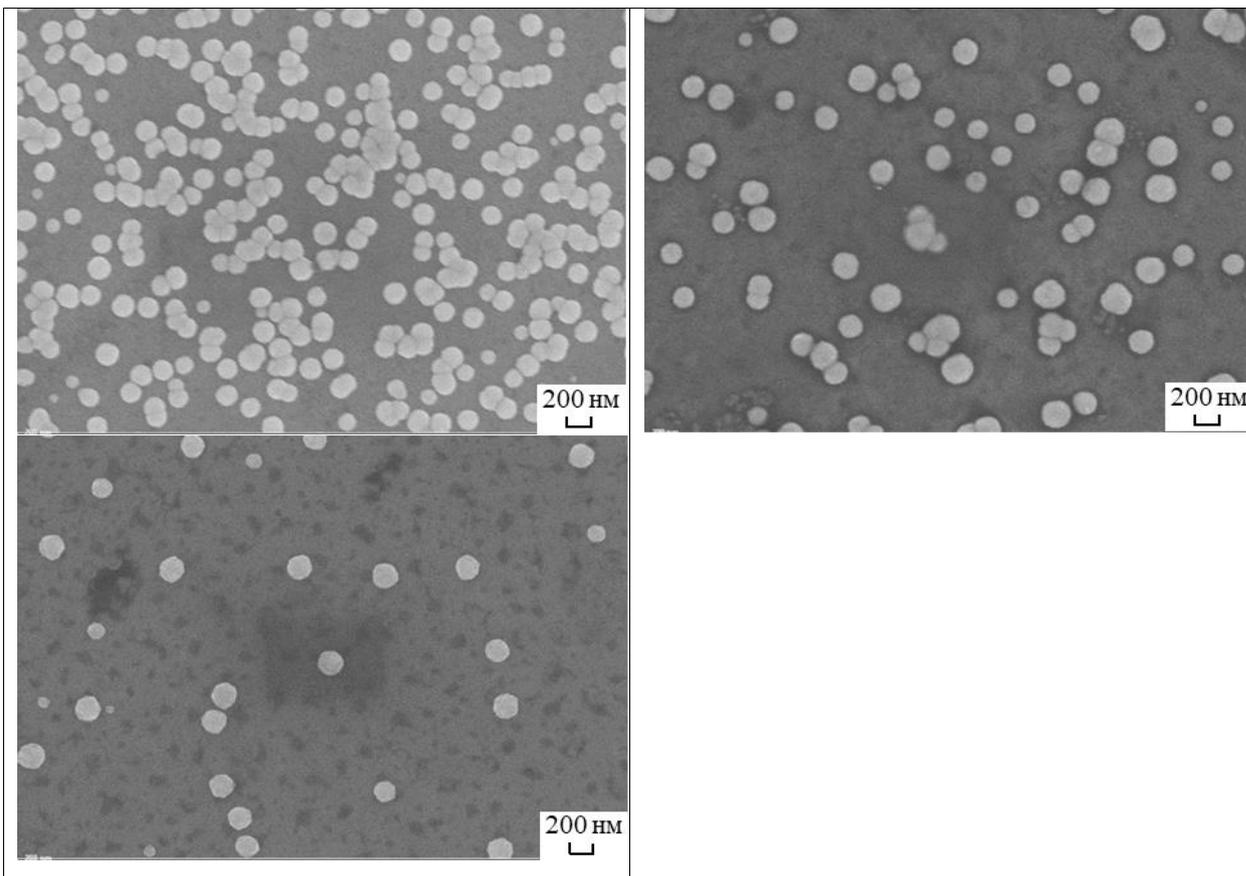
	Тип электрода	Способ получения	Способ нанесения
А	Гладкие Pt, Ag, Au, СУ	-	-
Б	Модификация СУ или ИТО электроосажденными наночастицами Pd, Pt, Rh, Ru, PtRu, PdRh	Электроосаждение из 1 мМ растворов солей в 0.1 М КСl при $i = -20 \text{ mA cm}^{-2}$, 30 с	Используется непосредственно СУ с металлическим слоем
В	Катализаторы на саже Pt/C, PtRu/C, PdRh/C	Коммерческие, химический синтез	Нанесение капли каталитических чернил с Nafion на СУ
Г	Композит металл-полипиррол Pd-PPy, Ag-PPy	Химический синтез из солей и мономера пиррола	Нанесение капли суспензии композита с Nafion на СУ

Электроды ИТО с наночастицами электроосажденного Pd использовались для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при выборе режима поляризации для получения наночастиц (потенциостатический или гальваностатический). В таблице 8 приведены параметры электроосаждения и изображения соответствующих слоев. Видно, что при разных режимах осаждения, но одинаковом заряде электролиза получают частицы со схожей морфологией, однако при постоянном токе образуется более плотный слой с большей ЭХАП. Повторные эксперименты показали, что при электроосаждении в потенциостатическом режиме при -0.3 В полученные слои обладают разной

плотностью в разных экспериментах, морфология слоя воспроизводится плохо, поэтому для дальнейших экспериментов наночастицы металлов получали при постоянном токе.

Таблица 8. Микрофотографии (СЭМ) наночастиц Pd, электроосажденного на ИТО в разных режимах поляризации.

$E_{oc} = -0.3 \text{ В}$ $Q = -16 \text{ мКл}$ $\text{ЭХАП} = 0.12 \text{ см}^2$	$I_{oc} = -90 \text{ мкА}$ $Q = -16 \text{ мКл}$ $\text{ЭХАП} = 0.64 \text{ см}^2$
	
	
$E_{oc} = -0.3 \text{ В}$ $Q = -18 \text{ мКл}$	$I_{oc} = -90 \text{ мкА}$ $Q = -18 \text{ мКл}$
	



На рисунке 14 представлены микрофотографии слоев наночастиц различных металлов, электроосажденных в гальваностатическом режиме, описанном в Главе 2 (п. 2.5.1). Результаты энергодисперсионного анализа подтверждают наличие только осажденных металлов на поверхности стеклоуглеродного электрода. Средний размер электроосажденных частиц, рассчитанный обработкой микрофотографий, приведен в таблице 9.

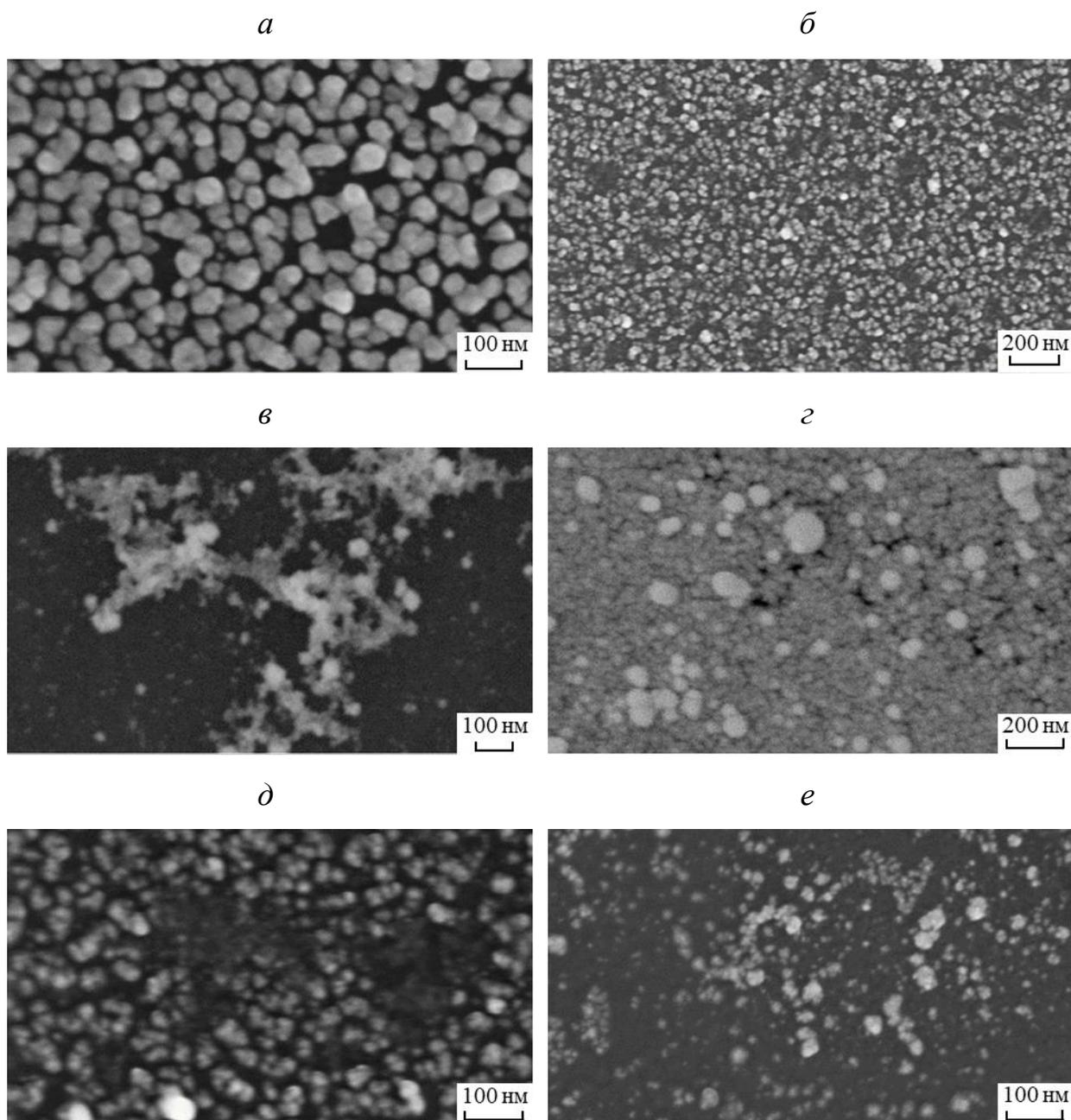


Рисунок 14 – Микрофотографии (СЭМ) слоев (а) Pd, (б) Rh, (в) Ru, (г) Pt, (д) PdRh, (е) PtRu на поверхности стеклоглеродного электрода (электроды (Б)-типа).

Таблица 9. Размер частиц и ЭХАП электроосажденных металлических наночастиц.

Металл	$d_{\text{ср}}$, нм	Состав*, ат. соотн.	ЭХАП**, см^2
Pd	36	-	0.12
Rh	20	-	0.21
Ru	агрег.	-	0.12
Pt	агрег.	-	2.10
PdRh	25	1 : 2	0.12
PtRu	агрег.	3 : 1	0.46
*по данным энергодисперсионного анализа **на СУ электроде с $S_{\text{геом.}} = 0.07 \text{ см}^2$			

ЭХАП каталитических слоев определяли первоначально по процедуре, описанной в разделе 2 (п. 2.6.2), используя методы десорбции СО, водорода, кислорода и металла (Cu или Pb).

Аналогичным образом характеризовали катализаторы в виде наночастиц на саже, используемые для приготовления электродов (В)-типа. Результаты представлены в таблице 10.

Таблица 10. Характеристика катализаторов на углеродном носителе

Кат. слой	$d_{\text{ср}}$, нм	Состав, масс. %	ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г мет.}$
Pt/C (40%, Прометей РД)	3.2	Pt - 40%	57
PtRu/C (60%, HiSPEC® 10300)	4.0	Pt – 40% Ru – 20%	51
PdRh/C	5.1	Pd – 49 %* Rh – 23 %*	4.2 см^2 **
*по данным энергодисперсионного анализа **на СУ электроде с $S_{\text{геом.}} = 0.2 \text{ см}^2$			

Композиты на основе полипиррола, синтезированные в работе и используемые для приготовления электродов (Г)-типа, отличались по морфологии. Композиты Pd-PPy, синтезированные по ранее разработанной методике [133], представляли собой наночастицы палладия размером около 2 нм, равномерно распределенные в полипиррольных глобулах размером 30 нм (рис. 15).

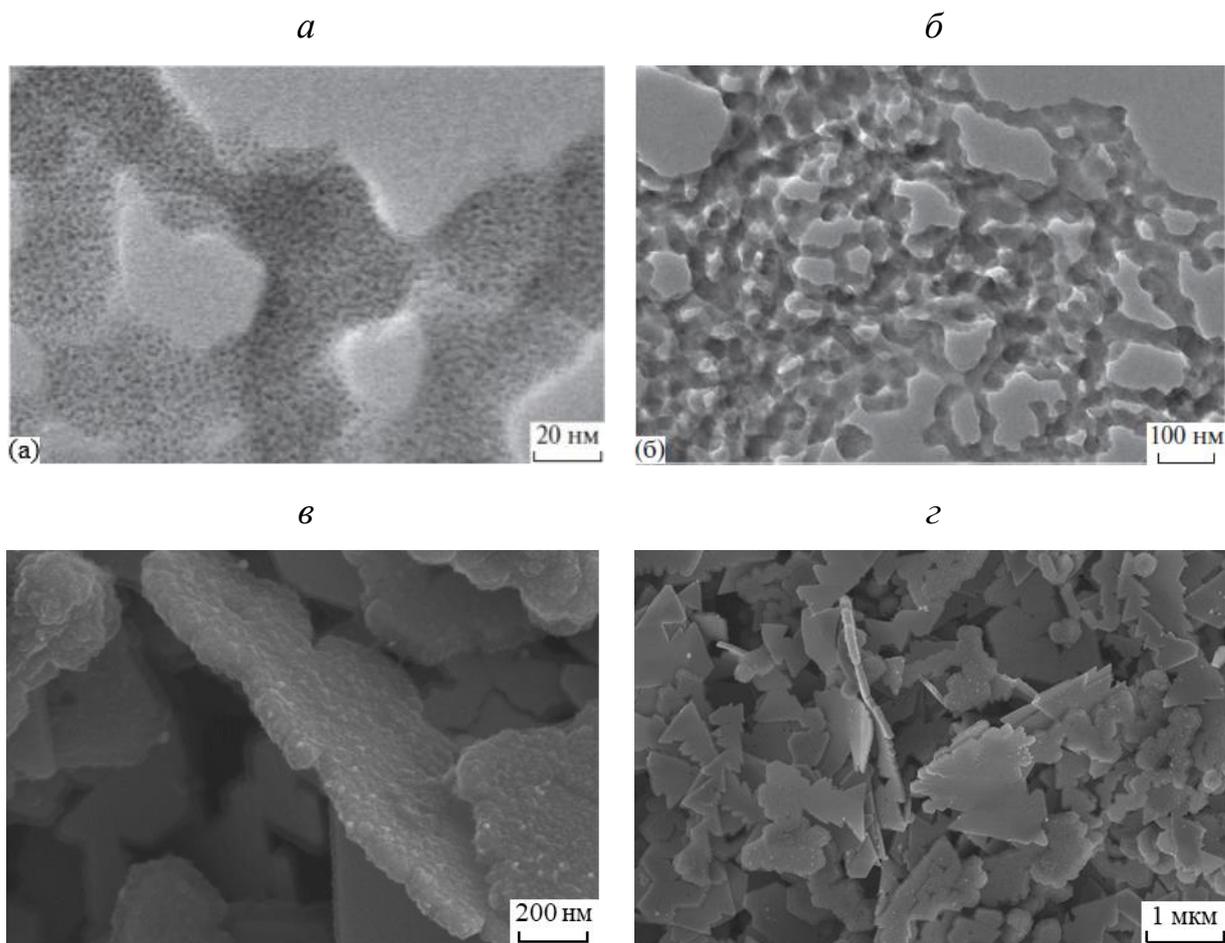


Рисунок 15 – Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), композита Pd-PPy (а, б) и микрофотографии (СЭМ) композита Ag-PPy (в, г).

Методику синтеза серебро-полипиррол разрабатывали в данной работе. Как уже было описано в экспериментальной части, синтез композита серебро-полипиррол осуществлялся в течение 14 дней, за ходом синтеза следили ежедневно путем регистрации спектров поглощения раствора синтеза в

видимой, ближней УФ и ближней ИК области (рис. 16). Из представленных спектров видно, что область поглощения нитрата серебра совпадает с областью поглощения пиррола (ближний УФ), в видимой области исходная смесь является оптически прозрачной. Заметные изменения появляются спустя 120 ч после начала синтеза: наблюдается волна при 300 нм, и два пика поглощения при 463 нм и 571 нм. Согласно [153] пик поглощения при 463 нм отвечает поглощению олигомеров пиррола. Присутствие коллоидного серебра в растворе отмечается поглощением при 380-400 нм [154]. На спектрах на рисунке 16 пик присутствует в области 320-360 нм, а в области 380-400 нм поглощение увеличено. Спектр, снятый спустя 192 ч, отвечает наибольшему поглощению, то есть концентрация частиц в растворе максимальна, после этого начинается агрегация и седиментация частиц, их концентрация в растворе падает, как и интенсивность поглощения. Добавление в раствор синтеза карбоната аммония ускоряет коагуляцию и осаждение коллоидных частиц композита. Осадок был отделен и промывался водой до тех пор, пока на спектре промывных вод не исчезли признаки присутствия пиррола. Остатки воды были удалены вакуумной сушкой, масса полученного вещества составила 73 мг, выход конечного продукта 52 % от теоретического, рассчитанного согласно стехиометрии реакции (рис. 17).

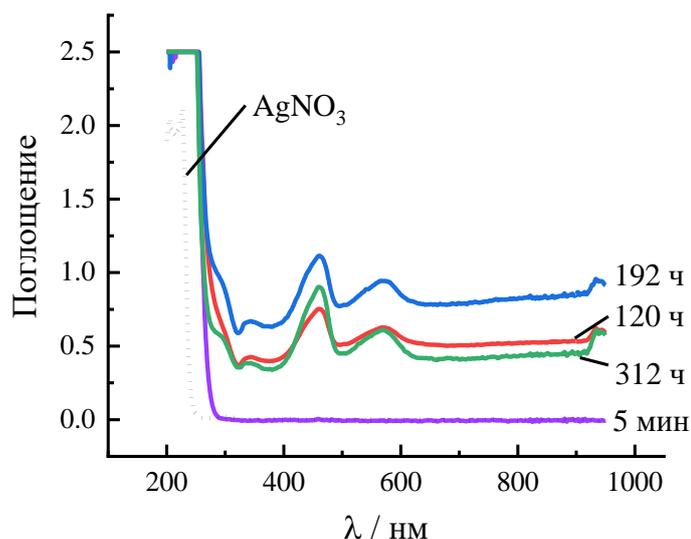


Рисунок 16 – Спектр поглощения раствора синтеза композита Ag-PPy.

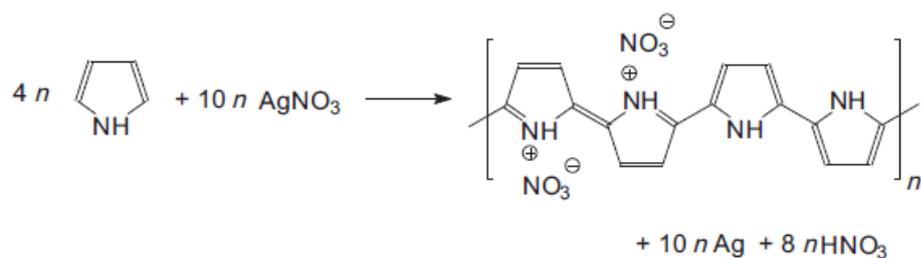


Рисунок 17 – Схема окисления пиррола нитратом серебра до металлического серебра в полипиррольной матрице [155].

В полученном композите Ag-PPy наночастицы серебра в виде плоских многоугольников планарным размером 300-1200 нм были покрыты тонким слоем полипиррола, общая толщина частиц серебра и полипиррольного слоя составила 30-90 нм (рис. 15).

Состав и свойства композитов на основе полипиррола, используемых в работе, представлены в таблице 11.

Таблица 11. Свойства композитов металл-полипиррол.

Материал	ТГА, мас. % мет.	НСNS, мас. % мет.	EDX, мас. % мет.	ЭХАП, м ² /г
Pd-PPy	30.8	35.0	30.9	0.86
Ag-PPy	77.7	79.6	74.0	0.06

Электроды (А)- и (Б)-типа в работе использовали как модельные системы для установления особенностей электроокисления спиртов на электродах более сложного состава, а также для поиска электрокатализаторов, способных к селективному определению альдегидов. Результаты таких исследований изложены в 3 и 4 главах.

Для сравнительной оценки активности катализаторов разного состава в первую очередь определяется ЭХАП, чтобы сравнивать плотности тока исследуемых процессов без привязки к реальной площади поверхности.

Однако, как показал анализ литературы, посвященной синтезу и аттестации различных каталитических материалов для РОС, единого методического подхода к определению ЭХАП сложных по составу катализаторов или катализаторов, имеющих поверхностные оксиды (на основе рутения, родия) не существует (см. Таблицу 2 в Главе 1). В связи с этим первоначальной задачей стало провести анализ различных способов определения ЭХАП каталитических слоев и выбрать наиболее универсальный, подходящий разным по составу катализаторам.

3.2 Особенности характеристики ЭХАП катализаторов на основе металлов платиновой группы

Известные методы определения ЭХАП электрокатализаторов платиновой группы, такие как десорбция водорода, СО, кислорода и металла (см. п. 2.6.2) [8, 148] дают удовлетворительно согласующиеся между собой результаты для Pt и Pd, тогда как для других металлов платиновой группы и их комбинаций наблюдаются расхождения в результатах ЭХАП, полученных разными способами (таблица 12).

Таблица 12. ЭХАП электрокаталитических слоев на СУЭ, измеренная разными методами

Катализатор	ЭХАП по десорбции		
	СО, см ²	Сu, см ²	О, см ²
Pd	0.118	0.117	0.085
Rh	0.213	0.038	0.128
Ru	0.122	0.022	0.098
10Pt5Ru	0.46	0.283	-
Pt/C*	57	54	-
PtRu/C*	51	47	-
*М ² /г металла			

Десорбция Cu дает заметно заниженные результаты для металлов с низким потенциалом восстановления оксидов (Rh и Ru). При потенциале адсорбции меди в 0.1 В поверхность Rh и Ru частично занята кислородными группами (рис. 18), т.е. не вся поверхность доступна для адсорбции меди. Напротив, поверхность Pt и Pd при тех же потенциалах полностью восстановлена и может быть измерена данным способом.

Метод измерения ЭХАП по десорбции кислорода требует нахождения заряда десорбции монослоя. Его можно идентифицировать по перегибу на графике зависимости заряда десорбции от анодного предела (см. п. 2.6.2). Однако в действительности этот перегиб хорошо заметен только для Pd и родия при дифференцировании кривой (рис. 19), тогда как для других металлов определить его сложно.

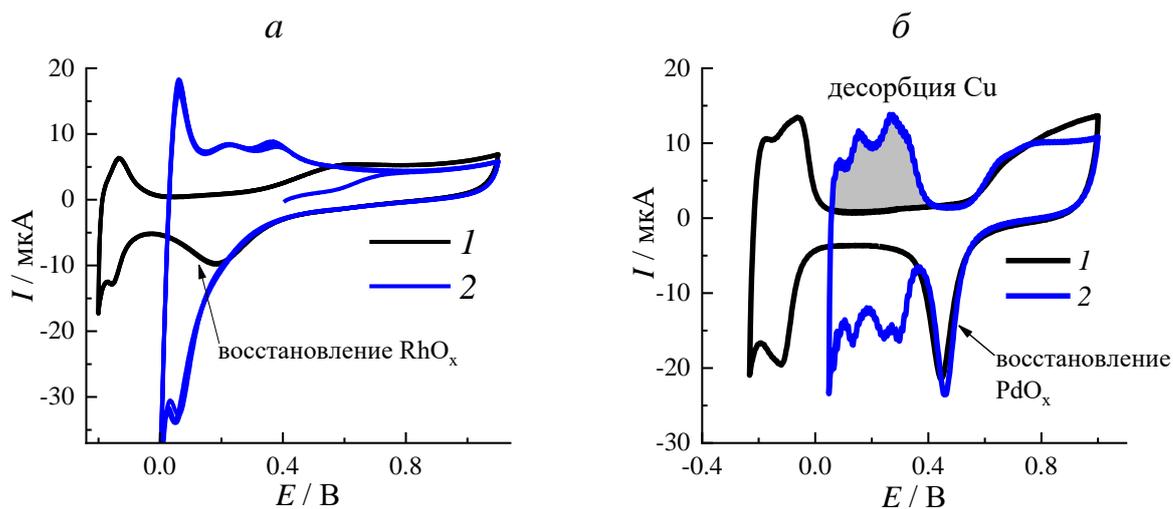
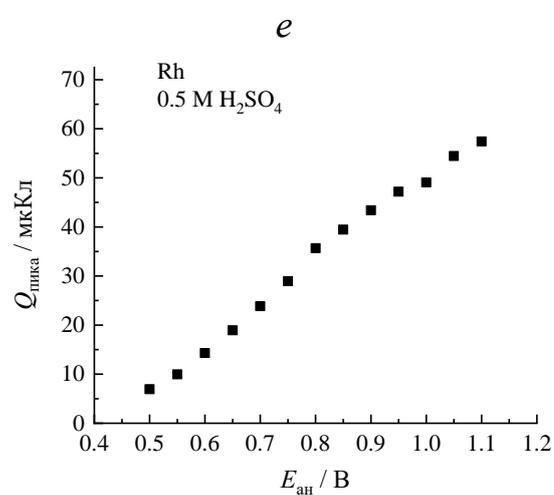
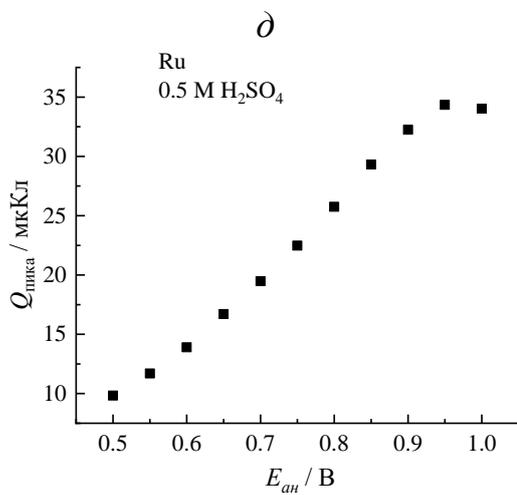
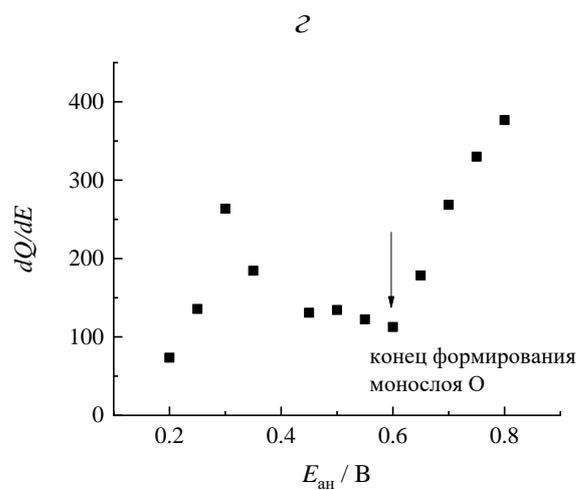
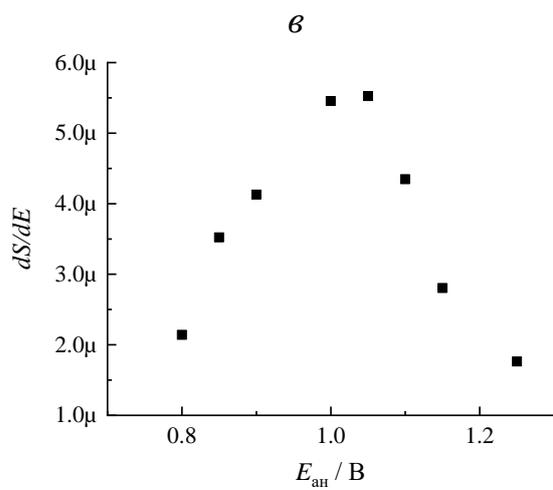
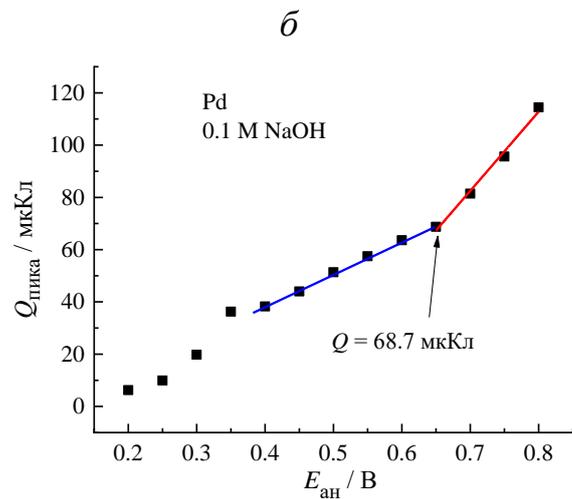
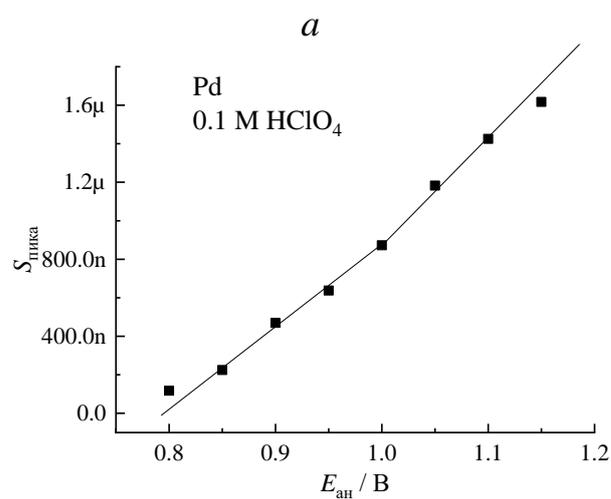


Рисунок 18 – ЦВА наночастиц Rh (а) на СУЭ в 0.5 М H_2SO_4 (1) и Pd (б) в 0.1 М HClO_4 (1) и с добавлением 10 мМ CuSO_4 (2), скорость 100 мВ/с.



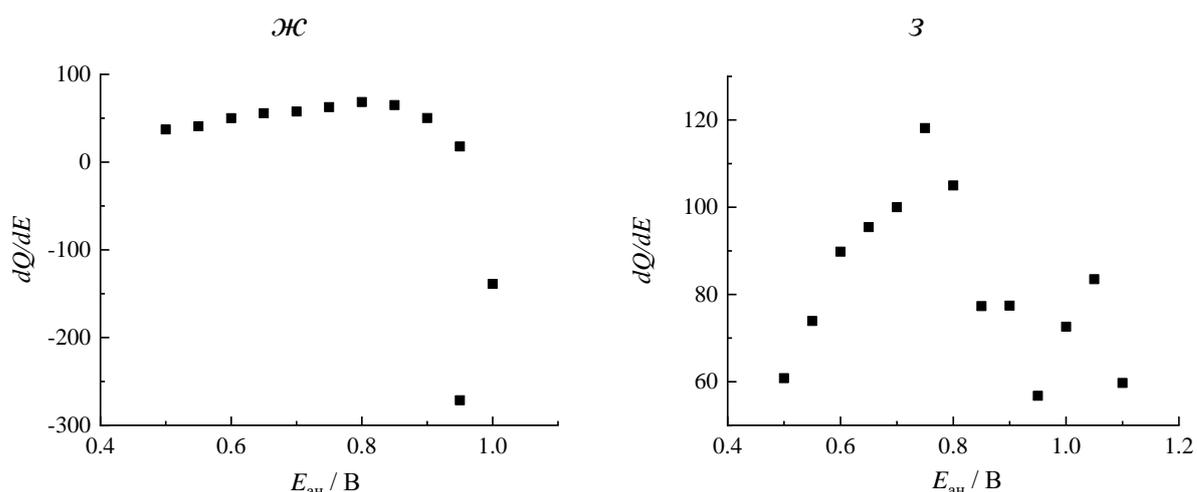


Рисунок 19 – Зависимость заряда пика десорбции кислорода от анодного предела циклирования (а, б, д, е) и дифференцированная зависимость (в, г, ж, з) для палладия (а, б, в, г), рутения (д, ж) и родия (е, з) в деаэрированном электролите рН 1 (а, в, д – з) и рН 13 (б, г).

Анализ достоинств и недостатков разных методов определения ЭХАП для исследуемых катализаторов – металлов платиновой группы суммирован в таблице 13.

Таблица 13. Краткий анализ способов измерения ЭХАП

	Н	СО	О	Сu
Pt	Можно, но необходимо подобрать условия для образования монослоя	Можно, но результат зависит от потенциала адсорбции	Можно, но сложно установить образование монослоя	Можно, но необходимо подобрать условия для образования монослоя
Pd	Нельзя из-за абсорбции Н в объем Pd [148]	Можно, но результат зависит от потенциала адсорбции	Можно, но сложно установить образование монослоя	Можно, но необходимо подобрать условия для образования монослоя
Rh	Можно, но необходимо подобрать условия для образования монослоя	Можно, но результат зависит от потенциала адсорбции	Можно, но сложно установить образование монослоя	При потенциалах адсорбции меди поверхность частично окислена
Ru	Область адсорбции Н перекрывается с областью десорбции О [148]	Можно, но результат зависит от потенциала адсорбции	Возможно растворение оксидов	При потенциалах адсорбции меди поверхность частично окислена

Проведенный анализ показывает, что десорбция СО является наиболее приемлемым методом, подходящим практически для всех обсуждаемых катализаторов, схожий вывод сделан в [156]. Однако и в этом методе есть ряд факторов, которые необходимо учитывать при определении ЭХАП – заряд и потенциал десорбции зависят от условий адсорбции СО. Эта особенность была также обнаружена в [116, 157].

Рассмотрим ЦВА десорбции СО на рисунке 20: красные кривые соответствуют адсорбции СО в области потенциалов, где металл находится в восстановленной форме (левее пика К), синие – в окисленной (правее пика К). Видно, что потенциал и ток пиков десорбции СО для этих условий различны, а во втором случае (металл в окисленной форме) заряд уменьшен [11].

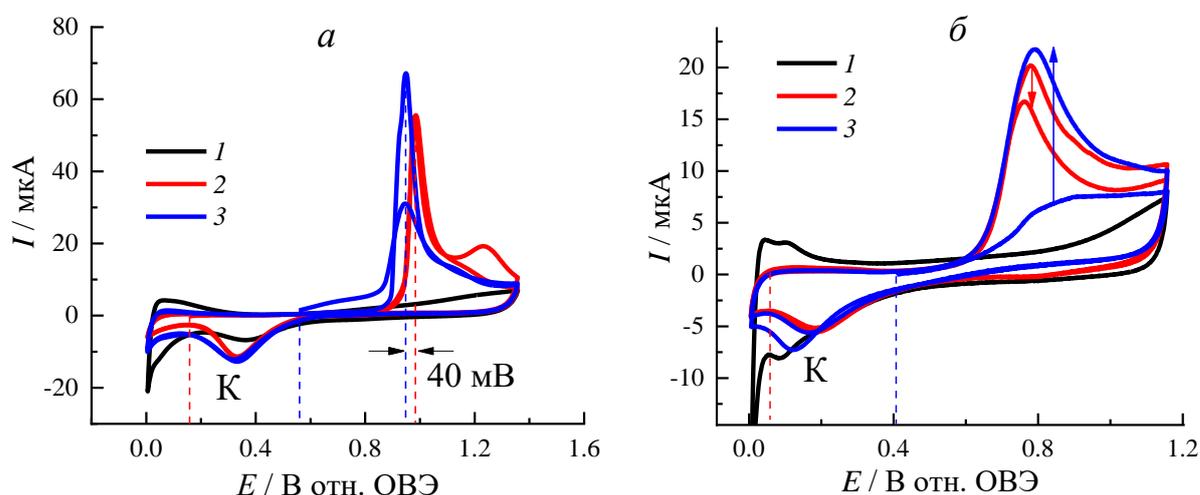


Рисунок 20 – ЦВА для СУ с Rh (а) и Ru (б) в 0.1 М НСlO₄ в атмосфере СО. 1 – фоновая ЦВА, 2 – $E_{\text{адс}}(\text{СО}) < E_{\text{восст}}(\text{МО}_x)$, 3 – $E_{\text{адс}}(\text{СО}) > E_{\text{восст}}(\text{МО}_x)$

Следовательно, чтобы сравнивать данные, полученные для разных составов катализаторов, необходим выбор неких «стандартных» условий для адсорбции/десорбции СО.

В данной работе предлагается использование двух подходов, условия которых подобраны для катализаторов бинарного типа:

1. Поверхность всего катализатора поддерживается в восстановленном состоянии, при этом адсорбция СО возможна на

поверхности всех каталитических центров, т.е., для бинарных катализаторов, на поверхности центров металлов разной природы, измеряется общая ЭХАП полностью восстановленной поверхности;

2. Поверхность Pt или Pd полностью восстановлена, остальные металлы (более оксофильные), входящие в состав катализатора, имеют полностью окисленную поверхность, следовательно, она недоступна для адсорбции CO, измеряется ЭХАП только Pt или Pd. Это возможно из-за более низких перенапряжений восстановления оксидов для Pt и Pd по сравнению с другими металлами (Rh, Ru и др.).

Продемонстрируем работоспособность предлагаемых подходов на примере состава PtRu [11]. Для подхода (1) можно провести хемосорбцию CO при поляризации потенциалом -0.2 В, поддерживая поверхность в восстановленном состоянии (1); в случае подхода (2) нужно предварительно окислить весь катализатор, а затем восстановить Pt, измеряя таким образом ЭХАП только Pt (2) (рис. 21а, в). При этом естественно, что для случая (1) наблюдается большее значение ЭХАП, чем для случая (2), см. таблицу 13.

Для того, чтобы убедиться, что на оксидах оксофильных металлов CO не адсорбируется, и в случае подхода (2) будет определяться только площадь платины, проводили ряд модельных экспериментов. Так, на рисунке 21б представлены ЦВА десорбции CO на восстановленной и предварительно окисленной поверхности Ru. В случае окисленной поверхности пик десорбции CO отсутствует, поскольку поверхность блокирована кислородными адсорбатами, в литературе также отмечается отсутствие пиков десорбции CO на RuO₂ [158, 159].

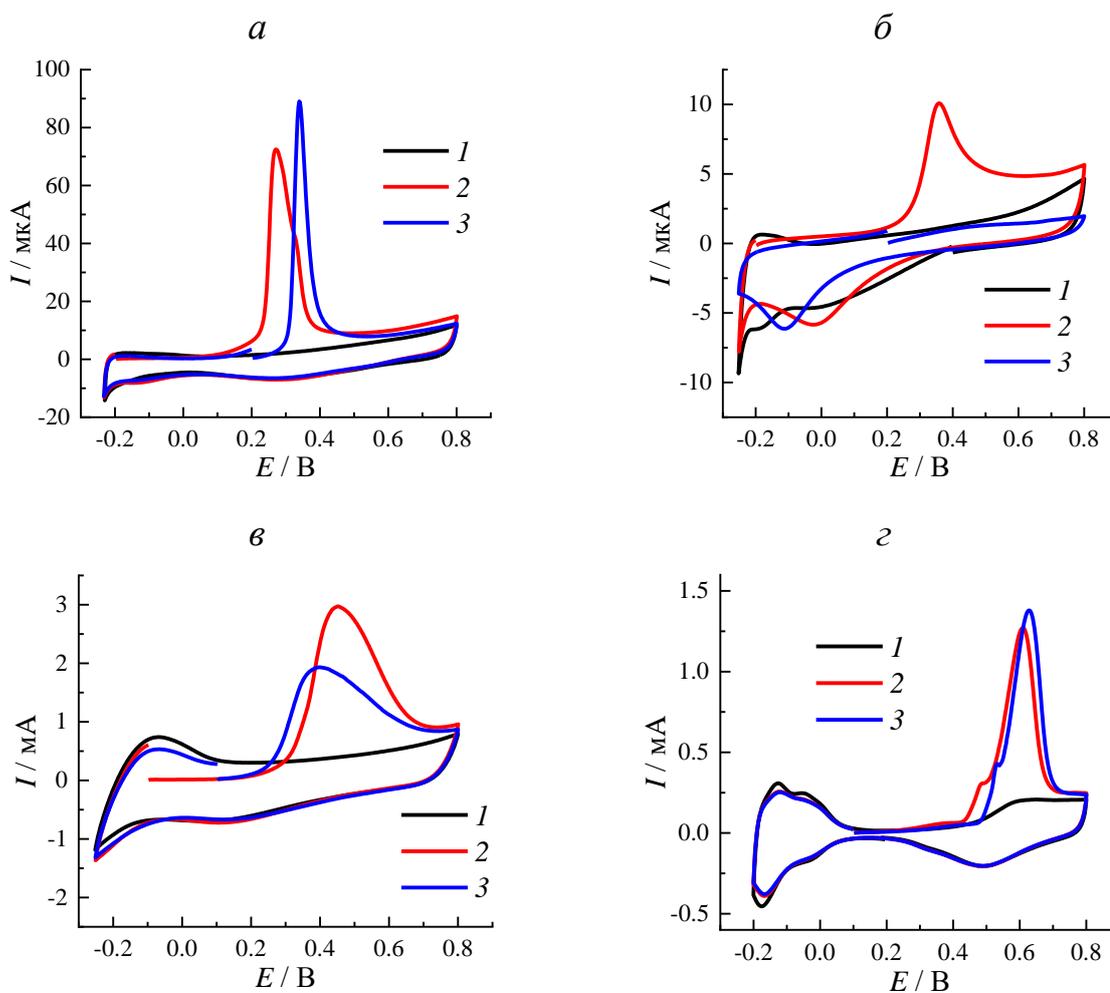


Рисунок 21 – ЦВА десорбции CO в 0.1 М HClO₄ на Cu со слоем PtRu (а), Ru (б), PtRu/C (в) и Pt/C (г). 1 – фоновая ЦВА, 2 – поверхность предварительно восстановлена, 3 – поверхность предварительно окислена.

Таблица 14. Условия и результаты измерения ЭХАП по десорбции CO двумя предлагаемыми в работе подходами

Катализатор	Потенциал восстановления, В	ЭХАП, см ²	Потенциал окисления, В	ЭХАП, см ²
	Подход (1)		Подход (2)	
PtRu	-0.2	0.92	0.8	0.60
Ru	-0.2	0.24	0.8	-
PtRu/C	-0.1	68	0.9	49
Pt/C	0.1	15	0.8	15

Другой модельной системой послужил Pt/C катализатор. При реализации подхода (2) на нем оцененная величина ЭХАП должна совпасть с

величиной, получаемой при реализации подхода (1). Действительно, как видно из данных в таблице 14, поскольку в случае платины при анодной развертке потенциала восстановление оксидов всегда предшествует сорбции/десорбции CO, измеренные величины ЭХАП для первого и второго подходов оказываются примерно равны.

Таким образом, метод десорбции CO пригоден для измерения ЭХАП катализаторов сложного состава как наиболее универсальный. Однако численное значение ЭХАП зависит от состояния поверхности, являющегося неопределенным и зачастую разным для свежесинтезированных катализаторов (в частности, от партии к партии или от синтеза к синтезу), поэтому необходим его контроль с выбором одного из предложенных вариантов стандартизации: вся поверхность восстановлена или восстановлены только центры менее оксофильного металла (Pt или Pd).

Электроды на основе платины и исследуемых в работе металлов платиновой группы разных типов (А, Б, В) использовали для уточнения условий проведения экспериментов по сравнительной активности этих электрокатализаторов в РОС. Поскольку, как было показано в главе 1, точной информации об условиях проведения экспериментов в литературе нет, первоначальной задачей стало определить влияние таких условий, как состав фонового электролита, pH, режим поляризации и некоторых других факторов на получаемые вольтамперные характеристики, чтобы было возможным проводить обоснованное сравнение различных электродных систем.

3.3 Влияние различных факторов на токовые отклики в реакции окисления спиртов и альдегидов

3.3.1 Влияние природы аниона электролита

Электрохимические испытания проводили в кислой, щелочной и нейтральной средах, а также в калий-фосфатном буфере. Для обеспечения кислой среды были выбраны азотная, серная и хлорная кислоты концентрацией, соответствующей pH 1.

По данным ЦВА (рис. 22) видно, что в кислой среде Pd и Rh проявляют очень слабую активность в электроокислении метанола, небольшие токовые отклики наблюдаются лишь в хлорной кислоте. Более заметные пики наблюдаются при электроокислении формальдегида.

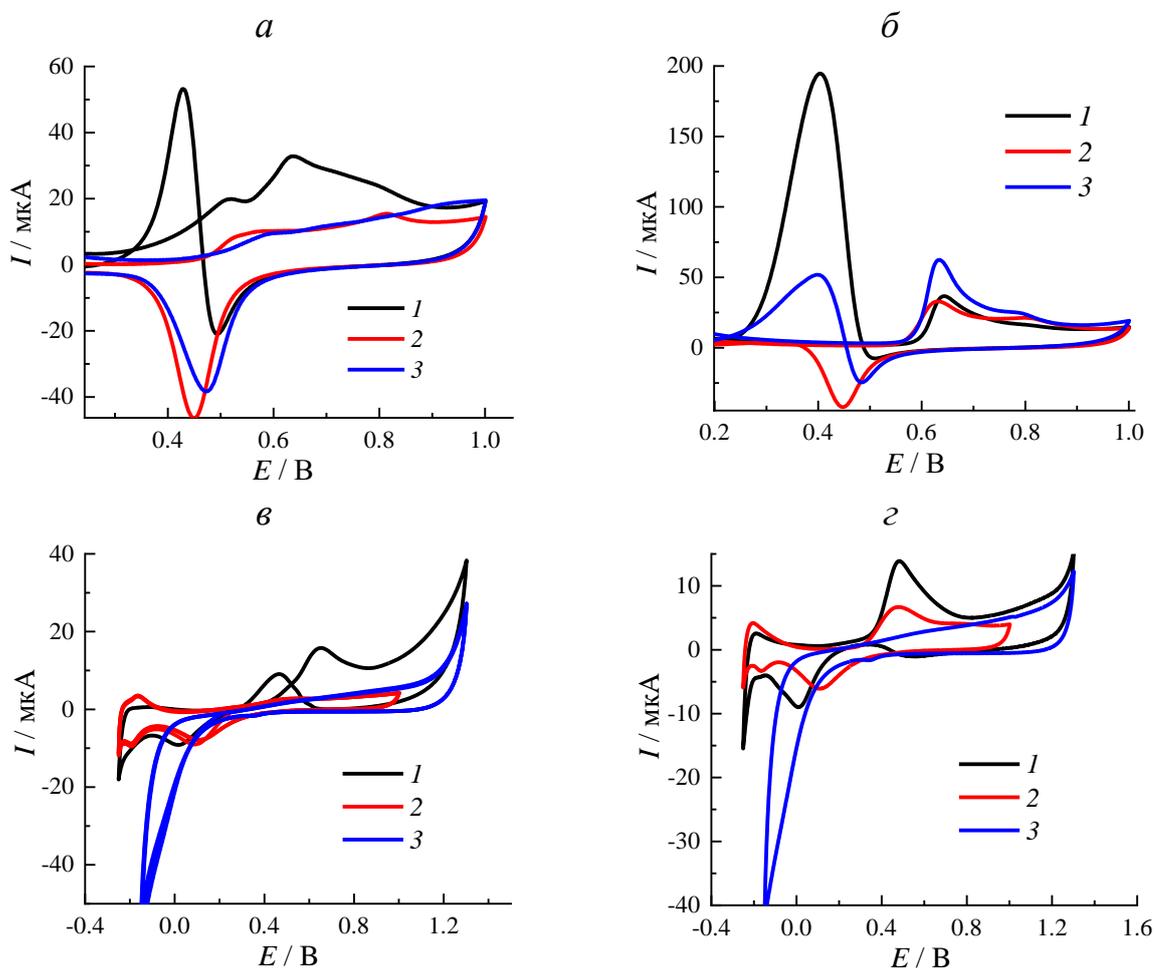


Рисунок 22 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pd (а, б) и Rh (в, г), в растворах 1 М метанола (а, в) и 10 мМ формальдегида (б, г). 1 – 0.1 М HClO_4 , 2 – 0.05 М H_2SO_4 , 3 – 0.1 М HNO_3 . Скорость развертки 50 мВ/с, атмосфера Ar .

В растворах серной кислоты независимо от природы металла и электроактивного компонента токи электроокисления минимальны ввиду адсорбции сульфат-анионов на поверхность электрода [8, 27, 160]. Такой эффект наблюдается не только для модельных систем, но и для катализаторов (В)-типа (показано на примере Pt/C (рис. 23)), где в составе каталитического

слоя уже есть сульфогруппы связующего, которые, как было показано в работе [161] уже адсорбированы на поверхности катализатора. Таким образом, использование сульфат-ионов в фоновом растворе приводит к дополнительному занижению токовых откликов [11]. Учитывая, что на разных по составу катализаторах энергия адсорбции сульфат-ионов может отличаться, сопоставление характеристик разных катализаторов в сульфатных растворах может привести к неверным выводам.

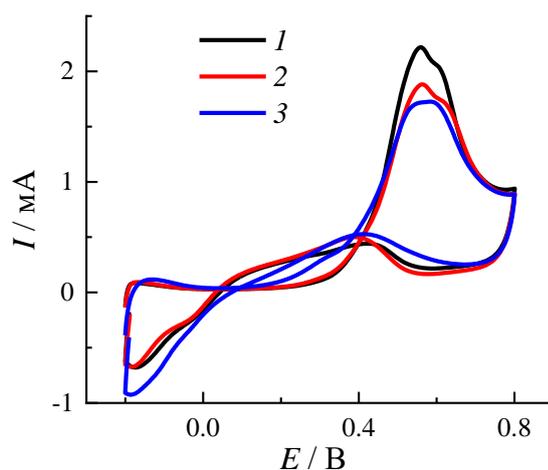


Рисунок 23 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного каталитическими чернилами Pt/C, в растворе 10 мМ НСНО. 1 – 0.1 М НСlO₄, 2 – 0.05 М Н₂SO₄, 3 – 0.1 М ННО₃.

На ЦВА модифицированного Rh электрода в азотной кислоте наблюдается интенсивная катодная волна при $E < -0.1$ В. Этот ток соответствует электровосстановлению нитрата на поверхности Rh; Rh и Ru проявляют бóльшую активность в электровосстановлении нитрата, чем Pt и Pd [162]. Следовательно, использование азотной кислоты недопустимо для исследования активности этих металлов. Rh способен также катализировать электровосстановление перхлорат-аниона, однако этот процесс чувствителен к присутствию адсорбирующихся примесей [163, 164] и в присутствии спиртов и альдегидов не регистрируется на вольтамперограммах.

3.3.2 Влияние pH раствора

Для выявления влияния pH электролита на электроокисление метанола снимались ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного электроосажденными слоями Pt, Pd, Rh и Ru, в растворе 1 или 0.01 М метанола в разных электролитах (рис. 24): использовались 0.1 М HClO₄ (pH 1), 0.1 М NaClO₄ (pH 7) и 0.1 М NaOH (pH 13). Для Pd, Rh и Ru наблюдаются интенсивные пики электроокисления метанола (прямой и обратный) в щелочной среде, и пренебрежимо малые отклики – в кислой и нейтральной [89]. Для Pd и PdRh также были проведены измерения в калий-фосфатном буферном растворе с pH 7, где были обнаружены токовые отклики малой интенсивности (рис. 25).

Напротив, Pt показывает примерно одинаковую электрокаталитическую активность независимо от pH электролита, хотя потенциал пика в нейтральной среде на 0.3 В положительнее (потенциалы приведены относительно ОБЭ), что свидетельствует о термодинамической сложности процесса (рис. 24). При этом наибольший токовый отклик наблюдается в кислой среде [11]. Активность Pt в кислой среде делает ее уникальным материалом для спиртовых ТЭ с протонообменной мембраной. В литературе сообщается также о возможности использовать в кислой среде палладий, но необходима его активация светом [165].

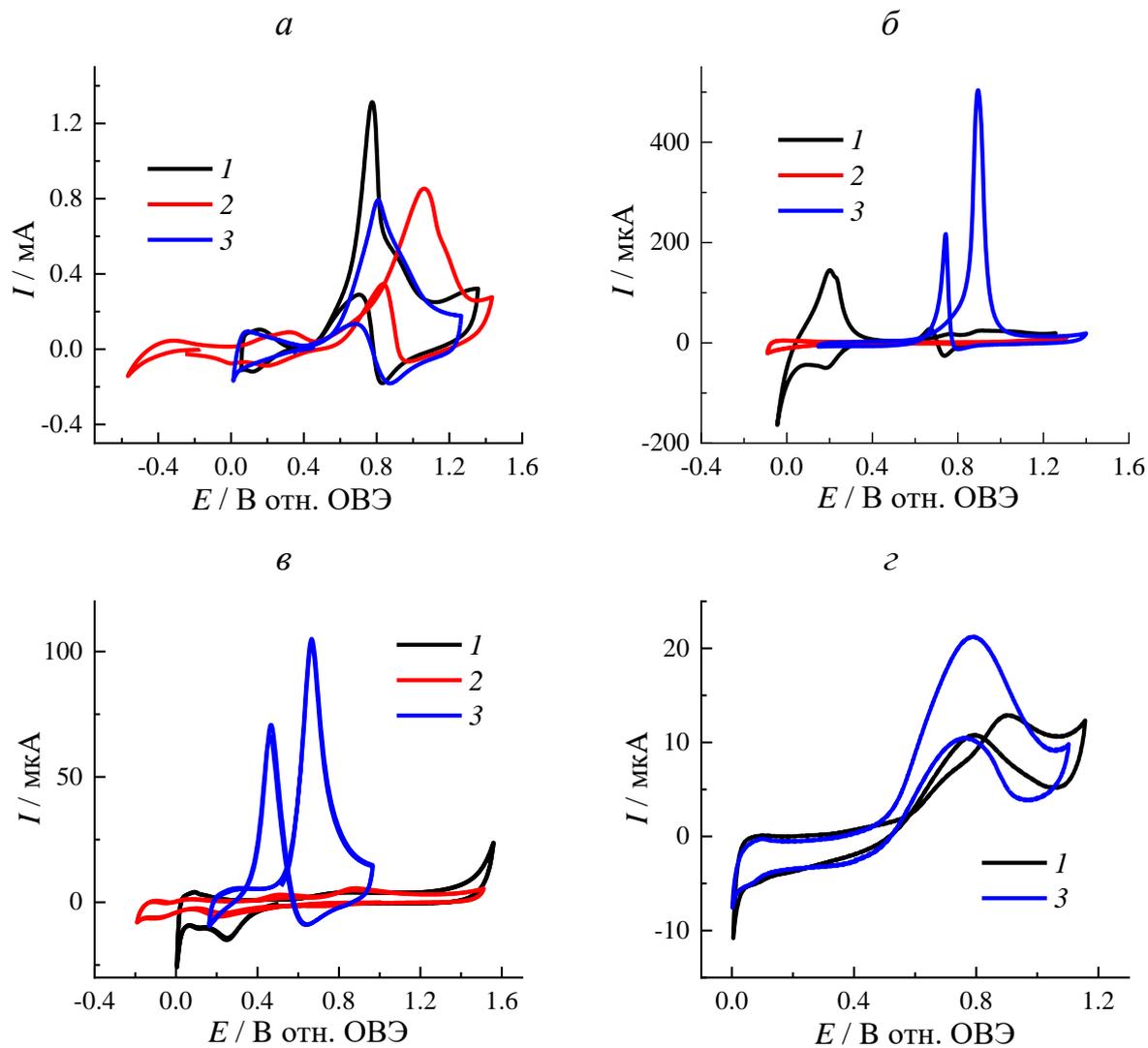


Рисунок 24 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pt (а), Pd (б), Rh (в) и Ru (г) в растворах 1 М метанола (10 мМ для Pt). 1 – pH 1; 2 – pH 7; 3 – pH 13.

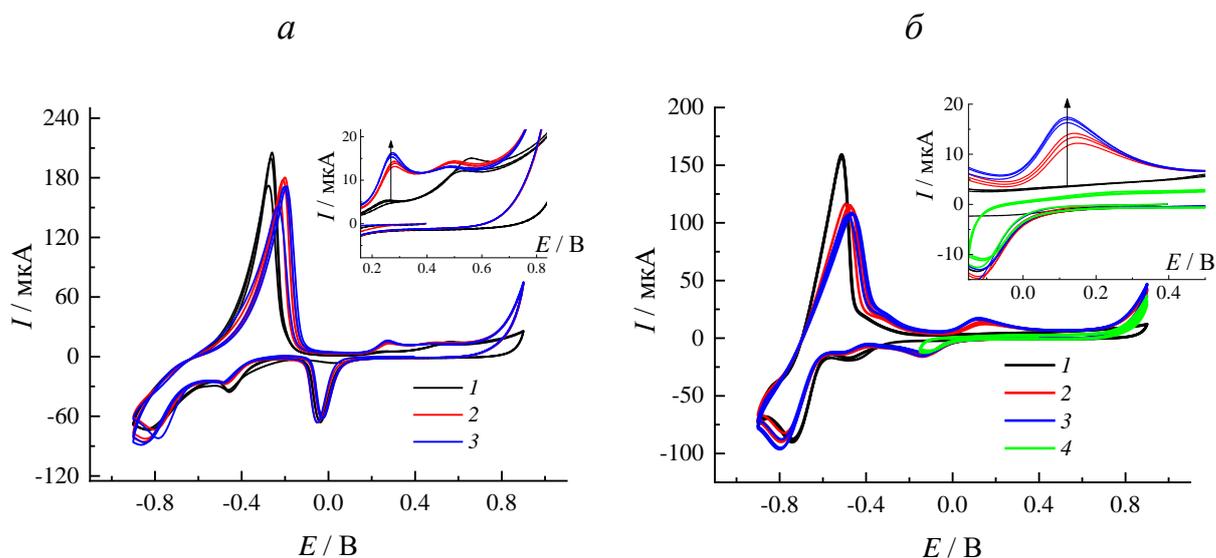


Рисунок 25 – ЦВА СУЭ, модифицированного Pd (а) и PdRh (б) в КФБ (рН 7) (1) с добавлением 1 М метанола (2-4), 3 – через 20 мин после 2, 4 – ограниченный катодный предел; скорость 50 мВ/с, аргон.

Для щелочной среды влияние рН было исследовано более детально в диапазоне 9...14. Ионная сила раствора сохранялась постоянной благодаря использованию смешанных растворов нитрата калия и гидроксида калия. На рисунке 26 изображены зависимости тока пика и потенциала пика электроокисления метанола на Pd от рН электролита: наблюдается рост тока пика в диапазоне рН 11...14 и в инертной, и воздушной атмосфере. В инертной атмосфере с увеличением рН потенциал пика сдвигается в область более отрицательных потенциалов, что указывает на то, что присутствие ОН-анионов облегчает термодинамику окисления спирта. Однако в присутствии кислорода потенциал пика немного увеличивается с ростом рН и имеет максимум при рН 13. Такой эффект можно объяснить протеканием на электроде побочной реакции электровосстановления кислорода [10].

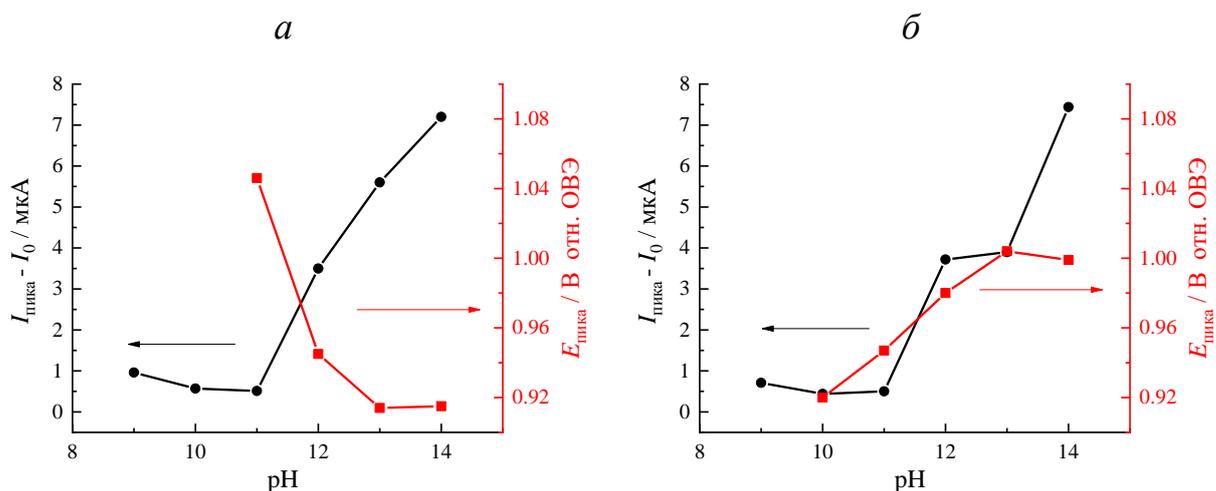


Рисунок 26 – Зависимость тока пика электроокисления метанола и потенциала пика от рН в 1 М растворе метанола для Pd в инертной атмосфере (а) и в воздушной (б).

3.3.3 Влияние рН на электроокисление муравьиной кислоты

Выше было показано, что Pt сохраняет активность в электроокислении метанола независимо от рН электролита, однако влияние рН можно обнаружить в отношении промежуточных продуктов, например, муравьиной кислоты/формиата. Для муравьиной кислоты предполагают двухмаршрутный механизм до CO_2 : 1) прямой путь через активный интермедиат, 2) не прямой путь – через CO [166].

На рисунке 27а изображены ЦВА модифицированного наночастицами Pt СУЭ в электролитах с разным рН с добавлением муравьиной кислоты/формиата [11]. Интенсивность токовых откликов в нейтральной и щелочной среде значительно ниже по сравнению с кислой средой, т.е. Pt активна в электроокислении муравьиной кислоты, и слабо активна в отношении формиата [166, 167]. Согласно литературным данным зависимость тока от рН нелинейна и чувствительна к аниону [168], сообщается, что максимум токов наблюдается при рН близком к pK_a муравьиной кислоты [166]. Это может объяснить меньшую активность Pt при электроокислении спиртов в щелочных средах, чем в кислых.

В литературе сообщается, что Pd более активен в электроокислении муравьиной кислоты/формиата, чем Pt [169]. На ЦВА модифицированного наночастицами палладия СУЭ наибольшие токовые отклики окисления формиата наблюдаются в кислой среде, однако в нейтральной и щелочной они присутствуют (рис. 27). Предположительно, на Pd реализуется преимущественно прямой путь окисления, тогда как Pt отравляется образующимся СО [170]. Снижение токовых откликов в сильно-щелочных средах связывают с заполнением поверхности катализатора адсорбированными ОН-группами [171].

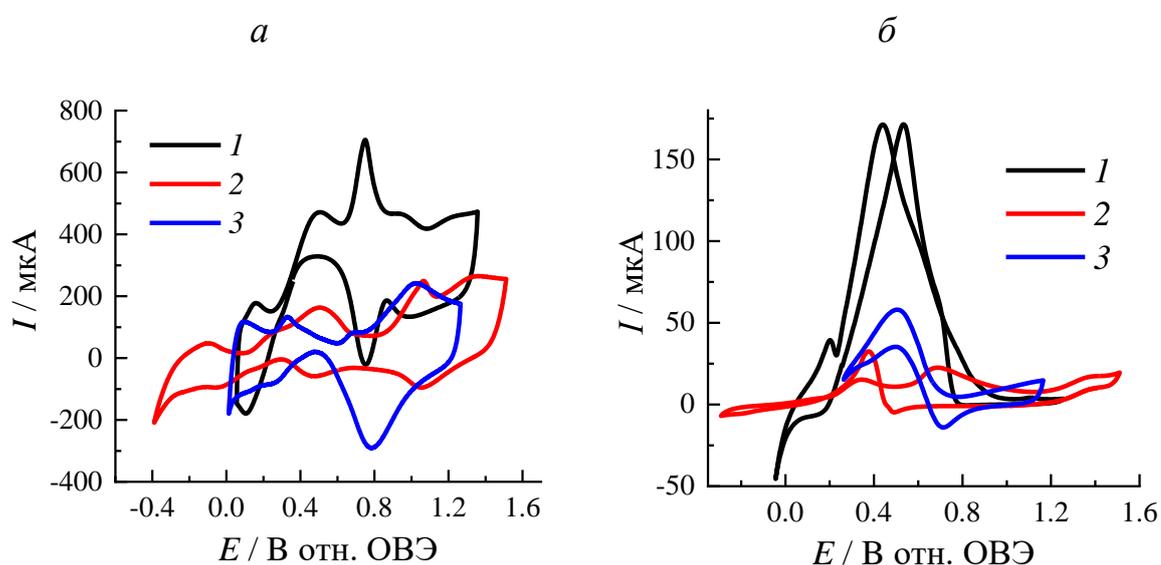


Рисунок 27 – ЦВА для наночастиц Pt (а) и Pd (б) на СУЭ в 0.1 М HClO₄ (1), в 0.1 М NaClO₄ (2) и 0.1 М NaOH (3). а) 1 – 10 мМ HCOOH, 2, 3 – 10 мМ HCOONa. б) 1 – 50 мМ HCOOH (ток разделен на 5), 2 – 1 М MeOH + 10 мМ HCOONa, 3 – 50 мМ HCOONa. Скорость 50 мВ/с.

3.3.4 Влияние концентрации и природы спирта

Изменение концентрации метанола так же приводит к изменению потенциалов пика и начала окисления, поскольку изменяется скорость и глубина протекания химических стадий, а также соотношение спиртовых и кислородных адсорбатов на поверхности.

Влияние концентрации метанола наблюдается и в потенциодинамическом, и в стационарном режимах. Причем, платина проявляет особенное поведение в сравнении с другими чистыми металлами и биметаллическими системами. Увеличение концентрации метанола на платине приводит к изменению ЦВА в сравнении с разбавленными растворами. Для нанодисперсной платины при изменении концентрации метанола от 10 мМ до 1 М потенциал пика на ЦВА смещается на 0.4 В в анодную сторону (рис. 28а), что можно объяснить недостатком ОН-групп на поверхности катализатора. При этом на гладком платиновом электроде эффект менее выражен, пик сдвигается всего на 0.08 В в анодную сторону (рис. 28б). Увеличение концентрации метанола приводит к уменьшению выхода CO_2 [8].

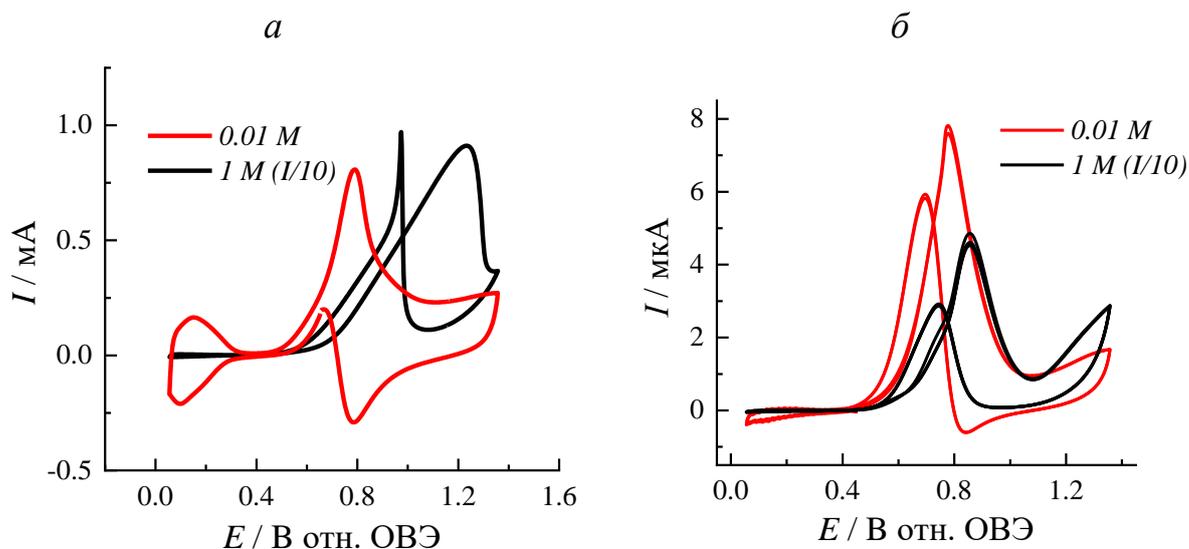


Рисунок 28 – ЦВА для наночастиц Pt на СУ (а) и гладкой Pt (б) в 0.1 М HClO_4 с добавлением 0.01 и 1 М метанола (ток разделен на 10). Скорость развертки 50 мВ/с, аргон, 3-й цикл.

Схожий эффект концентрации метанола для других металлов можно продемонстрировать на примере наночастиц PdRh в концентрированных растворах. На рисунке 29 представлены ЦВА модифицированного наночастицами PdRh СУЭ в 5 М метанольном растворе. Наблюдается рост тока пика (он связан с накоплением электроактивной формы) со временем

вплоть до достижения постоянного значения, а также сдвиг потенциала пика в анодном направлении для прямого и обратного пиков, который можно объяснить недостатком ОН-групп на поверхности катализатора (данные получены с учетом *IR*-компенсации). В электролите с рН 13 сдвиг потенциала составляет 35 мВ и 110 мВ для прямого и обратного пиков соответственно, тогда как при рН 14 сдвиг составляет 20 мВ и 50 мВ, т.е. в более щелочном электролите эффект менее выражен [10]. Это подтверждает, что сдвиг потенциала происходит в результате нехватки окислительных компонентов на поверхности. Аналогичный эффект наблюдали в [172].

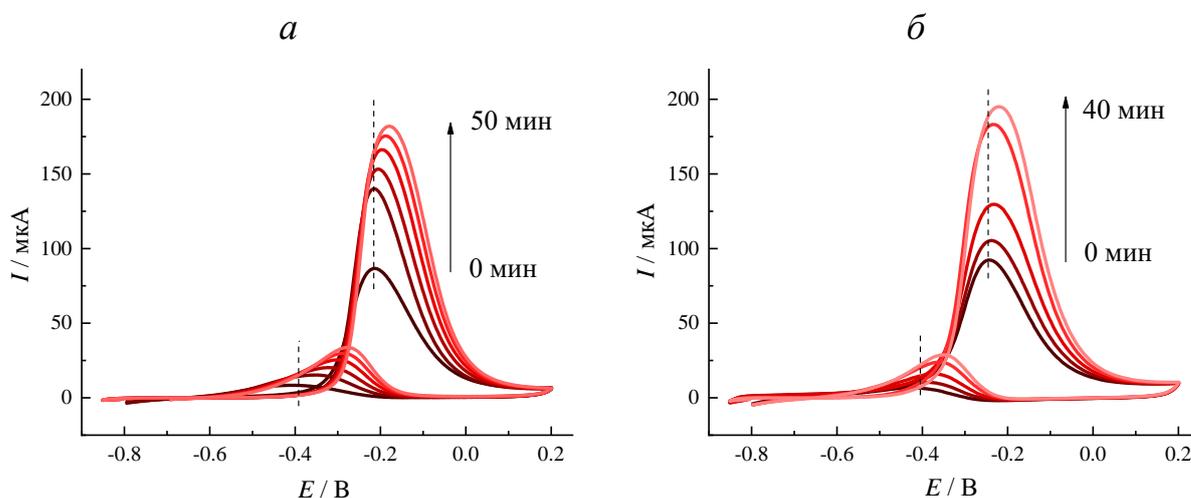


Рисунок 29 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами PdRh, в растворе 5 М метанола с рН 13 (а) и рН 14 (б) (учтена омическая компенсация).

Рассматривая влияние природы спирта, можно продемонстрировать, например, Rh в кислой среде и Pd в щелочной: в обоих случаях наблюдается больший токовый отклик на этанол, чем на метанол в одинаковой концентрации (рис. 30).

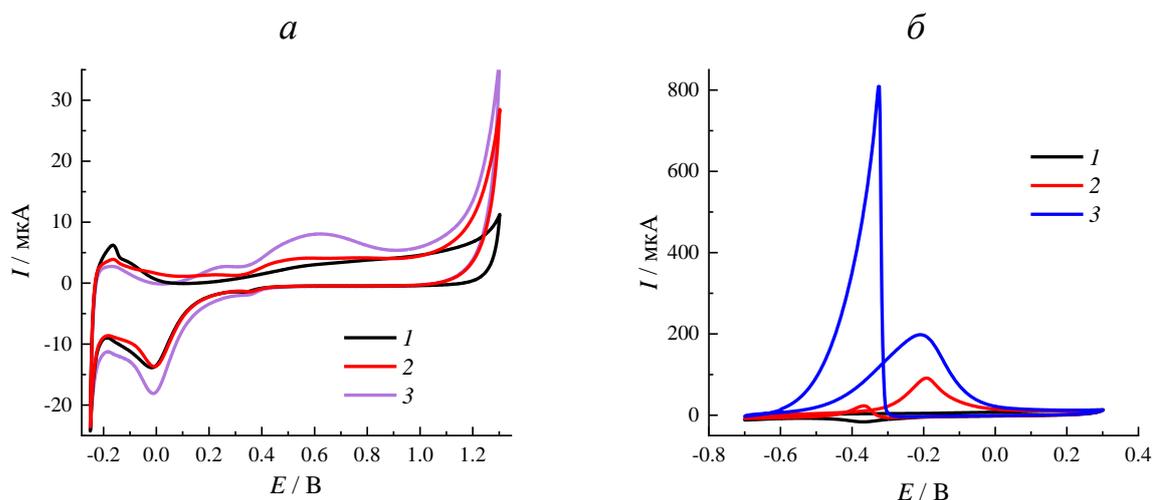


Рисунок 30 – ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Rh (а) и Pd (б), в 0.1 М HClO₄ (1) (а) и в 0.1 М NaOH (1) (б) с добавлением 1 М (2) метанола и 1 М этанола (3).

3.4 Особенности изменения токовых откликов модифицированных наночастицами электродов в зависимости от режима и времени поляризации

При изучении электроокисления метанола в щелочной среде на палладиевых наночастицах был обнаружен интересный эффект: токовые отклики прямого и обратного пиков увеличивались от цикла к циклу до достижения некоторого стационарного значения. На рисунке 31а за 10 циклов ток прямого пика увеличился с 130 до 340 мкА, а величина ΔI между циклами уменьшалась. Эффект роста тока наблюдался не только при непрерывном циклировании, но и со временем: после регистрации ЦВА поляризацию выключали на 5-10 мин (релаксация), затем снимали новую кривую и регистрировали увеличенный ток (рис. 31б,в). В щелочных растворах рост тока наблюдается в течение 40-60 мин, затем выходит на стационарное значение (рис. 32) [10].

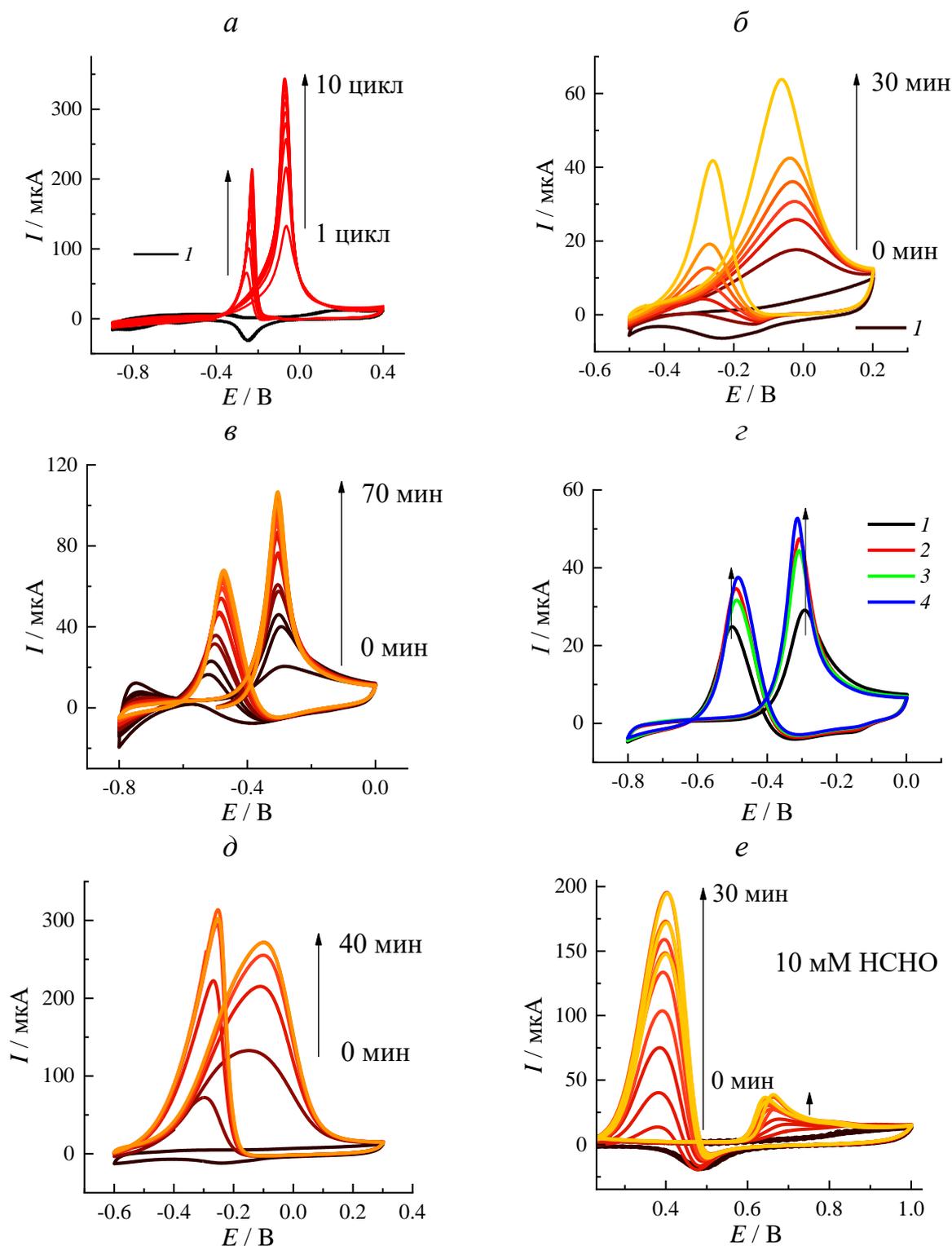


Рисунок 31 – Изменение ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного наночастицами Pd (а, б, д, е) и Rh (в, з) в растворе 0.1 М NaOH в 1 М метаноле или этаноле (д) при непрерывном циклировании со скоростью 0.1 В/с (а) и с релаксацией между циклами со скоростью 0.05 В/с (б-д) (для сравнения даны фоновые ЦВА без метанола (1)). (з) 1 – ЦВА сразу после добавления метанола, 2 – ЦВА через 10 мин (электрод погружен в р-р), 3 – ЦВА через 10 мин (электрод изъят и промыт), 4 – ЦВА через 10 мин (электрод погружен в р-р).

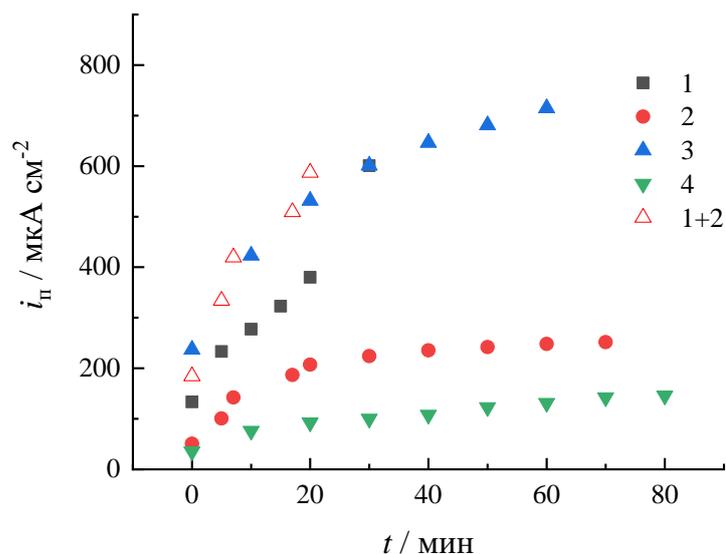


Рисунок 32 – Зависимость плотности тока прямого пика от времени для СУ, модифицированного Pd (1), Rh (2) и PdRh (3), в растворе 0.1 М NaOH в 1 М метаноле и для PdRh в 1 М этаноле (4).

При этом рост тока пропадает, если электрод изъят из раствора и промыт, и возникает снова при возвращении электрода в р-р (рис. 31г). Аналогичным образом наблюдается рост тока со временем для электроокисления этанола.

Вышесказанное позволяет предположить, что к увеличению тока приводит не поляризация и не химические превращения в объеме электролита, а именно накопление электроактивного компонента на поверхности электрода. Кроме того, на спектрах ¹H-ЯМР водных растворов метанола, находившегося в контакте с катализатором PdRh/C не наблюдается иных откликов кроме воды и метанола (рис. 33), что подтверждает отсутствие химических реакций с участием объема раствора [10].

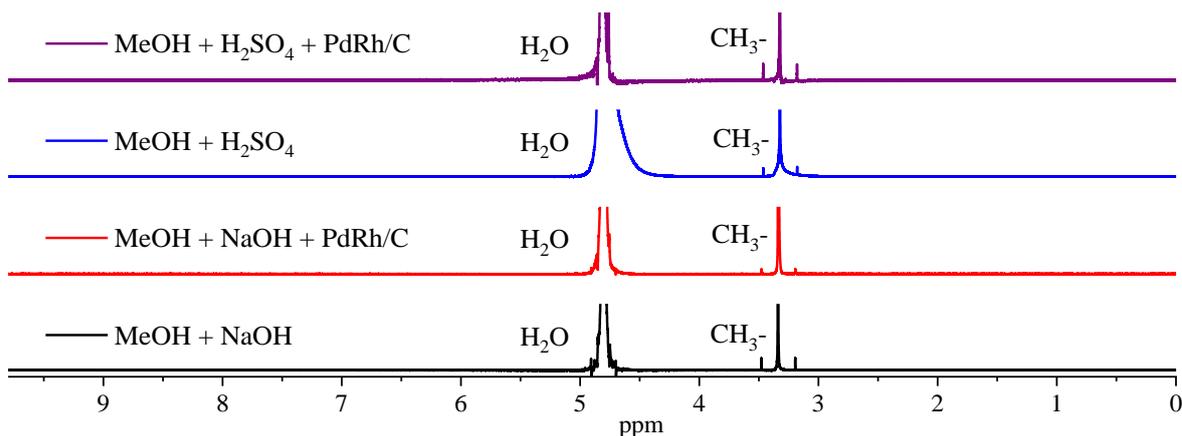


Рисунок 33 – Спектры ^1H -ЯМР водных растворов метанола, находившегося в контакте с катализатором PdRh/C.

Схожий эффект роста токовых откликов при повторной поляризации после ее отключения наблюдается и в буферных растворах (см. рис. 25).

Кроме того, на токовые отклики будет оказывать влияние катодный предел ЦВА. Как уже было отмечено выше, pH оказывает существенное влияние на процесс электроокисления спиртов и альдегидов. При этом необходимо учитывать изменение pH не только в объеме раствора, но и в приэлектродном слое. В результате катодной поляризации pH приэлектродного слоя увеличивается, это можно проследить визуально в нейтральной среде: увеличение pH приводит к изменению окраски индикатора – фенолфталеина, и в приэлектродном слое наблюдается характерное малиновое окрашивание (рис. 34). Напротив, ограничение катодного предела приводит к снижению токовых откликов, что наблюдается при любом pH электролита в том числе и для PtRu катализатора (рис. 34) [11].

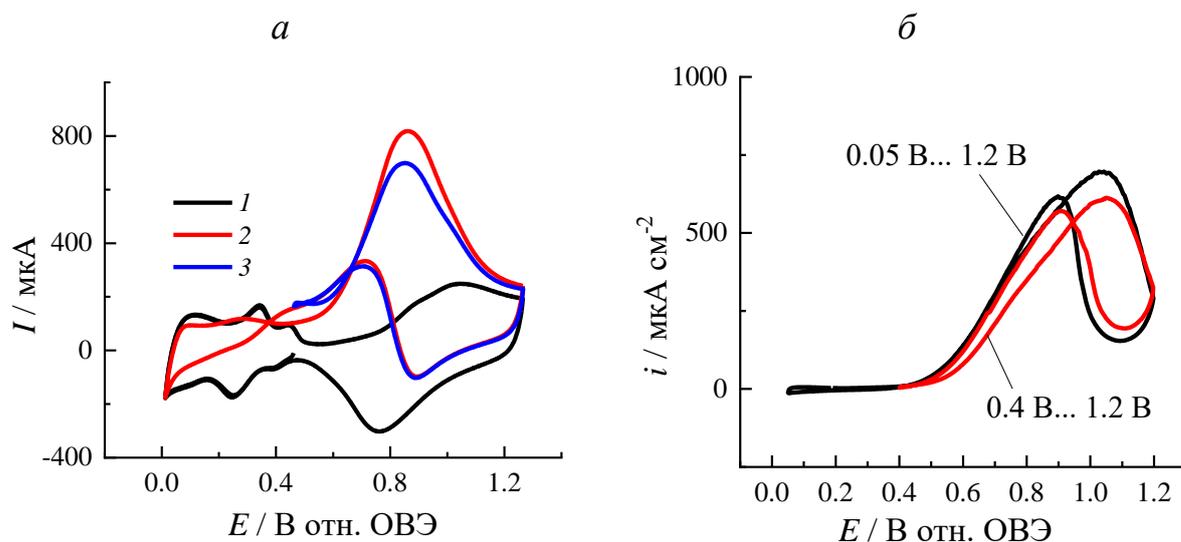


Рисунок 34 – Влияние катодной поляризации на примере ЦВА стеклоуглеродного электрода, модифицированного Pt (а) и PtRu/C (б), в 0.1 М NaOH с добавлением 10 мМ метанола (а) и в 1 М HClO₄ с 1 М метанола (б). (в) фото приэлектродного слоя, окрашенного фенолфталеином, во время катодной поляризации в рН 7.

Для металлов с большим перенапряжением десорбции кислорода, например, Rh, Ru, наблюдаемый эффект снижения токовых откликов также связан с неполным восстановлением поверхности при ограничении катодного предела (рис. 35, 25), т.е. с уменьшением площади активной поверхности.

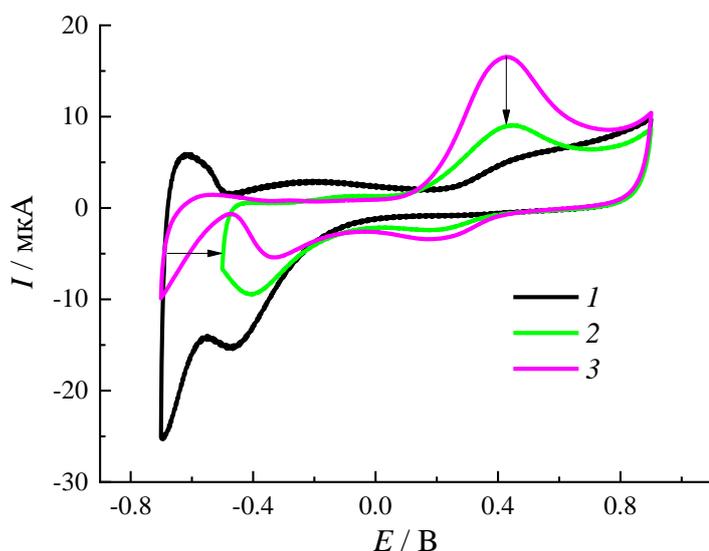


Рисунок 35 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Rh, в 0.5 М NaClO₄ (1) с добавлением 1 М метанола (2, 3). 2 – катодный предел ограничен -0.5 В.

Стоит отметить, что в случае влияния на концентрацию электроактивных частиц предшествующих химических стадий, потенциал начала окисления растет с увеличением скорости развертки. При малых скоростях развертки есть больше времени для реализации предшествующих химических стадий и накопления электроактивной частицы. Действительно, как видно из рисунка 36, потенциал начала окисления метанола увеличивается при увеличении скорости развертки, при этом токи на ЦВА, нормированные на скорость развертки и на корень квадратный из скорости развертки потенциала, не совпадают, что, с одной стороны, подтверждает адсорбционную природу пиков, а с другой – говорит о разных концентрациях электроактивной частицы, определяющей токовый отклик, при разных скоростях развертки. Высокие скорости развертки потенциала не позволяют накопить на поверхности электроактивные частицы, образующиеся в более медленных предшествующих химических стадиях [11].

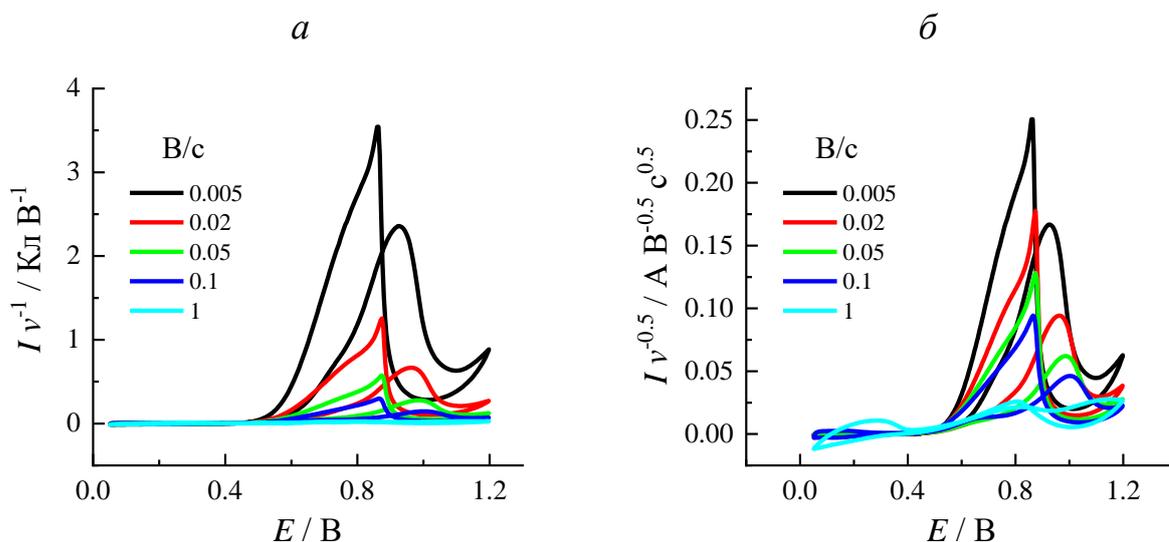


Рисунок 36 – ЦВА СУЭ, модифицированного слоем Pt/C в 1 М HClO₄ с добавлением 1 М метанола, ток разделен на скорость развертки (а), квадратный корень скорости развертки (б).

3.5 Особенности токовых откликов в смешанных растворах спиртов, альдегидов и кислотных остатков

При регистрации ЦВА в растворах метанола и этанола на СУЭ, модифицированном наночастицами металла, в эти растворы водили алиquotы соответствующих альдегидов – метаналь и этаналь. Оказалось, что ток регистрируемого в растворах спирта пика возрастает, а заряд «водородной области» сокращается (рисунок 37, показано на примере наночастиц Rh). Как видно из данных, приведенных на рисунке 38, добавка любого альдегида в раствор метанола или этанола приводит к резкому росту токовых откликов, т.е. альдегид является предпочтительно адсорбируемой частицей.

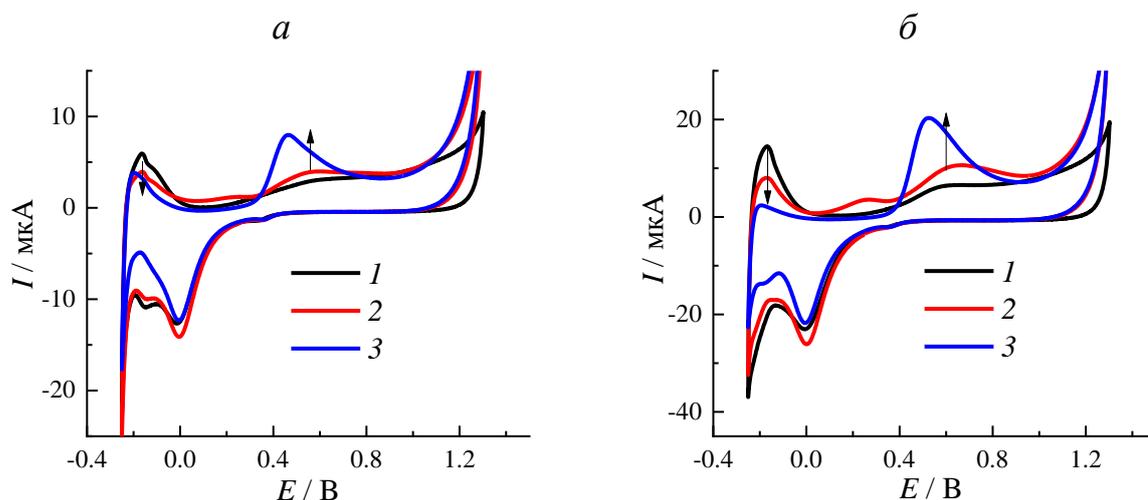


Рисунок 37 – ЦВА наночастиц Rh на СУЭ в 0.1 М HClO₄ (1) с последовательным добавлением 1 М спирта (2) и 10 мМ альдегида (3), скорость 50 мВ/с, аргон. а) метанол, формальдегид, б) этанол, ацетальдегид.

Обнаруженные эффекты (рост токовых откликов при отключении поляризации, влияние скорости развертки, положение и токи пиков при добавке альдегидов в растворы спиртов) заставили задуматься о природе ток-определяющей частицы в рассматриваемых системах (спирт, альдегид). Для установления природы ток-определяющей частицы применяли метод добавок, меняя порядок добавления активных веществ (спирт, альдегид, кислота/соль) в рабочий раствор.

В щелочной среде с рН 13 в растворе муравьиной кислоты в формиатной форме на ЦВА регистрируются пики при -0.5 В (показано на примере модифицированного наночастицами Pd СУЭ) при прямом и обратном сканировании. Добавление метанола в анализируемый раствор формиата приводит к появлению пика электроокисления метанола при -0.15 В, а пики, соответствующие окислению формиата уже не выражены в явной форме: от прямого пика остается характерное плечо на вольтамперограмме, т.е. при добавлении метанола электроокисление муравьиной кислоты подавлено. Другим важным наблюдением является то, что токовые отклики в анализируемом растворе формиата и метанола растут при многократном

циклировании, а также растут и в отсутствие поляризации (как было показано для чистых спиртов в разделе 3.3), а затем стабилизируются (рис. 39) [10].

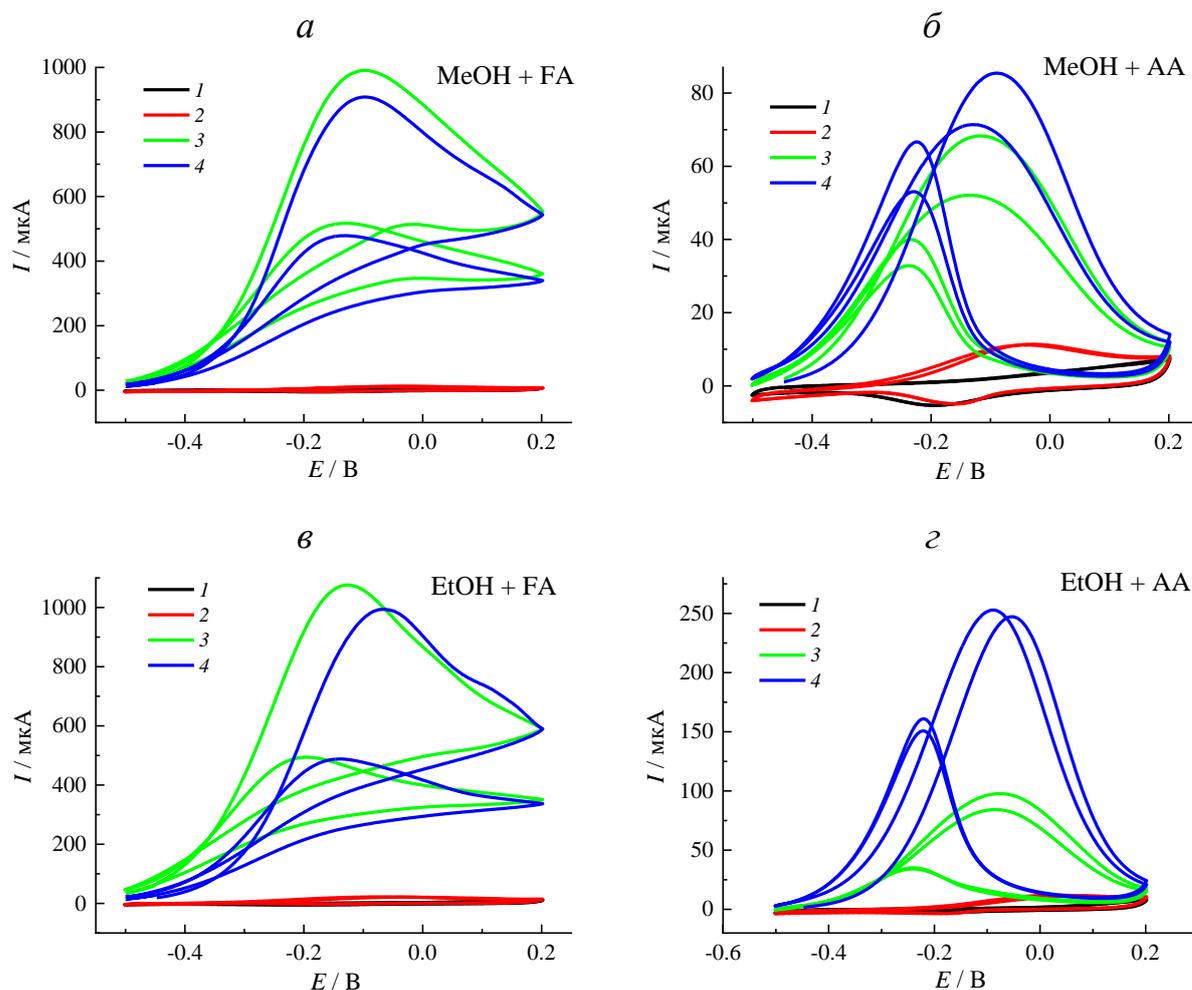


Рисунок 38 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 0.1 М NaOH (1) с добавлением 1 М метанола (2) (а, б) или этанола (2) (в, г) с последующим добавлением 100 мМ (3) и 200 мМ (4) формальдегида (FA) (а, в) или ацетальдегида (AA) (б, г).

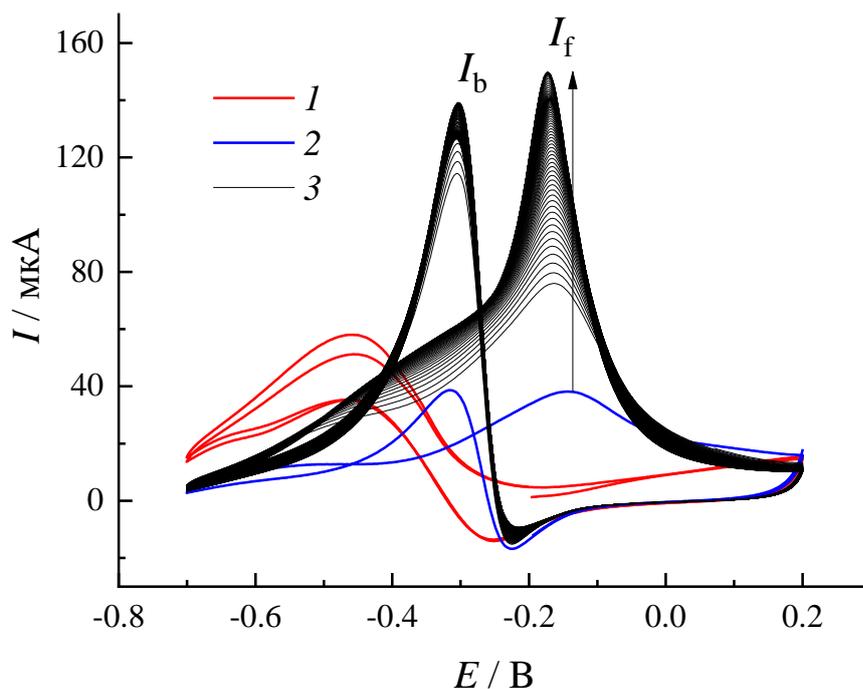


Рисунок 39 – ЦВА для наночастиц Pd на СУ в 0.1 М КОН с последовательным добавлением (1) 50 мМ НСООН, (2) 1 М метанола. 3 – ЦВА, полученные в растворе (2) спустя 10 мин релаксации. Скорость развертки 50 мВ/с, аргон.

Добавление формальдегида к раствору метанола приводит к росту тока пиков электроокисления метанола на модифицированном палладием СУЭ при -0.2 В и -0.4 В (рис. 40а). Однако при обратном порядке добавления, к раствору формальдегида метанола (до концентрации 0.1 М), токовые отклики, регистрируемые в растворе формальдегида, практически не изменяются, а при увеличении концентрации метанола до 1 М наблюдается небольшое снижение для обоих пиков (рис. 40б). Аналогичные эффекты проявляются и для других систем, в том числе, оксидных, например, на Ru (рис. 40в).

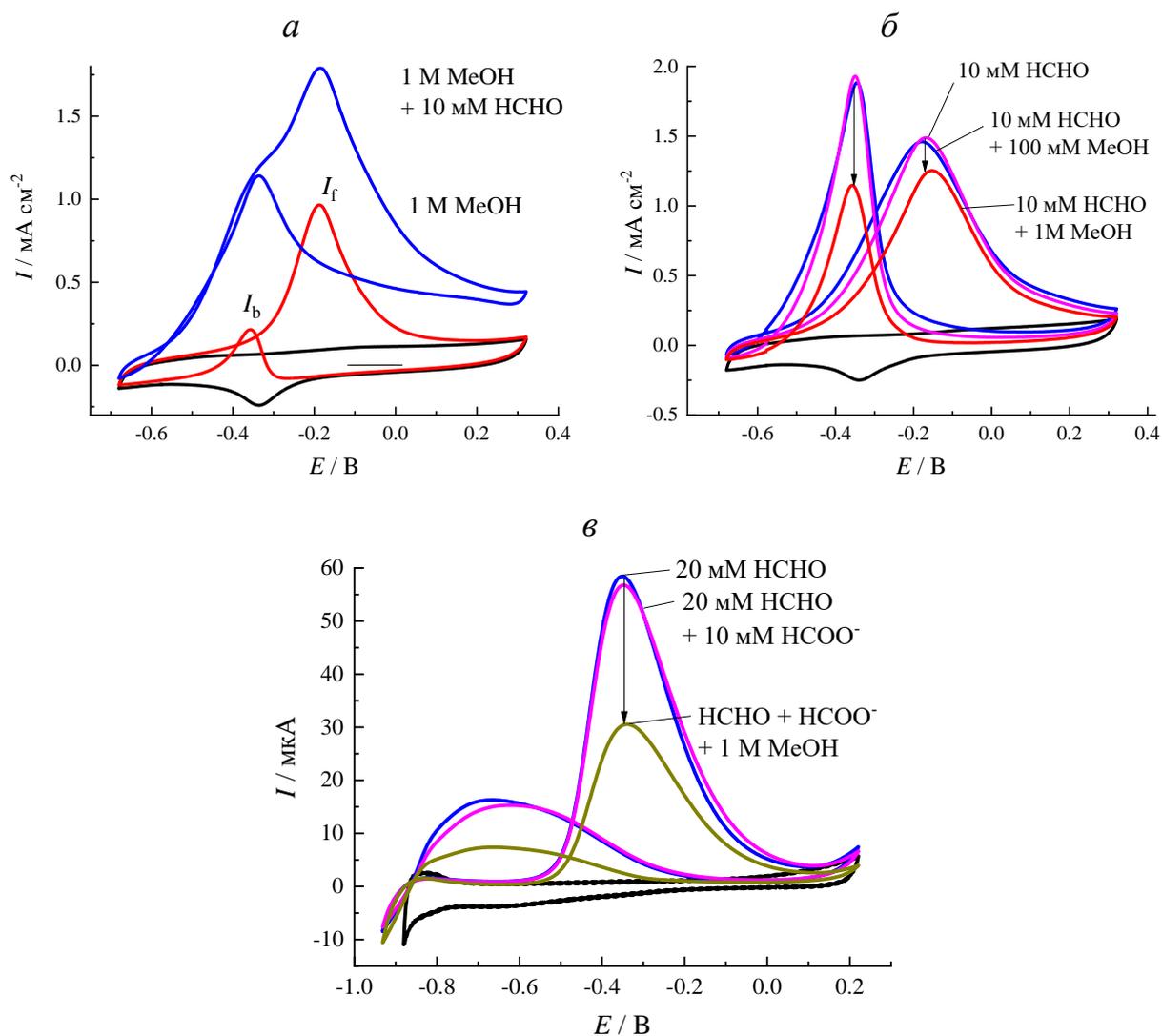


Рисунок 40 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd (а,б) и Ru (в), в 0.1 М NaOH с добавлением метанола, формальдегида и формиата. (MeOH – метанол)

Рассмотрим пример другого порядка добавления реагентов на примере СУЭ, модифицированного Rh. При добавлении формальдегида к раствору метанола, в котором токи уже стабилизированы, наблюдается рост тока пика при потенциалах исходного пика в спиртовом растворе как для I_f так и для I_b (рис. 41). Это позволяет предположить, что электроокисление спирта и альдегида идет через одну и ту же электроактивную частицу, которая в спиртовом растворе накапливается со временем, хотя энергии Гиббса соответствующих реакций различны, а значит электроокисление спиртов и

альдегидов должно происходить при разных потенциалах (таблица 15). Последующее добавление муравьиной кислоты в эту систему не приводит к каким-либо изменениям на ЦВА [10]. Отсутствие эффекта при добавлении формиата натрия к метанолу или формальдегиду в щелочной среде наблюдается и для Ru (рис. 40в), и Pt (рис. 42), т.е. электроокисление формиата в присутствии метанола и формальдегида подавляется. Однако в кислой среде на Pt при добавлении метанола, формальдегида и муравьиной кислоты наблюдается увеличение токовых откликов при любом порядке добавления (рис. 43), что согласуется с общим представлением, что муравьиная кислота окисляется быстрее, чем формиат.

Таблица 15. Энергии Гиббса реакций электроокисления спиртов и альдегидов [173].

Анодная реакция	ΔG° анодной реакции, кДж/моль	ΔG° полной реакции в ТЭ, кДж/моль
<i>Кислая среда</i>		
$\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	63.7	-173.4
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	42.1	-432.2
$\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	-21.7	-258.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	46.7	-190.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$	22.0	-452.3
$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$	-24.7	-261.8
<i>Щелочная среда</i>		
$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-96.0	-173.4
$\text{CH}_3\text{OH} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{HCOOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	-277.5	-432.2
$\text{HCHO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-181.5	-258.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-113.1	-190.5
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}$	-297.6	-452.3
$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$	-184.4	-261.8

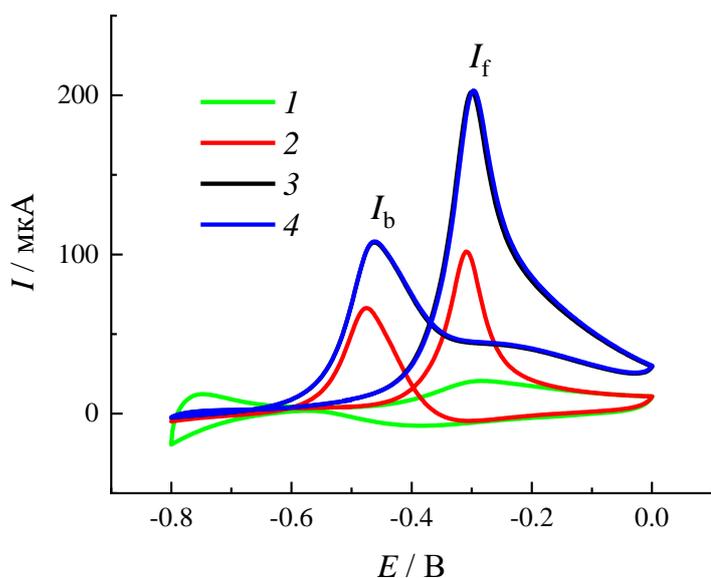


Рисунок 41 – ЦВА для наночастиц Rh на СУ в 0.1 М КОН в 1 М метаноле сразу после добавления (1), после 70 мин с периодическим отключением поляризации (стабилизированные циклы) (2), после добавления 10 мМ формальдегида (3), после добавления 10 мМ муравьиной кислоты (4).

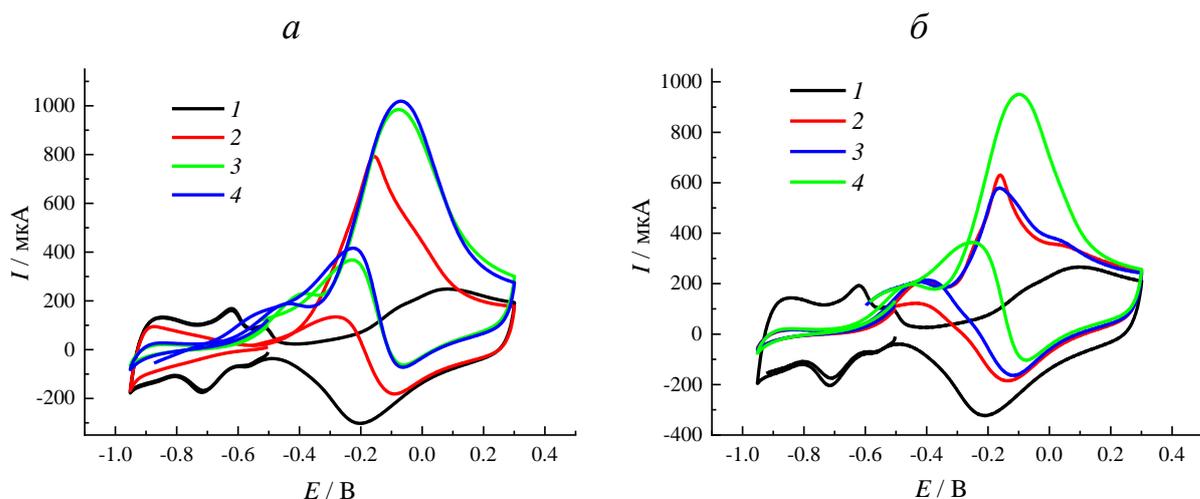


Рисунок 42 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pt, в 0.1 М NaOH с последовательным добавлением метанола, формальдегида, формиата. а) 1 – фон, 2 – 10 мМ MeOH, 3 – 10 мМ MeOH + 10 мМ HCHO, 4 – 10 мМ MeOH + 10 мМ HCHO + 10 мМ HCOO⁻. б) 1 – фон, 2 – 10 мМ HCHO, 3 – 10 мМ HCHO + 10 мМ HCOO⁻, 4 – 10 мМ HCHO + 10 мМ HCOO⁻ + 10 мМ MeOH.

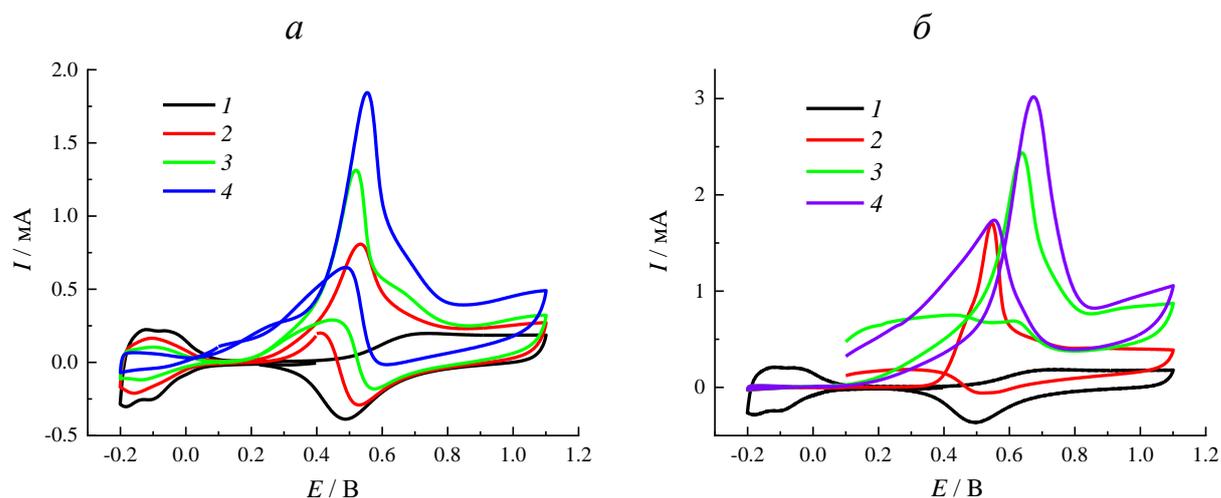


Рисунок 43 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pt, в 0.1 М HClO_4 с последовательным добавлением метанола, формальдегида, формиата. а) 1 – фон, 2 – 10 мМ MeOH, 3 – 10 мМ MeOH через 30 мин релаксации, 4 – 10 мМ MeOH + 10 мМ HCHO. б) 1 – фон, 2 – 10 мМ HCHO, 3 – 10 мМ HCHO + 10 мМ HCOOH, 4 – 10 мМ HCHO + 10 мМ HCOOH + 10 мМ MeOH.

Рассмотрим теперь обсуждаемые эффекты в случае C_2 -соединений (этанол, этаналь, этановая кислота/кислотный остаток). При добавлении ацетальдегида к 1 М раствору этанола наблюдается увеличение тока пиков при -0.2 В и -0.35 В, эта закономерность аналогична полученной для метанола. Однако со временем ток начинает падать ниже величины, соответствующей 1 М этанолу (показано на примере СУЭ, модифицированного палладием, рис. 44). Снижение токовых откликов наблюдается также при добавлении ацетата к раствору этанола, но дальнейшее добавление ацетальдегида снова повышает ток (рис. 45). Вероятно, ацетат-анион адсорбируется на поверхность, однако он не является электроактивным, в отличие от формиата, что и приводит к угнетению токовых откликов.

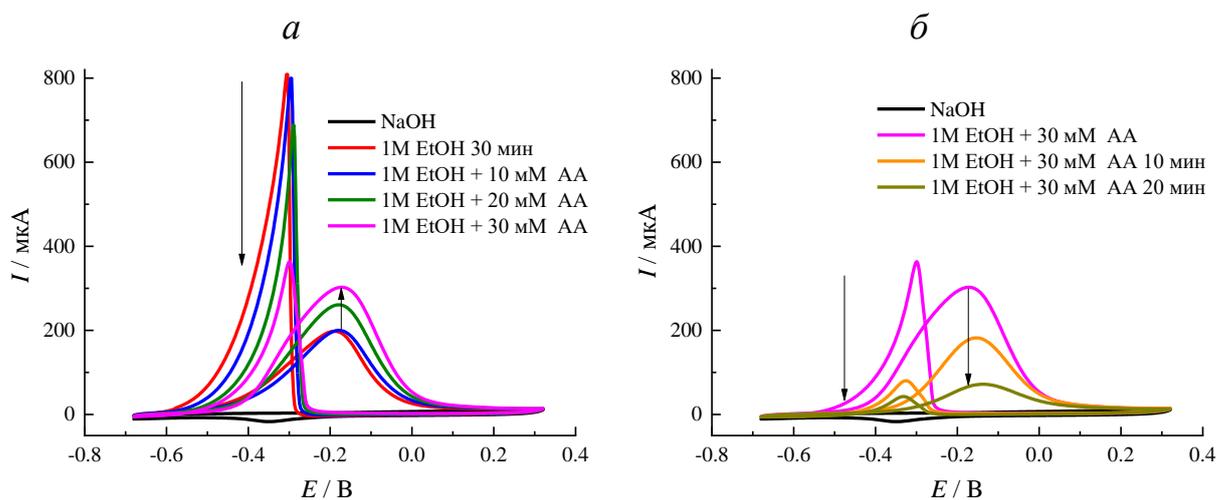


Рисунок 44 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 0.1 М NaOH с добавлением этанола и ацетальдегида. (EtOH – этанол, АА – ацетальдегид)

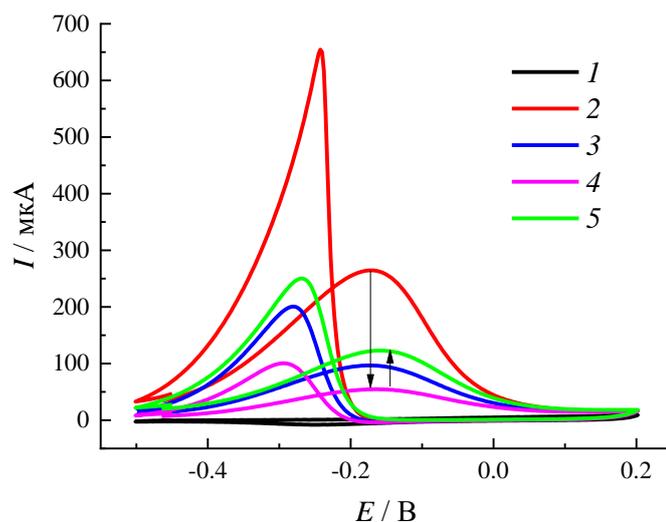


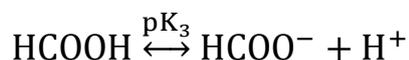
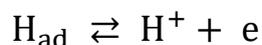
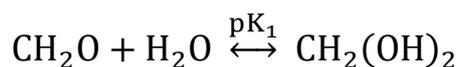
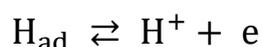
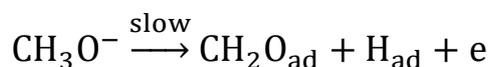
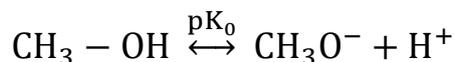
Рисунок 45 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 0.1 М NaOH (1) с последовательным добавлением 1 М этанола (2), 50 и 100 мМ ацетата (3, 4) и 10 мМ ацетальдегида (5).

Полученные при использовании метода добавок данные на электроосажденных на СУЭ дисперсных осадках металлов подгруппы платины показывают сложную природу основного токового отклика на всех металлах. На ряде металлов (Pd, Rh) добавление альдегидов подавляет реакцию электроокисления спирта, за счет протекания электроокисления

альдегида, но в случае этанола стабильный продукт окисления – ацетат может приводить к угнетению токовых откликов при его накоплении на электроде. На платине при добавлении метанола к формальдегиду ток растет и в кислой, и в щелочной среде, что подтверждает наивысшую каталитическую активность платины в реакции преобразования спирта, а на рутении и палладии введение метанола в раствор альдегида приводит, по-видимому, к конкурентной адсорбции, и, в результате нехватки ОН-групп, токовые отклики снижаются.

3.6 Основная ток-определяющая частица и влияние химических стадий на ее концентрацию

Объяснить описанные в п. 3.4 закономерности можно, рассматривая рН-зависимые стадии прямого маршрута электроокисления спиртов, упоминаемые в разных источниках [7, 174] (показано на примере метанола):



Спирты обладают слабыми кислотными свойствами, в щелочных растворах смещается равновесие в сторону образования аниона алкоголята, который адсорбируется на поверхность металла. Вероятно, Pt в отличие от других металлов лучше катализирует отрыв водорода от молекулы спирта, в результате чего на ней возможно электроокисление в кислой среде, а также увеличение концентрации электроактивной формы при добавлении спирта в

раствор альдегида, тогда как Pd, Rh, Ru приобретают активность именно в щелочной среде. Адсорбция алкоголята с отрывом водорода приводит к образованию альдегида, который в водном растворе гидратируется с образованием гем-диола. Гем-диол обладает кислотными свойствами, поэтому щелочная среда смещает равновесие в сторону образования гем-диолята. Предположительно, именно эта форма образуется из спирта и накапливается со временем в приэлектродном слое, пока электрод находится в контакте с раствором, в результате чего наблюдается рост токовых откликов со временем. Добавление в спиртовой раствор аликвоты альдегида приводит к резкому росту концентрации гем-диолята в приэлектродном слое, и это регистрируется на ЦВА ростом тока пика в той же области потенциалов, где находился пик электроокисления спирта [11].

С помощью констант равновесия из таблицы 16 можно рассчитать равновесные концентрации гем-диолята при разном значении рН электролита. Расчет для раствора формальдегида приведен в логарифмических координатах на рисунке 46. При $\text{pH} > 12$ концентрация гем-диолята становится существенной, а карбонильной формы – незначительной.

Таблица 16. Константы кислотности [23, 25].

спирт	рК₀	рК₁	рК₂	рК₃
метанол	15.5	-3.3	13.27	3.75
этанол	15.5	-0.1	13.57	4.76

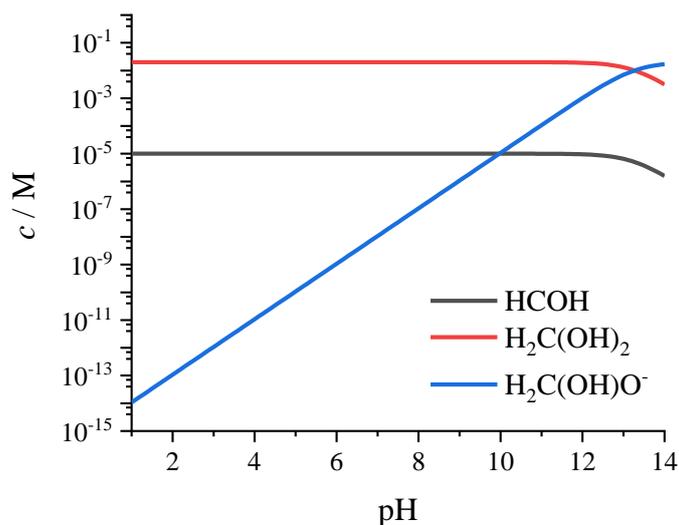


Рисунок 46 – Расчетная зависимость концентраций формальдегида, метилен-диола и метилен-диолята от pH раствора.

Подтверждение идеи, что электроактивной частицей является гем-диолят, было получено с помощью ЯМР-спектроскопии рабочих растворов. В спектрах ¹H-ЯМР в водном растворе ацетальдегида наблюдаются пики, соответствующие карбонильной и гидратированной форме (гем-диол). В растворе с pH 13 наблюдаются только химические сдвиги, соответствующие гем-диолу и гем-диоляту (рис. 47). Таким образом, электроактивной частицей является именно гем-диолят, его концентрация растет с ростом pH и со временем в отсутствие поляризации, что и объясняет описанные выше эффекты.

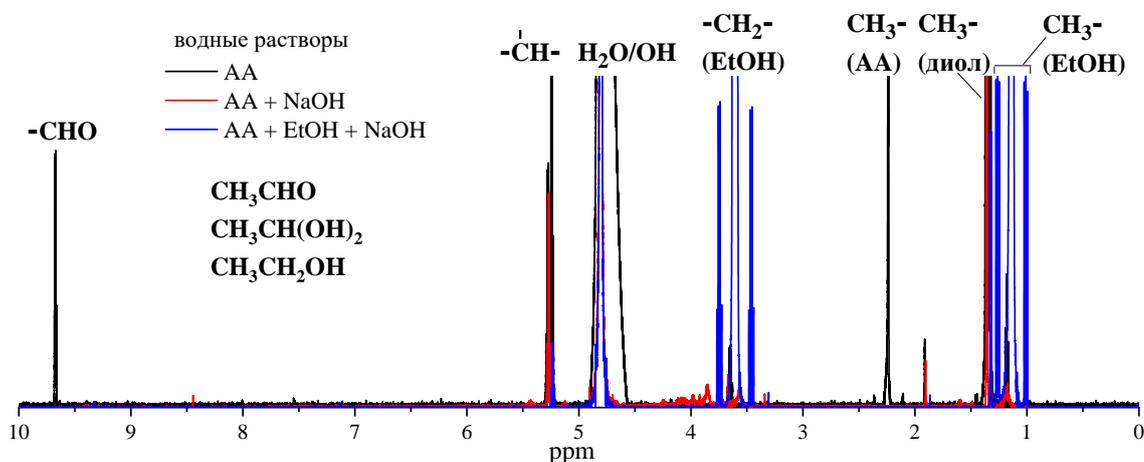
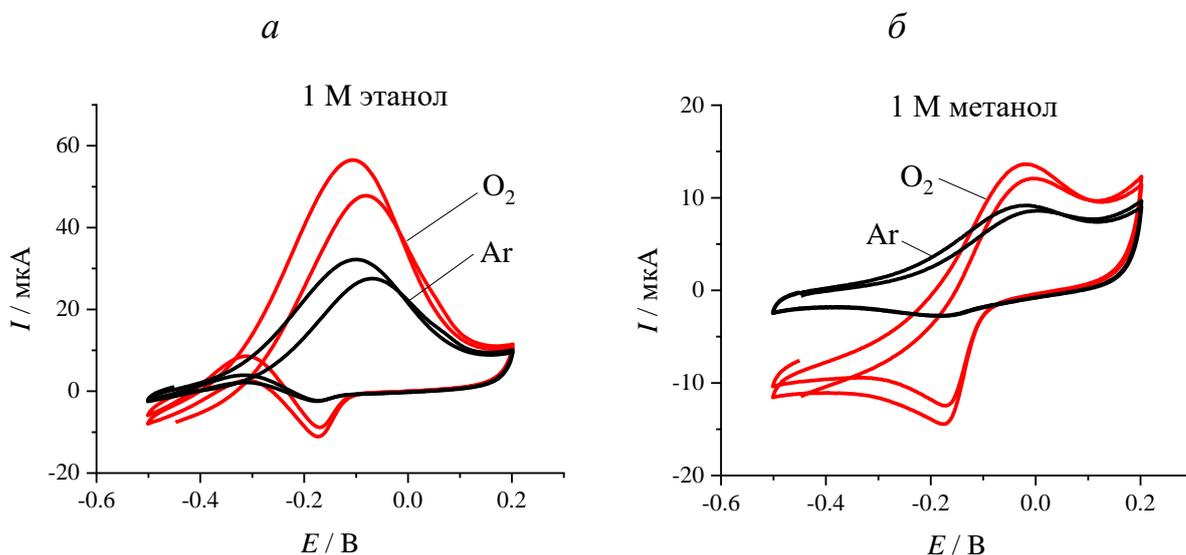


Рисунок 47 – Спектры ¹H-ЯМР водных растворов ацетальдегида.

Таким образом, можно заключить, что электроокисление альдегидов и спиртов идет через одну и ту же электроактивную частицу – гем-диолят анион. Дегидрирование спирта, приводящее к образованию гем-диолята, является медленной стадией (для всех металлов, кроме платины), тогда как добавление альдегида сразу обеспечивает большую концентрацию электроактивной формы, поэтому в присутствии альдегидов электроокисление спирта будет подавлено.

3.7 Роль молекулярного кислорода

Стоит отметить, что при проведении измерений в спиртовых топливных элементах спирт не деаэрируют. Возникает вопрос о роли молекулярного кислорода при электроокислении спирта. На рисунке 48 представлены ЦВА палладиевых наночастиц в спиртовых растворах в инертной и кислородной атмосферах.



Рисунке 48 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 1 М КОН с добавлением 1 М этанола (а) и 1 М метанола (б) в инертной и кислородной атмосфере.

На катодной ветви при потенциале < -0.1 В наблюдается параллельный процесс электровосстановления кислорода, который должен уменьшать суммарный регистрируемый ток. Однако при анодной развертке наблюдается рост токового отклика в сравнении с инертной атмосферой, т.е. кислородная атмосфера способствует увеличению концентрации электроактивной формы и может оказывать положительное влияние при работе реального топливного элемента. Можно предположить, что растворенный кислород служит естественным «деполяризатором» на первых стадиях электроокисления спирта, указанных в разделе 3.5. Аналогичные эффекты уже известны в литературе. Так, в работе [175] авторы рассматривали влияние кислорода при электроокислении глицерина на палладии с привлечением кислородного люминисцентного минисенсора. Было отмечено, что кислород является непосредственным участником реакции, потребляемым в ходе циклирования в растворах глицерина. В работе [133] отмечено положительное влияние растворенного кислорода на электроокисление формальдегида.

Полученные в разделах 3.3-3.7 сведения позволяют заключить, что для изучения разных по составу катализаторов в РОС необходимо [11]:

1. Использование хлорной кислоты в качестве фонового электролита для анализа электроактивности катализаторов в РОС
2. Варьирование атмосферы (инертная, воздушная) при исследовании РОС
3. Сравнение активности катализатора в РОС в начальных условиях и в стабилизированных, после формирования устойчивого состава электроактивных веществ в приповерхностном слое
4. Подбор условий поляризации и рН среды, влияющих на состав электроактивных веществ.

Тем не менее, описанные условия не являются исчерпывающими для корректной характеристики активности разных катализаторов в РОС. В частности, стоит рассмотреть влияние концентрации спирта на получаемые ВАХ, а также режима поляризации на стабильность состава катализаторов.

3.8 Влияние концентрации метанола на токовые отклики

Вопрос об исследовании активности катализаторов в разных концентрациях топлива в литературе встречается редко. Опубликованные данные представлены чаще всего оценкой активности электрокатализаторов в 0.5 и 1 М метаноле (см. табл. 2). В то же время, подбор оптимальной концентрации, с одной стороны, связан с необходимостью наличия достаточного числа кислородных групп на поверхности катализатора (см. раздел 1.3). С другой стороны, концентрация может влиять на распределение конечных продуктов электроокисления спиртов, что определяет эффективность использования топлива.

В больших концентрациях этанола были испытаны наночастицы Pd, электроосажденные на стеклах ИТО. Для каталитического слоя, полученного в потенциостатическом режиме, с малой плотностью покрытия плотности тока в 1 и 4 М этаноле оказываются примерно одинаковыми (рис. 49а). Для более плотного слоя, полученного в гальваностатическом режиме, максимальные токовые отклики наблюдаются в 4 М этаноле (рис. 49б), схожий результат наблюдался в [172]. В обоих случаях наблюдается снижение откликов в 12 М этаноле по сравнению с 4 М, вероятно, связанное с недостатком кислородных адсорбатов на поверхности.

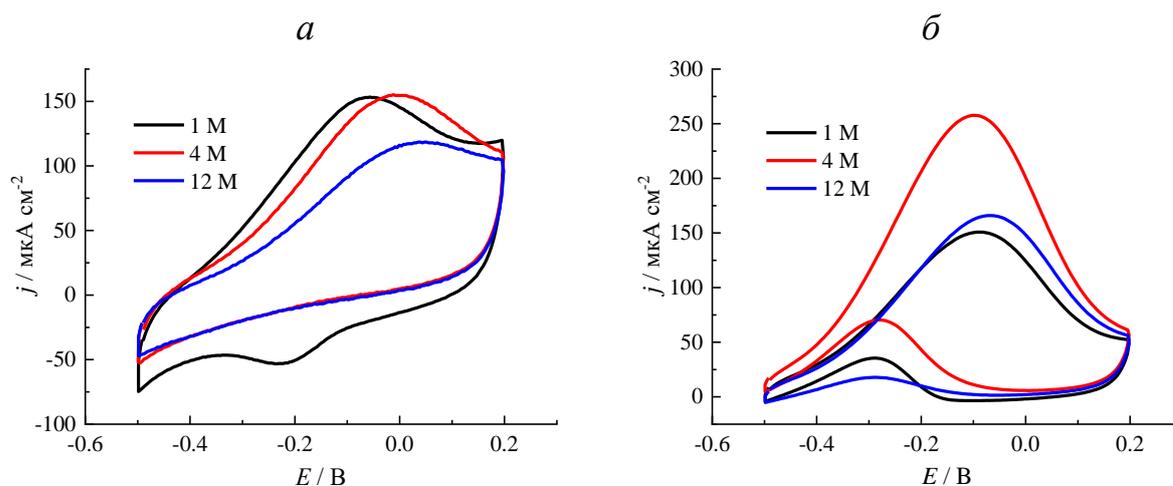


Рисунок 49 – ЦВА наночастиц Pd, электроосажденного на ИТО, в 0.1 М NaOH с добавлением EtOH при малой (а) и большой (б) плотности покрытия.

Рассматривая электроокисление метанола на платиновых наночастицах, можно заметить (рис. 50), что увеличение концентрации спирта приводит к смещению начала окисления в анодную область. Так, потенциал начала окисления для 10 мМ раствора составляет 0.5 В, тогда как для 1 М он смещен на 50 мВ в более положительную сторону, что, как было обсуждено ранее, связано с дефицитом кислородных групп на поверхности, принимающих участие в реакции окисления. Следовательно, рассматривая отношение плотности тока к концентрации метанола, можно найти оптимальное значение концентрации для наиболее эффективного использования топлива при заданном потенциале [11].

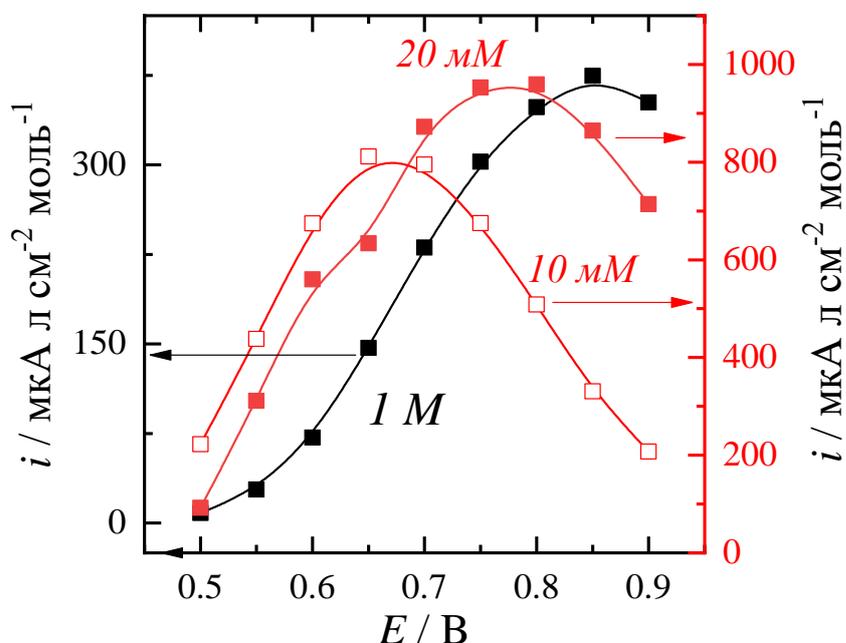


Рисунок 50 – Зависимость стационарных удельных плотностей тока (разделены на концентрацию метанола) от потенциала поляризации для СУ с PtRu/C в 1 М HClO₄. Концентрация метанола 10 мМ (1), 20 мМ (2), 1 М (3).

Другим важным вопросом, до сих пор дискутируемым в литературе, является влияние диффузии реагента к поверхности электрода и ее влияние на измеряемые токовые характеристики.

3.9 Наличие диффузионного контроля в РОМ при использовании Nafion в каталитическом слое

Из химической кинетики известно, что в многостадийных процессах скорость реакции будет определяться самой медленной – лимитирующей стадией, которая зачастую и является предметом исследования. Любая электрохимическая реакция может быть представлена в виде схемы последовательных процессов: диффузия электроактивного компонента к поверхности электрода, перенос заряда, диффузия продукта в объем раствора. Для электрохимических реакций с быстрым переносом заряда скорость реакции лимитируется диффузией, и напротив, медленный перенос заряда будет лимитирующей стадией. Согласно уравнению Рендлса-Шевчека, при линейной развертке потенциала ток пика пропорционален квадратному корню скорости развертки для диффузионно-контролируемого процесса [176]. В литературе можно найти работы, в которых устанавливается диффузионный характер электроокисления метанола [109, 115, 123, 127], хотя этот процесс является адсорбционным и, как было показано в разделе 3.3, концентрация адсорбированных электроактивных частиц зависит от скорости предшествующих химических стадий. Двойственность заключений в отношении лимитирования диффузией на наш взгляд происходит из-за разных типов исследуемых электродов в случае изучения кинетики РОС (гладкие электроды типа А или электроосажденные наночастицы, электроды типа Б) и в случае характеристики электроактивности катализаторов для спиртовых ТЭ (электроды типа В). Для того, чтобы понять имеющееся в литературе несоответствие мнений о природе лимитирующей стадии РОС, в работе был проделан ряд модельных экспериментов.

При исследовании электроокисления формальдегида на Pt/C (электрод типа В) в кислой среде было обнаружено, что на ЦВА токовые отклики в первых циклах больше, чем на последующих, и возрастают при перемешивании раствора (рис. 51). Такие эффекты не наблюдались на гладких электродах и электроосажденных наночастицах (электроды типа А и Б).

Согласно представленным в разделах 3.4-3.6 данным и заключениям снижение токового отклика на повторных циклах ЦВА в электродной системе типа В можно связать с уменьшением концентрации электроактивного компонента. В то же время получается, что во время включения перемешивания раствора при отсутствии поляризации, этот компонент, напротив, накапливается в приэлектродном слое.

С учетом того, что при изготовлении электродов типа В, к которым относится исследуемый в данном эксперименте СУЭ со слоем каталитических чернил на основе Pt/C, в состав модифицирующих чернил вводят дисперсию Nafion, можно предположить, что формирующаяся при высыхании слоя пленка иономера ограничивает диффузию реагента, участвующего в серии дальнейших SE-реакций, к электроду.

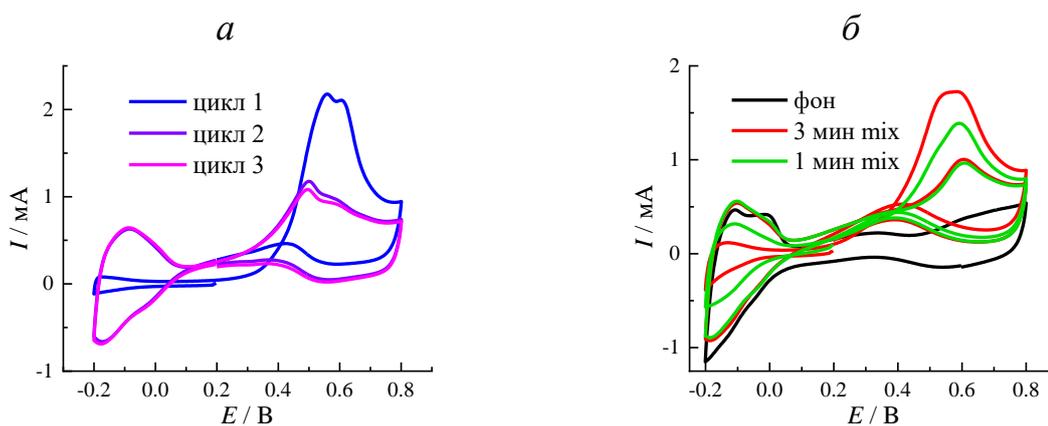


Рисунок 51 – ЦВА для СУЭ со слоем чернил Pt/C с добавлением 10 мМ формальдегида в кислой среде. а) 0.1 М HClO₄ б) 0.1 М HNO₃. Скорость развертки 50 мВ/с.

Обычно о диффузионном характере реакции судят по линейной зависимости тока пика от корня квадратного из скорости развертки, опираясь на кинетическое уравнение для тока пика, являющееся частным решением уравнения Рэнделса-Шевчека. В то же время такой подход может дать ошибочную картину для сложных реакций. В действительности, пик, определяющий фарадеевскую реакцию на электроде для реакций, имеющих диффузионную природу, должен совпадать в критериальных координатах

уравнения Рэнделса-Шевчека, где ток отнесен к корню квадратному из скорости развертки. Пример совпадающих в критериальных координатах кривых ЦВА показан на рисунке 52а для классической обратимой системы ферри/ферроцианид с диффузионно-контролируемой кинетикой. Как показано на рисунке 52 для электродов, модифицированных каталитическими чернилами Pd/C, в РОМ в щелочной среде, перестроенный в критериальных координатах пик электроокисления не совпадает, тогда как используемая обычно зависимость тока пика от корня квадратного из скорости развертки приближена к линейной.

Чтобы более строго установить влияние иономера, его наносили тонкой пленкой сверху на модельные электродные системы – наночастицы Pd на СУЭ (в щелочной среде) и гладкий Pt диск (в кислой среде). На рисунке 53 можно наблюдать значительное снижение токовых откликов в присутствии иономера в щелочной среде и незначительное – в кислой, т.е. в щелочной среде пропускная способность мембраны падает из-за ее перехода в солевую форму, и поток реагентов ограничивается. Тем не менее, ЦВА, построенные в критериальных координатах уравнения Рэнделса-Шевчека, расходятся и в отсутствие, и в присутствии пленки иономера (рис. 53), т.е. в обоих случаях нельзя говорить о диффузионной природе пика.

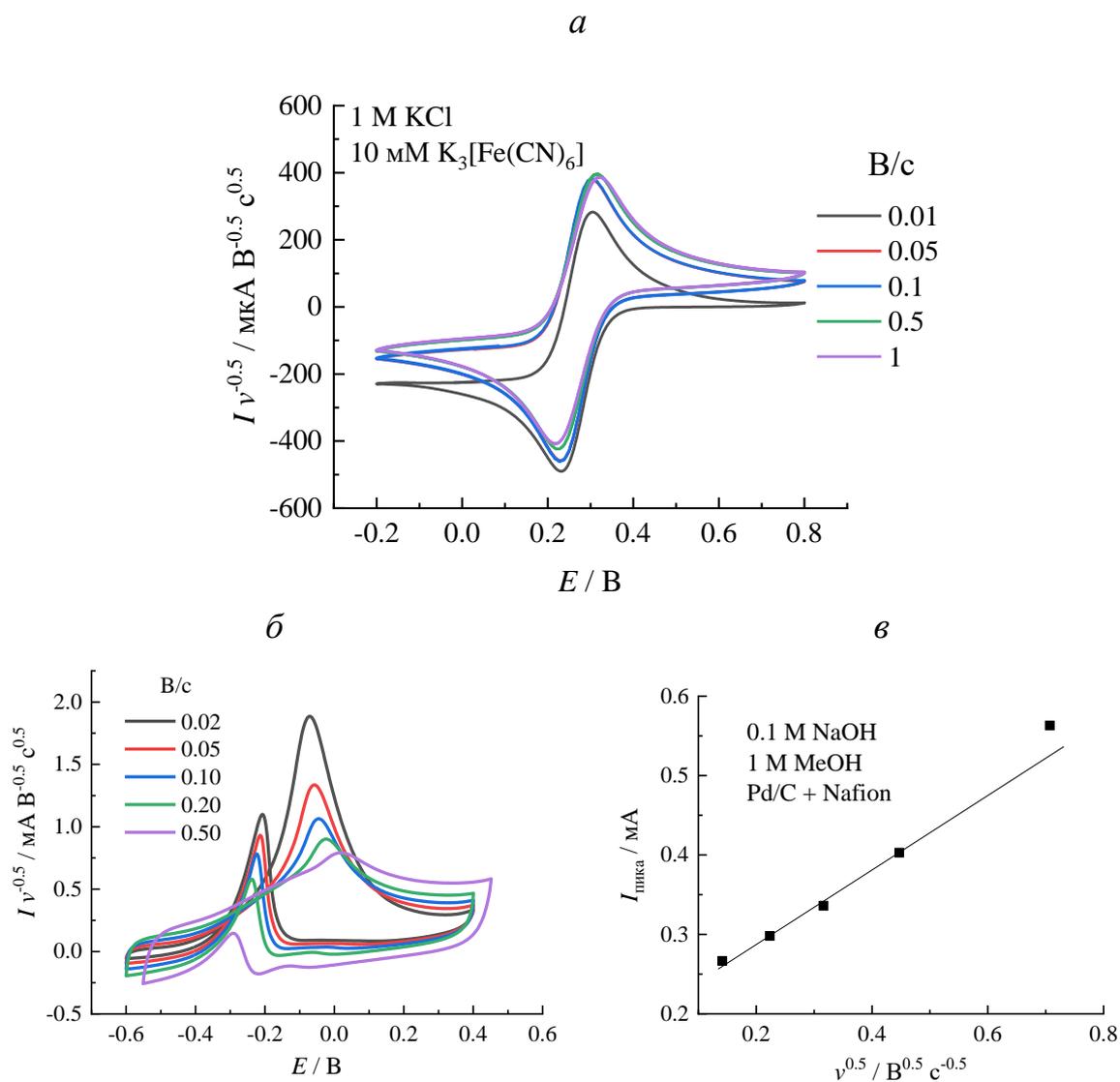


Рисунок 52 – а) ЦВА Pt в 1 М КСl с 10 мМ $K_3[Fe(CN)_6]$. б) ЦВА для СУ с Pd/C (с Nafion) в 0.1 М NaOH в 1 М метаноле. в) Зависимость тока пика от квадратного корня скорости развертки.

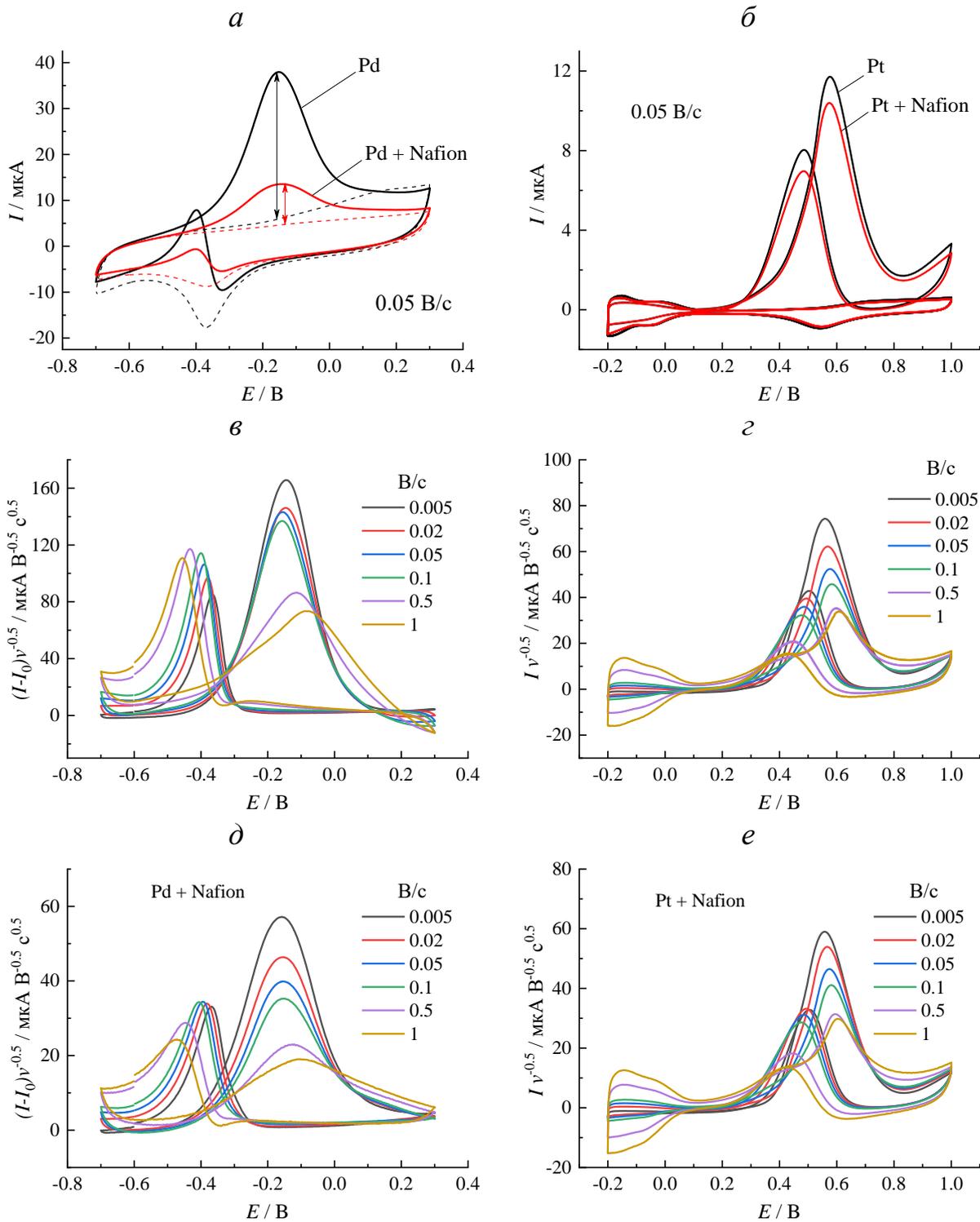


Рисунок 53 – ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами Pd, в 0.1 М NaOH с 1 М метанолом (а, в, д) и гладкого Pt электрода в 0.1 М HClO₄ с 10 мМ метанола (б, г, е).

Соответственно, диффузия реагента в гелевом слое связующего каталитического слоя может сказываться на общей величине тока, поскольку полимер может затруднять доступ реагентов к поверхности электрода, но природа регистрируемого анодного сигнала не диффузионная, а связана с поверхностной концентрацией адсорбированных электроактивных частиц гем-диолята и ОН-групп.

Следующий важный вопрос, возникающий при аттестации активности сложных по составу катализаторов в потенциодинамических режимах поляризации, это пределы циклирования.

3.10 Влияние анодной поляризации на состав бинарного катализатора

Очевидно, что условия тестирования активности катализатора необходимо выбирать таким образом, чтобы не происходила деградация компонентов. На рисунке 54 показано, как изменяется ЦВА PtRu/C после поляризации при 2 В в течение 5 мин: исчезли пики, характерные для электроокисления и электровосстановления Ru, сохранились только характерные отклики для Pt. При этом важно отметить, что ЭХАП, измеренная по десорбции водорода, не изменилась.

Таким образом, тестирование материалов сложного состава, содержащих легкорастворимые при анодной поляризации компоненты (Ru, Rh) должно проводиться в пределах электрохимического окна стабильности всех компонентов.

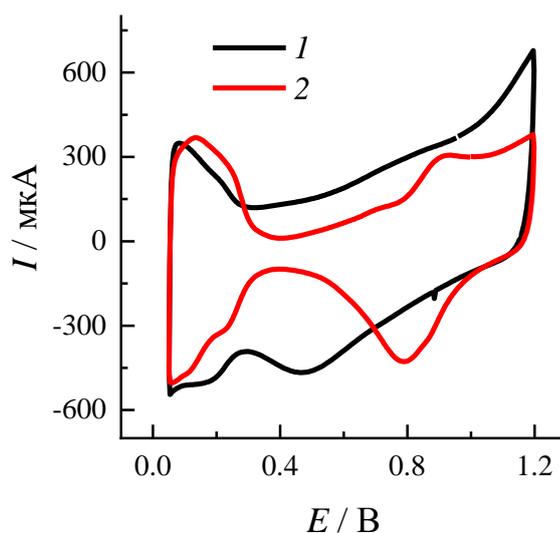


Рисунок 54 – ЦВА СУЭ, модифицированного PtRu/C, в 1 М HClO₄ до (1) и после поляризации при 2 В в течение 5 мин (2), скорость 20 мВ/с, аргон.

Влияние эффектов, описанных в данной главе, наглядно продемонстрировано в таблице 17 на примере электроокисления метанола на PtRu/C. Кинетические характеристики (потенциал начала окисления, потенциал и ток пика) значительно изменяются в зависимости от условий эксперимента, что подтверждает важность использования единого методологического подхода для сравнения различных катализаторов для РОМ [11].

Таблица 17. Влияние различных эффектов на кинетические параметры РОМ на PtRu/C.

Эффект	Параметр	$E_{нач}$, В	$E_{п}$, В	$i_{п}$, мА см ⁻²
рН-эффект катодной поляризации (1 М метанол + 0.1 М HClO ₄ , ЦВА)	0.05...1.2 В	0.49	1.04	0.70
	0.4...1.2 В	0.50	1.05	0.60
Концентрация метанола (стационарные)	0.01 М	0.45	0.67	0.008
	0.02 М	0.48	0.78	0.019
	1 М	0.50	0.86	0.375
Скорость развертки (1 М метанол, ЦВА)	0.005 В/с	0.40	1.00	0.51 (102)*
	0.02 В/с	0.44	1.07	0.62 (31)*
	0.05 В/с	0.50	1.11	0.65 (13)*
	0.10 В/с	0.54	1.09	0.73 (7.3)*
Природа аниона (0.1 М метанол, ЦВА)	HClO ₄	0.44	0.95	0.171
	H ₂ SO ₄	0.44	1.00	0.156
	HNO ₃	0.35	0.95	0.084
рН (0.1 М метанол, ЦВА)	1	0.45	0.95	0.171
	13	0.44	0.86	0.062
* - Значение в скобках соответствует плотности тока, разделенной на скорость развертки				

3.11 Заключение к главе 3

Для определения влияния природы металла на электроокисление метанола и этанола изучен ряд модельных систем: гладкие электроды, стеклоуглеродный электрод с электроосажденными наночастицами металлов (Pt, Pd, Rh, Ru), а также соосажденными частицами PtRu и PdRh. Показано, что для катализаторов сложного состава универсальным способом измерения ЭХАП служит десорбция СО, и предложены подходы к измерению ЭХАП: общая или площадь основного активного металла.

Обнаружено, что концентрация ОН-ионов играет решающую роль в электроокислении спиртов, и только Pt катализирует этот процесс в кислой среде. При этом электроокисление спиртов и альдегидов идет через одну и ту

же электроактивную форму, концентрация которой накапливается со временем.

Основной электроактивной частицей является гем-диолат анион. Его образованию способствует ряд химических и электрохимических превращений, поэтому рН и режим поляризации значительно влияют на концентрацию этого аниона и ток его электроокисления.

Добавление альдегида в раствор спирта сразу обеспечивает большую концентрацию электроактивной формы, поэтому в присутствии альдегидов электроокисление спирта подавлено. Сделанное заключение позволяет предположить, что на некоторых металлах можно провести селективное электроокисление альдегидов в спиртовых растворах, т.е. обнаружение и определение альдегида в присутствии спирта.

ГЛАВА 4

ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНЫХ ТИПОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ И В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ПРЯМЫМ ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ СПИРТА

В главе рассматриваются возможности использования катализаторов разной природы для конкретных практических приложений: селективное определение альдегидов в водных и водно-спиртовых растворах (на примере ацетальдегида и этанола), уменьшение эффекта кроссовера в спиртовых топливных элементах с прямым преобразованием спирта (на примере метанола).

4.1 Возможность селективного электроокисления ацетальдегида в водно-этанольных растворах

Обнаруженная и обсужденная в Главе 3 особенность механизма РОС – подавление электроокисления спиртов в присутствии альдегидов – представляет интерес с точки зрения селективного определения альдегидов в водно-спиртовых растворах. Ранее уже было обнаружено селективное электроокисление формальдегида в присутствии метанола для композита Pd-Pt [133], однако причины этого явления оставались непонятными.

Рассмотрение катализаторов типа А в реакции окисления ацетальдегида показало (рис. 55), что платина и золото имеют сложные токовые отклики на ЦВА, существенно меняющиеся в зависимости от пределов поляризации или концентрации альдегида, что усложняет процедуру проведения анализа и градуировки. Кроме того, золото в водно-этанольном растворе практически не чувствительно к концентрации альдегида. Гладкое и электроосажденное серебро обнаруживает линейную зависимость зарядов, прошедших в ходе регистрации ЦВА, от концентрации альдегида.

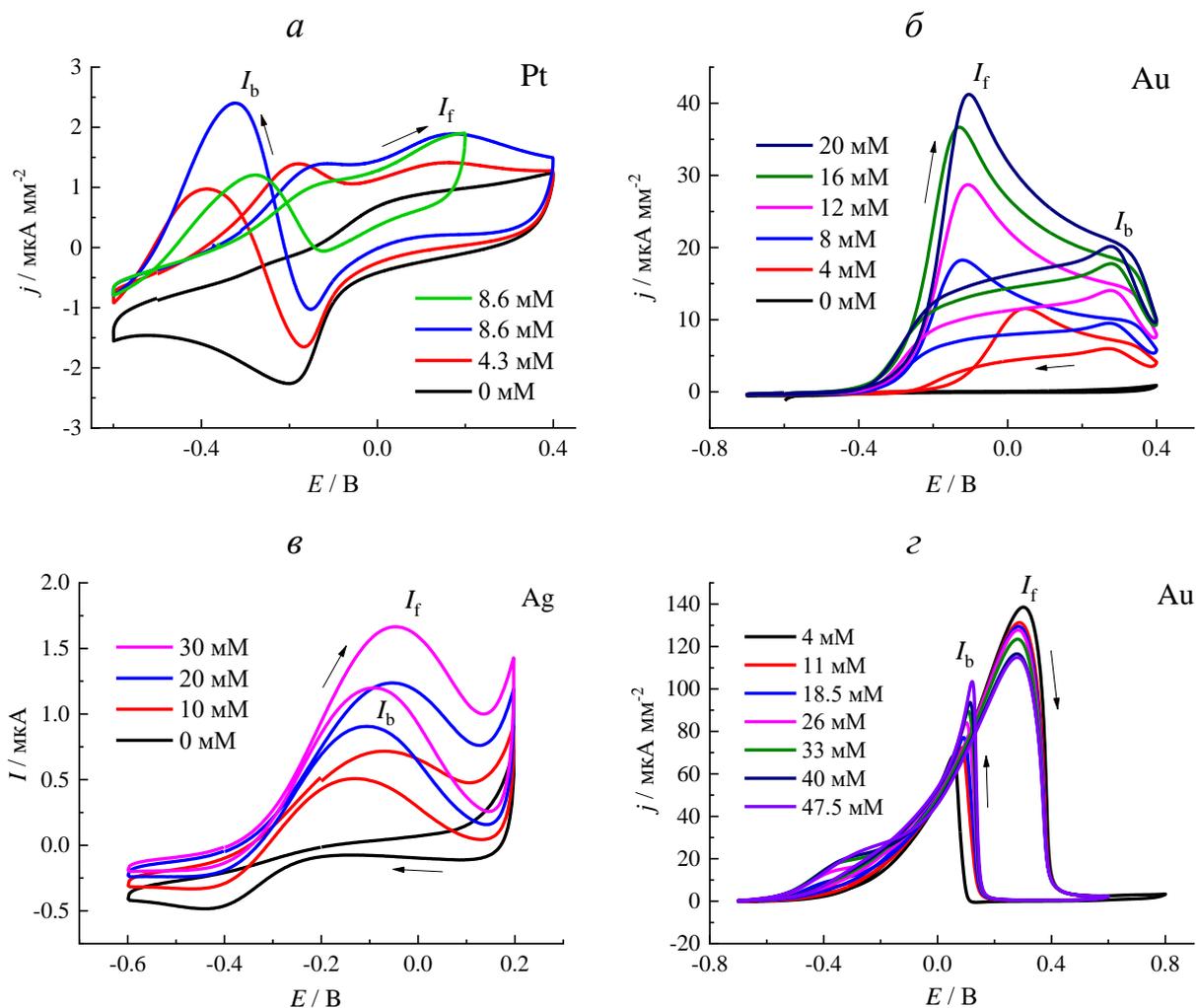
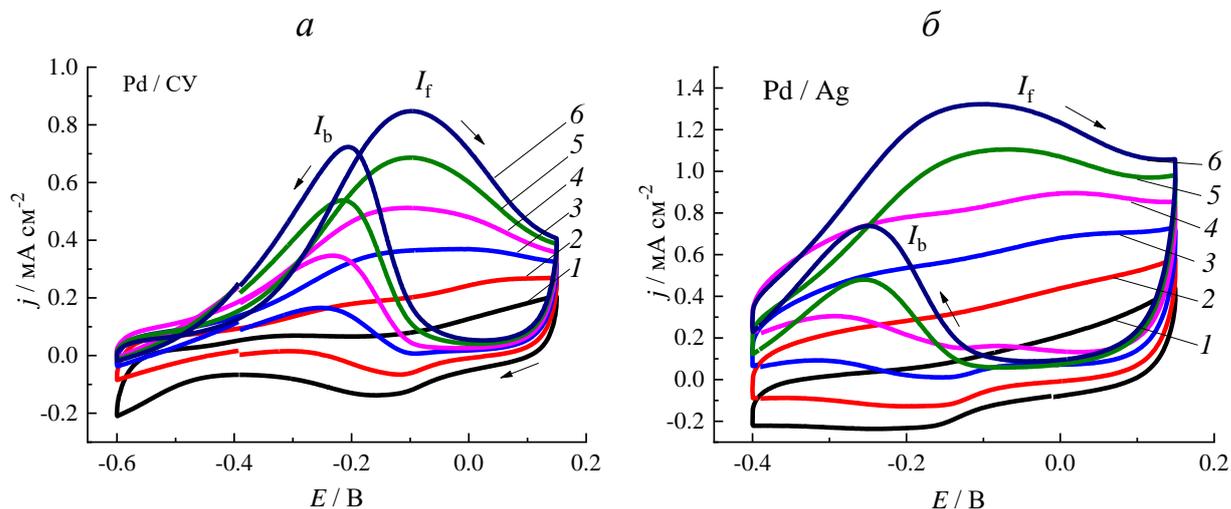


Рисунок 55 – ЦВА различных электродов в 0.1 М водном растворе NaOH (а-в) и водно-этанольном щелочном растворе (9 М EtOH + 0.1 М NaOH) (г) в присутствии ацетальдегида разных концентраций (отмечены в легенде). Скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Палладиевые катализаторы также показали хорошую чувствительность к изменению концентрации ацетальдегида. Сначала были изучены закономерности окисления ацетальдегида в водных щелочных растворах (0.1 М NaOH) на палладиевых наночастицах, электроосажденных на СУ и серебряный диск (электроды типа Б). Серебро было выбрано в качестве подложки, поскольку само проявляло электроактивность к ацетальдегиду, то

есть, с надеждой на синергетический эффект, обнаруженный для спиртов [177, 178].

В обоих случаях на ЦВА наблюдаются характерные пики I_f и I_b при прямой и обратной развертке потенциала (рис. 56), однако проявляется влияние носителя на форму ЦВА.



в

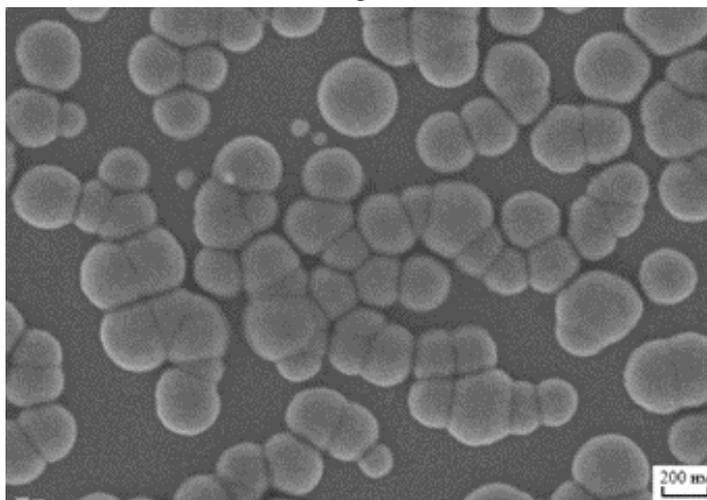


Рисунок 56 – ЦВА электроосаждённого палладия на Cu (а) и Ag (б) в 0.1 М NaOH в воде с добавлением ацетальдегида, скорость развёртки 50 мВ/с. Концентрация ацетальдегида, мМ: а) 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10. б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 12; 6 – 15. (в) Микрофотография электроосажденной на инертную подложку палладиевой пленки.

Для палладия, электроосажденного на Ag, наблюдаются широкие волны окисления, особенно при малых концентрациях ацетальдегида, а также прослеживается начало побочного процесса окисления серебра при 0.1 В (рис. 56б). Такой эффект можно объяснить неоднородной, островковой структурой электроосажденного слоя палладия (рис. 56в), т.е. остаются открытые участки серебра, подверженные электропревращениям.

Для характеристики чувствительности электрода к ацетальдегиду строили зависимости суммарного анодного заряда, прошедшего через электрод, от концентрации добавленного в раствор ацетальдегида (рис. 57). Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что анодный заряд пропорционален концентрации ацетальдегида в диапазоне 0-10 мМ. При этом наблюдаемая активность катализатора оказывается одинаковой для серебряной и стеклоуглеродной подложек (коэффициент наклона 0.92 ± 0.04 мКл см⁻² мМ⁻¹).

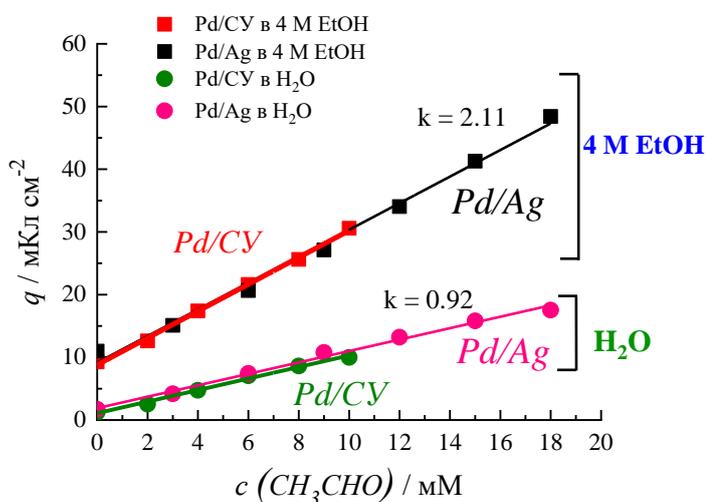


Рисунок 57 – Зависимость положительного заряда на ЦВА палладированных СУ и Ag в 0.1 М NaOH в воде от концентрации ацетальдегида в растворе.

В экспериментах, проведенных в 4 М этанольном растворе, для обоих электродов на ЦВА наблюдаются пики окисления при -0.05 В (рис. 58), а анодный заряд линейно зависит от концентрации альдегида (рис. 57). В

спиртовом растворе коэффициент чувствительности оказывается даже больше, чем в водном, и одинаковым для серебряной и стеклоуглеродной подложек (2.12 ± 0.08 мКл см⁻² мМ⁻¹). Пропорциональное увеличение тока пика с концентрацией указывает на селективность электрода в электроокислении ацетальдегида.

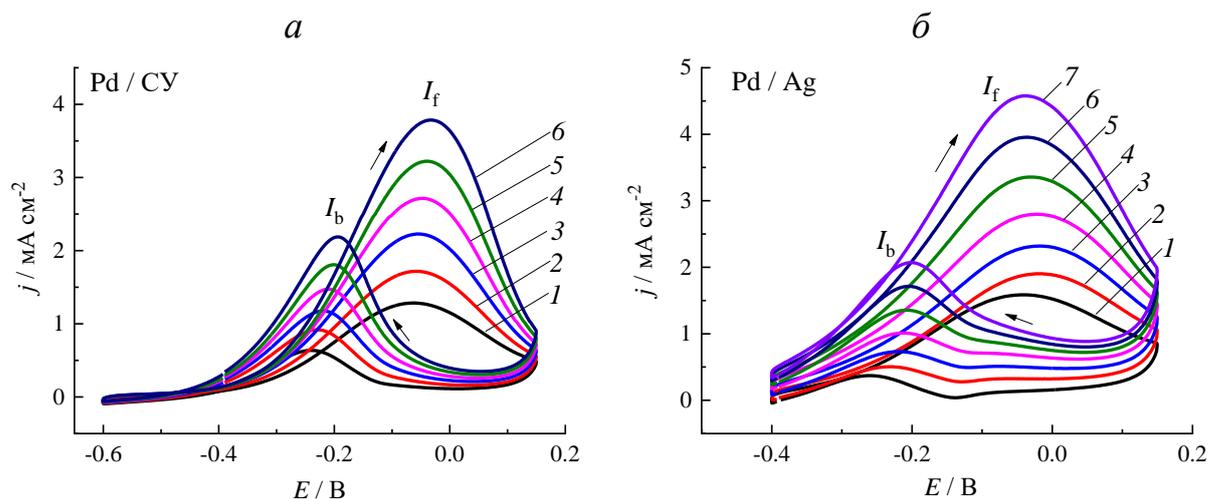


Рисунок 58 – ЦВА электроосаждённого палладия на СУЭ (а) и Ag (б) в 0.1 М NaOH в 4 М этаноле с добавлением ацетальдегида, скорость развёртки 50 мВ/с. Концентрация ацетальдегида, мМ: а) 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10. б) 1 – 0; 2 – 3; 3 – 6; 4 – 9; 5 – 12; 6 – 15; 7 – 18.

Наличие пика окисления у «фоновой» кривой (в водно-этанольном щелочном растворе) соответствует электроокислению гем-диолята, образовавшегося из спирта. Учитывая, что, как показали эксперименты, описанные в 3 главе, в присутствии альдегида собственное электроокисление спирта подавлено, т.е., окисляется гем-диольная форма, сформированная из альдегида, такой электрод не позволяет провести обнаружение альдегида в пробе спирта (качественный анализ), но, если известно, что альдегид в спирте точно содержится, то можно определить его концентрацию с использованием градуировочной кривой (количественный анализ).

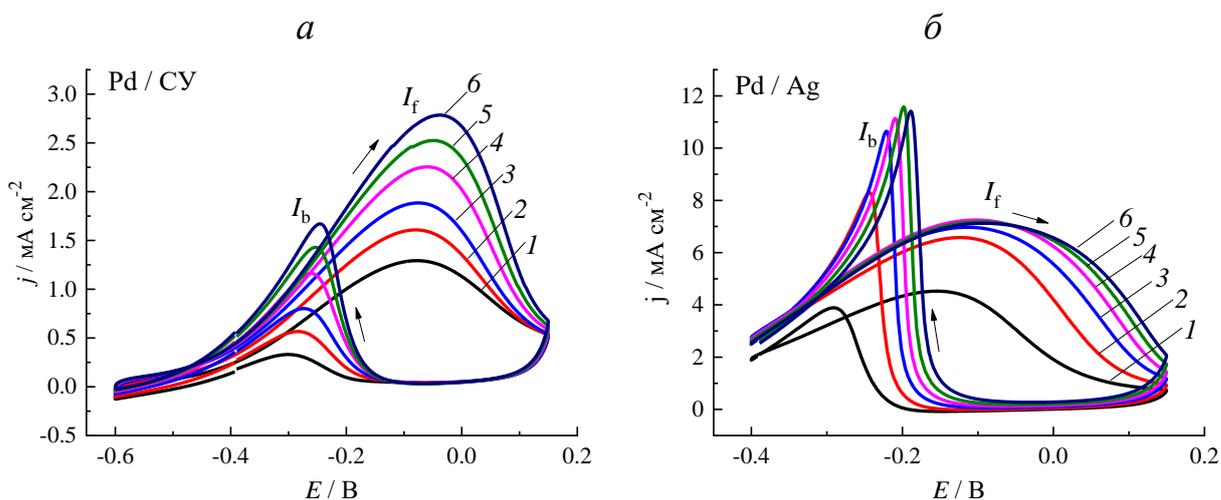


Рисунок 59 – ЦВА электроосаждённого палладия на СУЭ (а) и Ag (б) в 0.1 М NaOH в 12 М этаноле с добавлением ацетальдегида, скорость развёртки 50 мВ/с. Концентрация ацетальдегида, мМ: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 10.

С другой стороны, полученные результаты свидетельствуют о том, что палладиевые электроды позволяют провести определение концентрации, сформировавшейся в спирте гем-диолевой формы, используя метод стандартной добавки. Так, уравнение градуировочной зависимости, полученное на Pd/СУЭ в 4 М этанольном растворе в присутствии ацетальдегида будет q (мКл см⁻²) = 8.81 (мКл см⁻²) + 2.14 · c (мМ). Тогда экстраполяция этого уравнения на нулевой заряд дает концентрацию гем-диолевой формы, определяющей токовый отклик в 4 М растворе этанола без ацетальдегида, 4.1 мМ.

При переходе к более концентрированным этанольным растворам (12 М) палладий, электроосажденный на серебро, теряет чувствительность к ацетальдегиду при концентрациях свыше 2 мМ, в отличие от палладия на стеклоуглероде (рис. 59), на котором сохраняется линейная зависимость заряда от концентрации (рис. 60). Уравнение прямой на Pd/СУЭ выглядит как q (мКл см⁻²) = 10.84 (мКл см⁻²) + 1.65 · c (мМ), т.е., чувствительность заметно

снижается. Оценка концентрации электроактивной формы гем-диолята, образующейся в 12 М растворе этанола дает величину в 6.6 мМ.

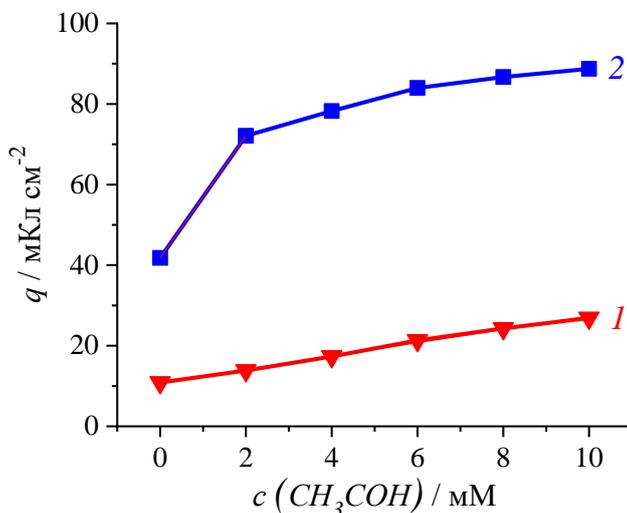


Рисунок 60 – Зависимость положительного заряда на ЦВА палладированных СУЭ (1) и Ag (2) в 0.1 М NaOH в 12 М этаноле от концентрации ацетальдегида в растворе.

Помимо наночастиц электроосажденного Pd аналогично случаю электроокисления формальдегида, описанному в [133], в электроокислении ацетальдегида был протестирован композит палладий-полипиррол – наночастицы Pd в полипиррольной матрице. Общий вид ЦВА схож с электроосажденным Pd, обнаруживается наличие четких пиков окисления как в водных, так и в водно-этанольных растворах (рис. 61, 62). При этом и ток пика, и анодный заряд за цикл пропорциональны концентрации ацетальдегида (рис. 61б, 62б), следовательно, с использованием такого электрода можно определять ацетальдегид в присутствии этанола. Небольшое снижение чувствительности в спиртовом растворе в сравнении с водным (рис. 62б) может быть связано с разной набухаемостью полипиррольной матрицы и Nafion и изменением сопротивления композитного модифицирующего слоя в присутствии спирта.

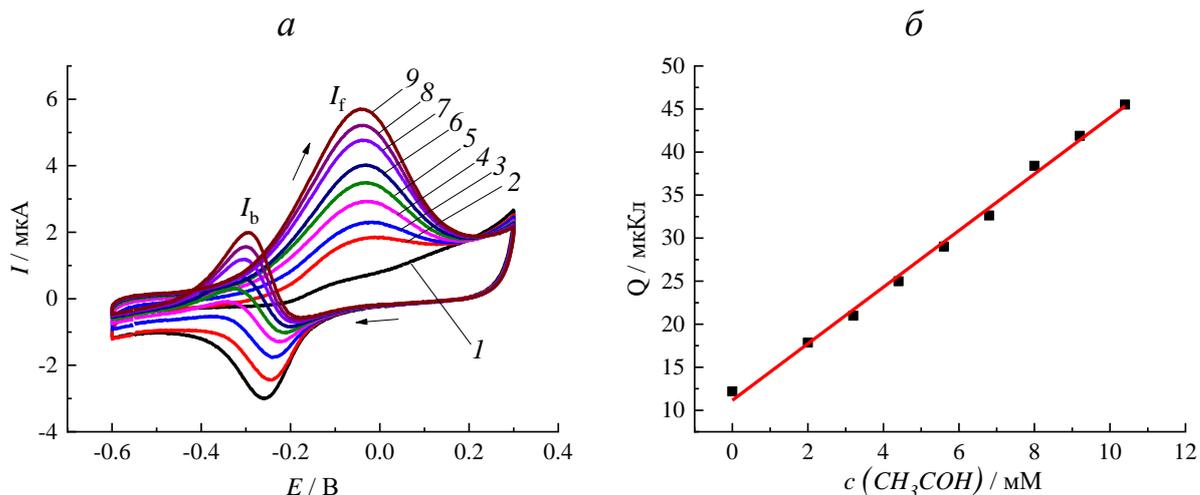


Рисунок 61 – а) ЦВА композитного электрода палладий-полипиррол в 0.1 М NaOH в воде, скорость развёртки 50 мВ/с, концентрация ацетальдегида (мМ): 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3.2, 4 – 4.4, 5 – 5.6, 6 – 6.8; 7 – 8, 8 – 9.2, 9 – 10.4. б) Зависимость анодного заряда цикла от концентрации ацетальдегида.

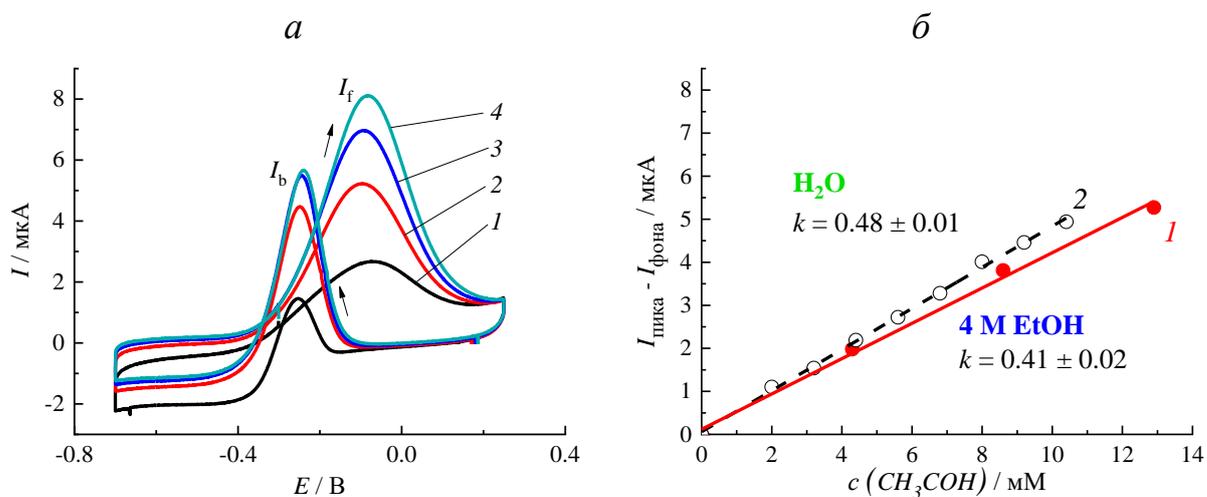


Рисунок 62 – а) ЦВА композитного электрода палладий-полипиррол в 0.1 М NaOH в 4 М этаноле, скорость развёртки 50 мВ/с, концентрация ацетальдегида (мМ): 1 – 0; 2 – 4.3; 3 – 8.6, 4 – 12.9; б) зависимость тока пика от концентрации ацетальдегида с поправкой на фоновый ток (1). Для сравнения пунктиром приведен ток пика в водном растворе (2).

На основании вышесказанного можно заключить, что палладий-содержащие материалы можно использовать для решения задачи количественного определения альдегидов в присутствии спиртов, тогда как для качественного обнаружения эти материалы не подходят из-за формирования на поверхности палладия в растворе спирта электроактивной гем-диолятной формы.

Ранее была продемонстрирована возможность селективного химического окисления альдегидов, катализируемого композитами серебро-аминоанионообменник [179]. Учитывая чувствительность серебряного электрода к ацетальдегиду, обнаруженную в данной работе в ходе вольтамперных измерений (рис. 58), возникла идея испытать серебряносодержащие материалы в электрохимическом окислении спиртов и альдегидов.

На рисунке 63 представлены циклические вольтамперограммы окисления ацетальдегида на серебряном электроде (электрод типа А) в фоновых растворах с различным рН электролита.

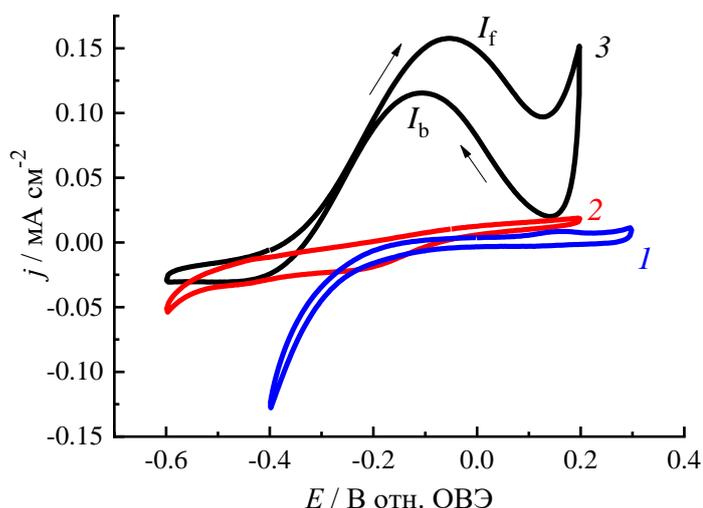


Рисунок 63 – ЦВА серебряного электрода в водном растворе 20 мМ ацетальдегида на фоне 0.1 М KNO₃ + 0.1 М HNO₃ (рН 1) (1), 0.1 М KNO₃ (рН 7) (2), 0.1 М NaOH (рН 13) (3) в пределах от -0.6 В до 0.2 В. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с.

В кислой среде можно отметить наличие слабо выраженной волны окисления при потенциале 0.15 В, кроме того, увеличение концентрации ацетальдегида приводит к уменьшению токового отклика восстановления водорода (данные не приведены, реализуется при потенциале -0.4 В), что говорит о сильном адсорбционном взаимодействии между поверхностью серебра и гем-диолитом.

На ЦВА, полученных в нейтральной среде, отсутствуют отклики, характерные для процесса окисления в пределах потенциалов -0.6...0.2 В. В этом же диапазоне потенциалов в щелочной среде наблюдается интенсивный пик окисления ацетальдегида I_f (при потенциале -0.05 В) при прямой развертке потенциала. Дальнейшее увеличение анодной поляризации способствует началу конкурирующего процесса анодного окисления серебра. При обратной развертке потенциала появляется пик окисления I_b (со смещением потенциала пика к -0.1 В), также отвечающий окислению альдегида. Таким образом, наиболее интенсивное электроокисление ацетальдегида происходит в присутствии гидроксид-ионов [9].

Для оценки роли растворенного кислорода в процессе электрокатализа сравнивали вольтамперограммы окисления ацетальдегида в щелочном водном растворе на серебряном электроде в кислородной и аргоновой атмосферах. Несмотря на присутствие побочного процесса электровосстановления кислорода (потенциал катодного пика -0.4 В), ток окисления ацетальдегида в кислородной атмосфере примерно вдвое больше, чем в аргоновой (рис. 64а). Облегчение процесса окисления альдегидов в присутствии кислорода согласуется с данными [179].

Одним из промежуточных продуктов РВК является пероксид водорода, поэтому оценивали его влияние на электроокисление ацетальдегида, и обнаружили, что добавление H_2O_2 приводит к снижению токовых откликов (рис. 64б). Поскольку на ЦВА регистрируется суммарный ток анодного (окисление альдегида) и катодного (восстановление пероксида) процессов,

при концентрации пероксида около 3 мМ, суммарный ток снижается до 0, поэтому присутствие пероксида в таких системах нежелательно [9].

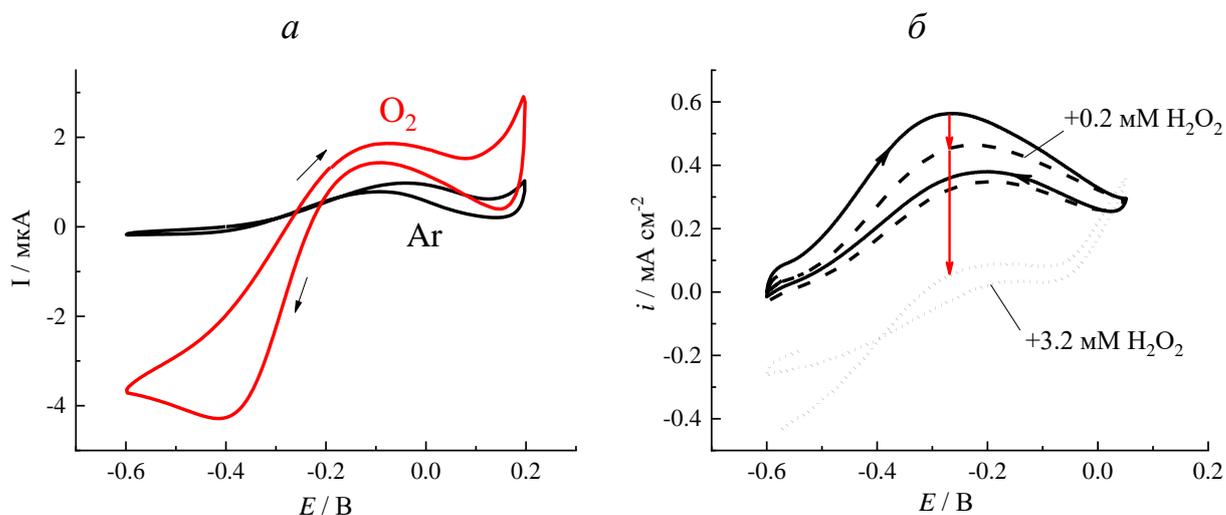


Рисунок 64 – а) ЦВА серебряного электрода в водном растворе 20 мМ ацетальдегида на фоне 0.1 М NaOH в атмосфере аргона и кислорода, скорость развёртки 50 мВ/с. б) ЦВА СУЭ, модифицированного наночастицами электроосажденного Ag, в 0.1 М NaOH с добавлением 20 мМ ацетальдегида и пероксида водорода (концентрации отмечены на графике), скорость 50 мВ/с, атмосфера Ar.

Затем была исследована чувствительность серебра к этанолу. Видно, что изменение концентрации этанола не приводит к изменениям на ЦВА (рис. 65): они совпадают в исследуемом диапазоне концентраций этанола 0...1 М, следовательно, в исследованных пределах потенциалов этанол на серебре не окисляется, что наблюдалось в [180, 181]. Однако с добавлением ацетальдегида в 1 М раствор этанола на ЦВА возникает волна окисления ацетальдегида при потенциале -0.2 В. Так же, как и в водном растворе, анодный заряд пропорционален концентрации альдегида (рис. 65б) [9].

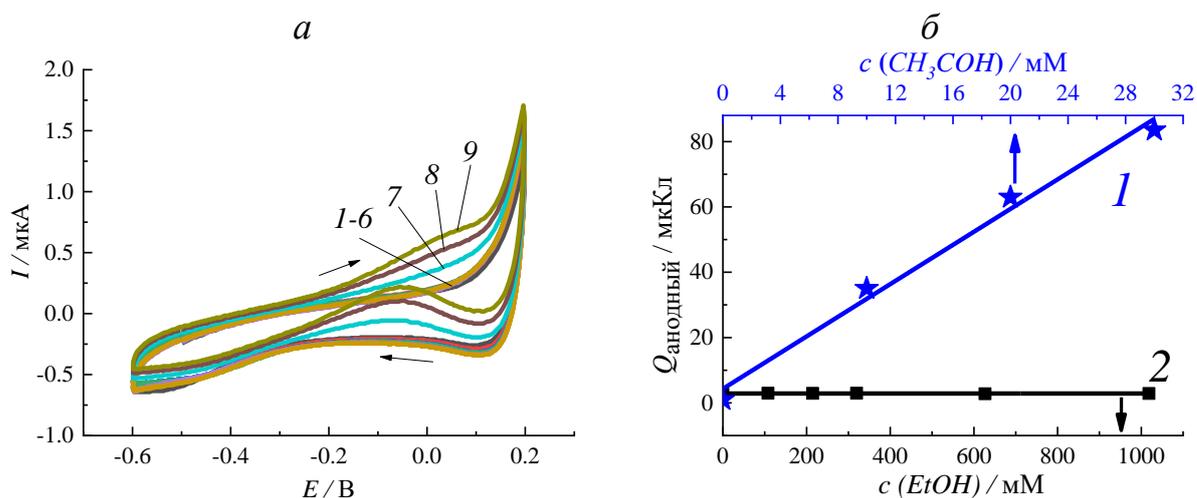


Рисунок 65 – а) ЦВА серебряного электрода в 0.1 М водно-этанольном растворе NaOH в пределах от -0.6 до 0.2 В. Концентрация этанола 1-6 – 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.6, 1 М, 7 – 9 – 1 М. Концентрация ацетальдегида, мМ: – 1-6 – 0, 7 – 9, 8 – 19, 9 – 28. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с. б) Зависимость анодного заряда цикла от (1) концентрации ацетальдегида в 1 М EtOH + 0.1 М NaOH и (2) этанола в 0.1 М NaOH.

Оценка чувствительности серебра к ацетальдегиду в водно-этанольных растворах была проведена в 1, 4 и 12 М этанольных растворах. На рисунке бба представлены ЦВА окисления ацетальдегида в 1 М растворе этанола на серебре. В ходе прямой и обратной развертки потенциала возникает пик окисления при потенциале -0.1 В. Аналогичная картина наблюдается и в 4 и 12 М этаноле. Во всех системах анодный заряд пропорционален концентрации ацетальдегида (рис. ббб), наибольшая чувствительность (наклон прямой) у серебра в 4 М водно-этанольном растворе [9], что может быть связано с конкурентной адсорбцией при концентрациях спирта выше 4 М, аналогично наблюдаемой в работе [172].

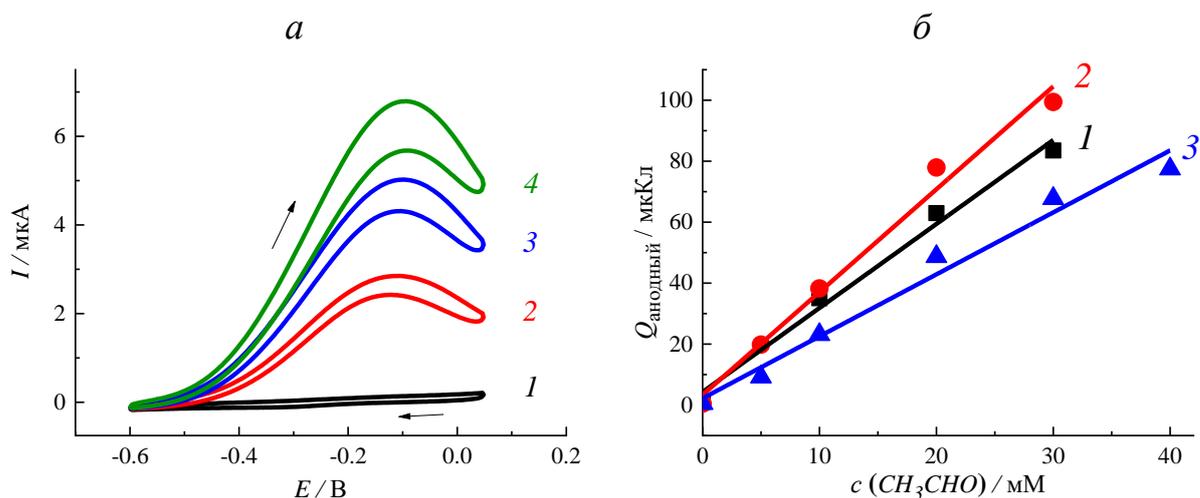


Рисунок 66 – (а) ЦВА серебряного электрода в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH + 1М EtOH в пределах от -0.6 до 0.05 В. Концентрация ацетальдегида, мМ: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с; (б) Зависимость анодного заряда цикла от концентрации ацетальдегида в спиртовых растворах с концентрацией этанола (М): 1 – 1, 2 – 4, 3 – 12.

В случае электроокисления ацетальдегида устойчивым продуктом реакции является ацетат-ион [172]. Он также может адсорбироваться на поверхности катализатора и подвергаться дальнейшему окислению, оказывая влияние на токовые отклики и потенциал окисления альдегида. Для проверки способности серебра к окислению ацетат-ионов были сняты циклические вольтамперограммы в водном растворе 0.1 М NaOH, содержащем разное количество ацетата натрия (рис. 67) [9]. Полученные кривые совпадают с фоновой, поэтому можно полагать, что ацетат в представленном диапазоне потенциалов не окисляется, но адсорбция ацетата на электроде вызывает некоторое угнетение токовых откликов (см. кривые 3 и 4), что наблюдалось ранее для Pd.

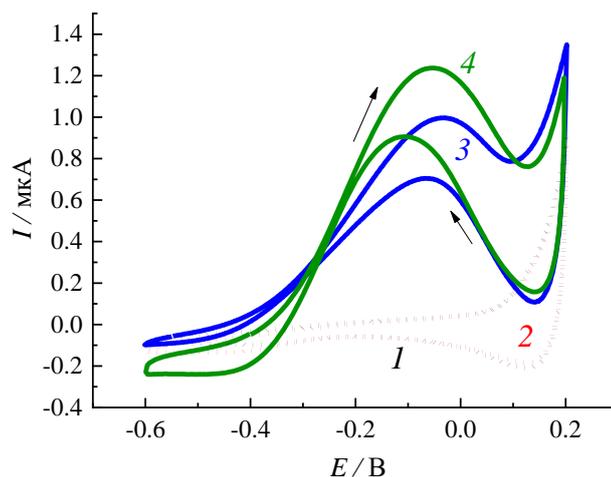


Рисунок 67 – ЦВА серебряного электрода в растворе ацетата натрия и ацетальдегида в 0.1 М NaOH в пределах от -0.6 до 0.2 В. Концентрация ацетата натрия, mM: 1,4 – 0; 2,3 – 30. Концентрация ацетальдегида, mM: 1-2 – 0, 3,4 – 20. Скорость развёртки потенциала 50 мВ/с.

Таким образом, серебро подходит как для определения (количественный анализ), так и для обнаружения (качественный анализ) альдегида в присутствии этанола.

Для уточнения влияния на анализируемый процесс морфологии электрода по аналогии с палладий-содержащими катализаторами были получены композиты серебро-полипиррол (электроды типа Г). Описанный выше (раздел 3.1) композит серебро-полипиррол участвовал в серии электрохимических испытаний, проведенных ранее на гладком серебряном электроде. Для этого использовали стеклоуглеродный электрод, модифицированный пленкой композита капельным методом, как было описано в главе 2. Влияние полипиррола для такого композита в первую очередь сказалось на электрохимических откликах модифицированного композитом электрода в виде больших емкостных токов (рис. 68). В связи с этим для получения аналитической картины ЦВА в растворах ацетальдегида были перестроены с вычитанием фоновой кривой композита, полученной в растворе без ацетальдегида.

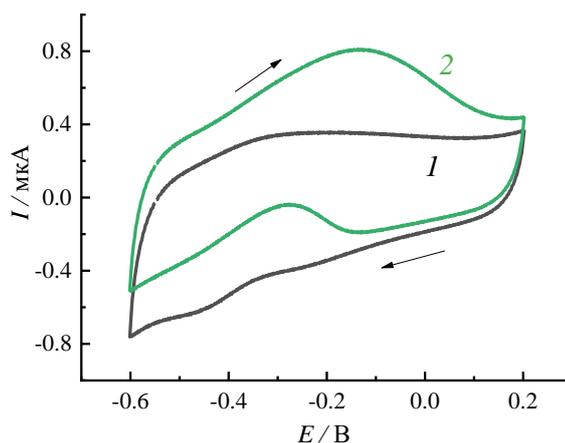


Рисунок 68 – ЦВА Ag-PPy на стеклоуглероде в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH в пределах от -0.6 до 0.2 В. Концентрация ацетальдегида (мМ): 1 – 0, 2 – 20; скорость развёртки потенциала 50 мВ/с.

На ЦВА (с вычетом фоновой кривой) модифицированного электрода в 0.1 М водном растворе NaOH (рис. 69а) возникает пик окисления, как это было характерно для серебряного электрода, максимум которого находится в интервале потенциалов -0.12...-0.15 В в зависимости от концентрации альдегида в растворе. Ток пика растет линейно по мере увеличения концентрации ацетальдегида от 5 до 20 мМ, при дальнейшем увеличении концентрации рост тока замедляется (рис. 69б) [9]. При этом потенциал пика для композитного электрода на 0.1 В отрицательнее, чем для гладкого серебряного электрода, и с концентрацией ацетальдегида существенно не изменяется, что может быть связано с влиянием полипиррольной матрицы как поток-ограничивающей мембраны.

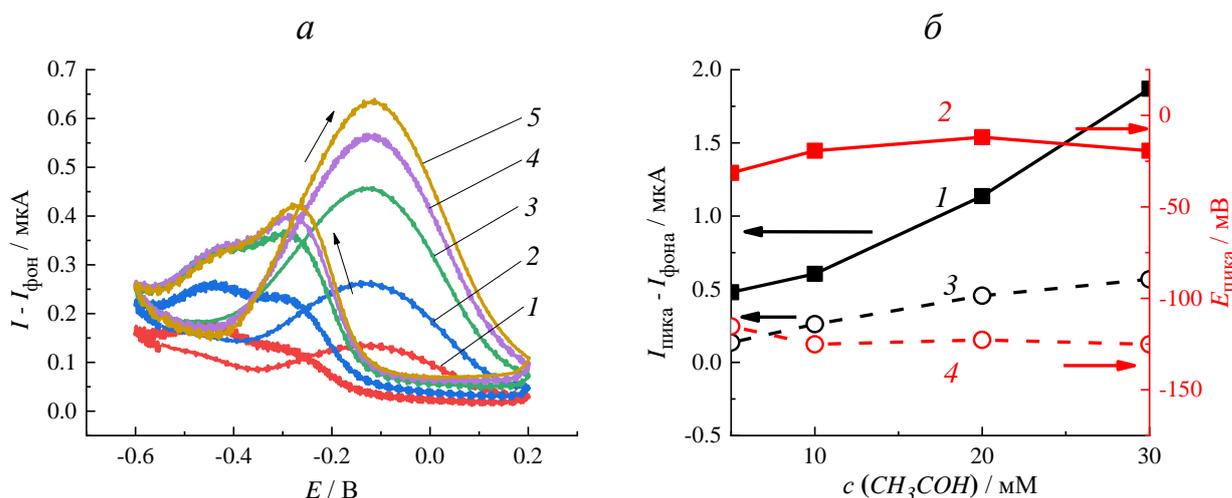


Рисунок 69 – а) ЦВА Ag-PPy на стеклоуглероде в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH в пределах от -0.6 до 0.2 В. Концентрация ацетальдегида (мМ): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30; 5 – 40; скорость развёртки потенциала 50 мВ/с. б) Зависимость тока и потенциала пика от концентрации ацетальдегида для серебра (1,2) и композита серебро-полипиррол (3,4).

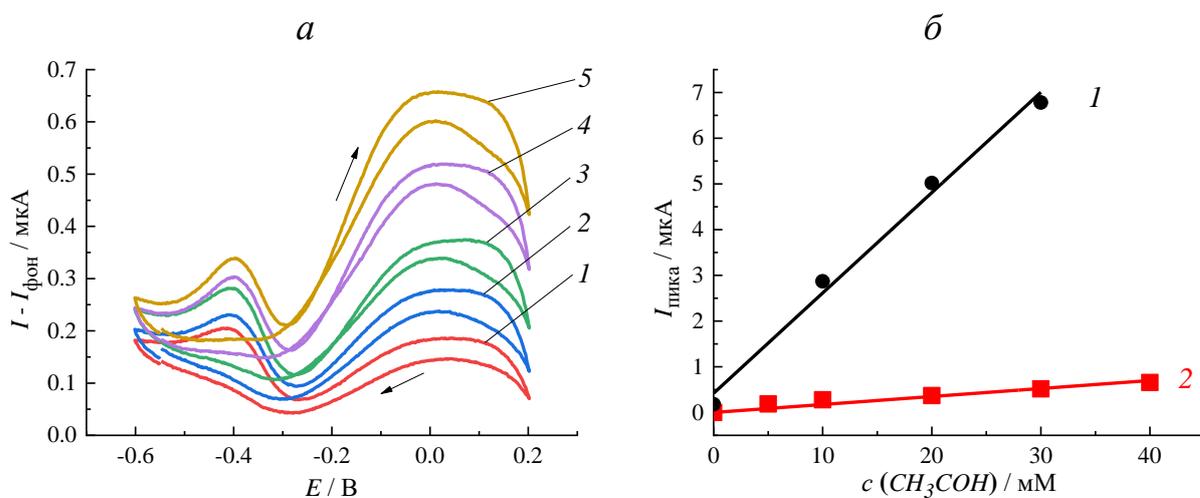


Рисунок 70 – а) ЦВА Ag-PPy на стеклоуглероде в растворе ацетальдегида в 0.1 М NaOH в 1 М EtOH в пределах от -0.6 до 0.2 В. Концентрация ацетальдегида (мМ): 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30; 5 – 40, скорость развёртки потенциала 50 мВ/с. б) Зависимость тока пика от концентрации ацетальдегида для серебряного электрода (1) и стеклоуглеродного электрода, модифицированного композитом серебро-полипиррол (2).

В 1 М этанольном растворе электрод, модифицированный пленкой композита серебро-полипиррол, сохраняет чувствительность к ацетальдегиду (ЦВА также с вычтенным фоном) (рис. 70), но она на порядок ниже, чем для серебряного электрода. Кроме того, пик окисления смещается к 0 мВ, т.е. на 100 мВ положительнее, чем в отсутствие этанола.

В этом смысле проявляется сходство серебро- и палладийсодержащих композитов, т.к. и для них было обнаружено некоторое снижение чувствительности модифицированного электрода к ацетальдегиду в присутствии этанола высокой концентрации, что может быть связано с изменением набухаемости полимерных компонентов каталитического слоя в этаноле и сопутствующим ростом сопротивления пленки, усилением ограничения транспорта реагента в пленках, поскольку морфологически и один, и другой композиты содержат частицы металла, окруженные полипиррольной оболочкой. Для композитов палладий-полипиррол в 0.1 М метаноле в работе [133] не было обнаружено подобное угнетение токовых откликов в отношении формальдегида, следовательно, концентрация спирта в растворе может играть решающую роль.

Для композитов на основе серебра влияние спирта более выражено, чем для палладия, что может быть связано с разной морфологией композитов. Можно предположить, что в случае пластин серебра в окружении полипиррольной матрицы уменьшение набухаемости матрицы в растворе спирта может приводить к резкому снижению проницаемости пленки с одной стороны, а с другой – к снижению электроактивной площади поверхности электрода за счет уменьшения пористости полимера. В случае палладия наночастицы размером порядка 1.5 нм равномерно распределены в полипиррольной матрице, и частицы внутри глобул полипиррола могут не участвовать в реакции, но площадь реакционной поверхности внешних частиц, доступных для реагентов, по-видимому, достаточна для осуществления электрокатализа.

Таким образом, установленные в работе закономерности механизма электроокисления спиртов на металлах разной природы позволили интерпретировать результаты по качественному и количественному анализу ацетальдегида в водно-этанольных растворах, полученные на палладий- и серебросодержащих катализаторах. Так, было установлено, что палладий-содержащие катализаторы не подходят для анализа альдегида в водно-спиртовых растворах, поскольку катализируют формирование электроактивной формы (гем-диолята) в растворе этанола, тогда как серебро является удачным решением для качественного и количественного определения ацетальдегида в этаноле, поскольку не катализирует формирование электроактивной формы в спирте.

4.2 Электровосстановление кислорода на палладийсодержащих катализаторах

Поскольку кроссовер топлива через протонообменную мембрану на катодную сторону фактически неизбежен, остро стоит задача создания каталитических материалов, «толерантных» к соответствующему топливу [182]. Под «толерантностью» подразумевается, что присутствие посторонних веществ не ухудшает кинетику электровосстановления кислорода. Такой катализатор должен быть либо инертным к посторонним веществам, либо должен их быстро окислять без ущерба для основной реакции [182]. Результаты, полученные в Главе 3, показали, что ряд катализаторов не являются активными в реакции электроокисления спиртов в кислых средах. Возникает вопрос, могут ли эти катализаторы участвовать в реакции восстановления кислорода в полимерном спиртовом топливном элементе (ПСТЭ), поскольку метанол или этанол, поступающий за счет кроссовера в катодное отделение, на них окисляться не будет, и, следовательно, негативное влияние эффекта кроссовера не должно сказываться на ВАХ топливного элемента.

Традиционный катализатор Pt/C в присутствии метанола теряет активность в электровосстановлении кислорода (рис. 71). В результате используют либо чистый кислород на стороне катода, либо увеличивают концентрацию катодного катализатора (загрузку катализатора) [182].

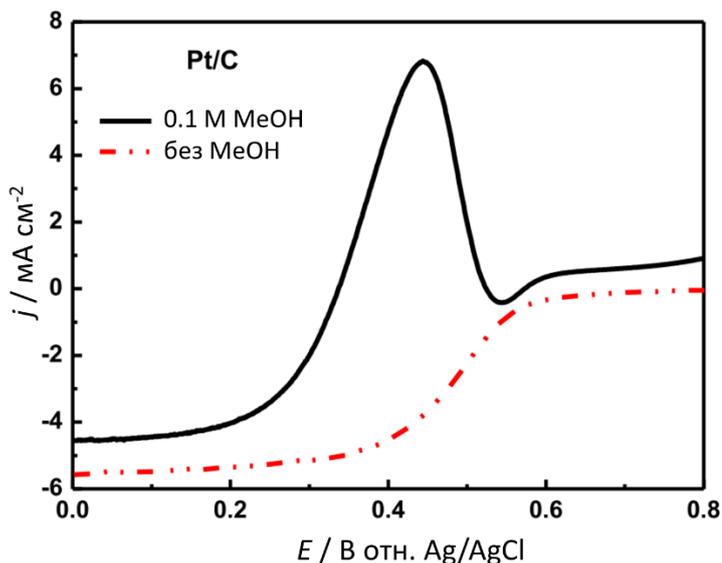


Рисунок 71 – ЛВА Pt/C в 0.1 М HClO4 насыщенной O2, скорость развертки 5 мВ/с, скорость вращения 1600 об/мин [182].

Как показали наши исследования, в области потенциалов РВК в присутствии метанола на Pt-содержащих катализаторах регистрируются токовые отклики электроокисления метанола (рис. 72а). В тех же условиях на катализаторе PdRh/C регистрируется только РВК, при этом вольтамперограммы в присутствии и отсутствии спирта практически не отличаются (рис. 72б), т.е. 1 М метанол не влияет на РВК. Этот вывод позволяет предположить, что кроссовер топлива в топливном элементе с PdRh/C катодом должен меньше влиять на характеристики ТЭ.

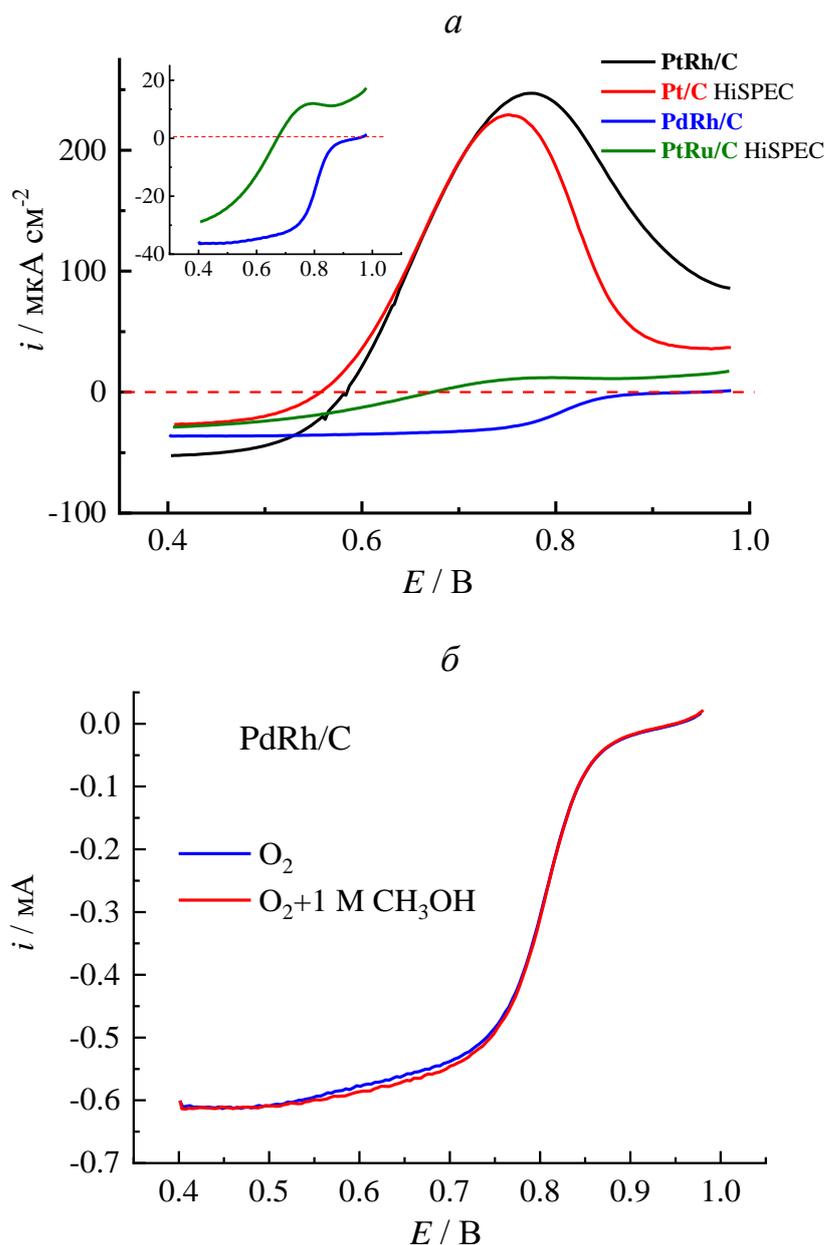


Рисунок 72 – Стационарные ВА электровосстановления кислорода в 0.5 М H_2SO_4 в присутствии метанола, скорость вращения 1000 об/мин.

Оценить влияние кроссовера в ТЭ можно, измеряя ток электроокисления метанола на «катодной» стороне ТЭ в отсутствии кислорода. Его измеряли в МЭБ с одинаковыми анодными, но различными катодными каталитическими слоями (таблица 18). Оказалось, что ток кроссовера существенно зависит от природы катодного катализатора: для Pt-содержащих катализаторов ток кроссовера значительно больше (рис. 73). Это коррелирует с фактом, что

именно Pt активна к электроокислению спиртов в кислой среде (см. п. 3.3.2), тогда как остальные металлы этой платиновой группы инертны, либо проявляют незначительную активность. Увеличение концентрации спирта так же способствует росту тока кроссовера.

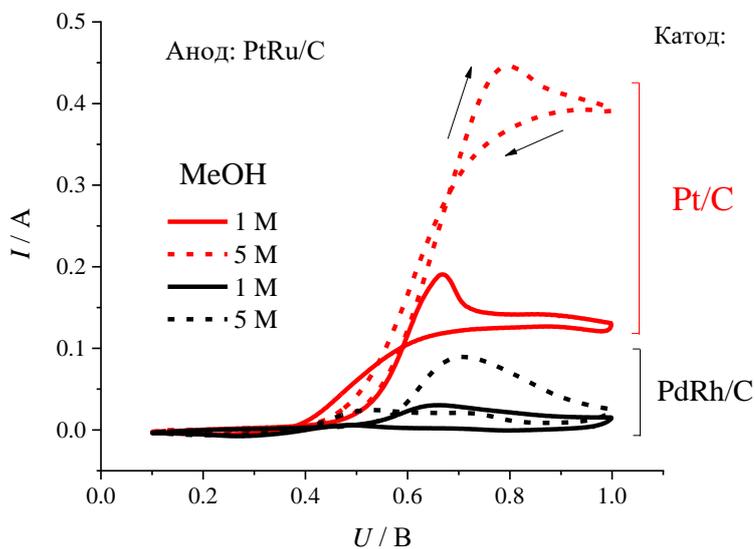


Рисунок 73 – Ток кроссовера для Pt/C и PdRh/C.

На рисунке 74 можно наблюдать влияние кроссовера на ВАХ метанольного ТЭ. На катод подавался воздух, на анод – 1, 5 и 10 М раствор метанола. Состав каталитических слоев приведен в таблице 16. Для PdRh/C на катоде ВАХ практически не меняется при изменении концентрации метанола, в то время как для Pt/C в ВАХ ухудшается с увеличением концентрации метанола. В то же время, поскольку палладий-содержащие катализаторы плохо катализируют реакцию электровосстановления кислорода, ВАХ такого ТЭ имеют низкие характеристики. Тем не менее, проделанные эксперименты подтверждают правильность сделанных в работе заключений и открывают перспективы для подбора катализаторов катода и анода спиртовых топливных элементов, основанного на анализе их свойств в электрохимических ячейках.

Таблица 18. Состав каталитических слоев исследуемых МЭБ.

	Катод	Анод
1	PdRh/C (71.5% мет.) 1.75 мг см ⁻²	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг см ⁻²
2	Pt/C (50% мет.) 1.13 мг см ⁻²	PtRu/C HiSPEC (75% мет.) 1.4 мг см ⁻²

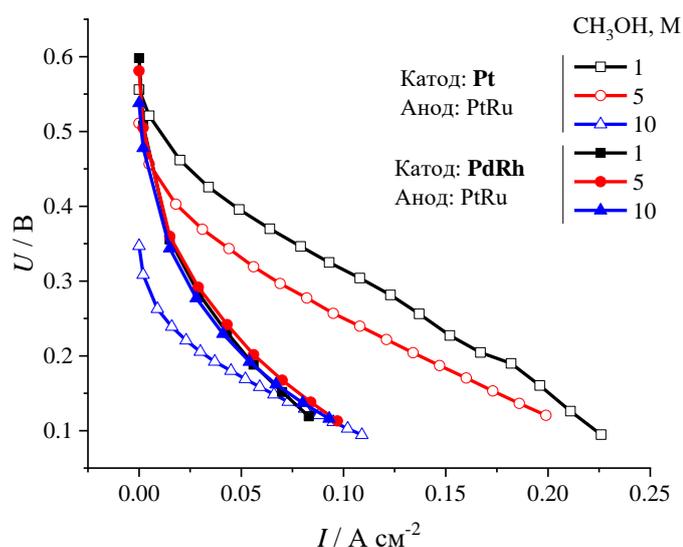


Рисунок 74 – ВАХ для метанольного ТЭ с катодами Pt/C и PdRh/C и анодом PtRu/C.

4.3 Заключение по главе 4

В данной главе рассматривались возможности практического применения результатов, полученных в главе 3. Во-первых, поскольку альдегиды обеспечивают большую концентрацию электроактивной формы, оказалось возможным селективное электроокисление альдегидов в спиртовых растворах на Pd- и Ag-содержащих катализаторах. При этом Pd пригоден для определения альдегидов, а серебро – для определения и обнаружения альдегидов в спиртовых растворах. Во-вторых, отсутствие активности Pd к спиртам в кислой среде лежит в основе толерантности к метанолу Pd-

содержащих катализаторов для РВК, обеспечивая меньшее влияние кроссовера метанола на ВАХ ТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Работа посвящена изучению закономерностей электрокаталитического окисления этанола, метанола и интермедиатов их окисления (альдегидов и карбоксилатов) на электродах, модифицированных наночастицами Pt, Pd, Rh, Ru, Ag и бинарными комбинациями PdRh, PtRu, а также композитах серебра и палладия с полипирролом. Найдены методические подходы к исследованию электроактивности перечисленных катализаторов, позволяющие сопоставлять результаты для катализаторов разного состава и способа синтеза, что важно для развития материалов для спиртовых топливных элементов с прямым преобразованием топлива. Предложены варианты электрохимического селективного окисления этанола в присутствии некоторых мешающих компонентов, что открывает возможности его электроаналитического определения в спиртовых растворах.

По результатам работы можно сделать следующие **основные выводы**:

1. Установлено, что электроокисление спиртов и соответствующих им альдегидов на всех исследованных катализаторах, в том числе на платине в разбавленных спиртовых растворах, идет через одну электроактивную частицу – гем-диолат, концентрация которого регулируется рН среды, концентрацией анализируемого вещества, и скоростью предшествующих химических стадий диссоциации и гидратации.

2. Показано, что для оценки закономерностей процесса электроокисления спиртов требуется учитывать адсорбцию анионов фонового электролита и способ определения ЭХАП при сопоставлении активности катализаторов разного состава. Наиболее подходящим электролитом является хлорная кислота, а способом определения ЭХАП – метод окислительной десорбции CO.

3. Предложен методический подход, позволяющий проводить сравнительный анализ ЭХАП разных по составу катализаторов окисления спирта, основанный на выборе потенциала предварительной поляризации электрода в атмосфере CO.

4. Доказано, что на палладии и серебре при одновременном присутствии альдегида и спирта в растворе происходит преимущественное окисление альдегида, что позволяет проводить электроаналитическое определение, а на серебряных электродах – еще и обнаружение альдегидов в растворах спирта.

5. Показано, что наличие активного кислорода на поверхности серебра облегчает электроокисление ацетальдегида, что позволяет повысить чувствительность электрода при селективном электроокислении альдегида в спиртовом растворе. Показано, что катодные катализаторы, неактивные к метанолу в кислой среде, обеспечивают меньший ток кроссовера и меньшее падение напряжения разомкнутой цепи в метанольном топливном элементе в сравнении с Pt/C, что позволит использовать более концентрированные топлива с меньшими потерями напряжения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Petrii O.A. The Progress in Understanding the Mechanisms of Methanol and Formic Acid Electrooxidation on Platinum Group Metals (a Review) // Russian Journal of Electrochemistry. 2019. Vol. 55. № 1. P. 3-38.
2. Wang Y., Zou S., Cai W. Bin. Recent advances on electro-oxidation of ethanol on Pt- and Pd-based catalysts: From reaction mechanisms to catalytic materials // Catalysts. 2015. Vol. 5. № 3. P. 1507-1534.
3. Yuda A., Ashok A., Kumar A. A comprehensive and critical review on recent progress in anode catalyst for methanol oxidation reaction // Catalysis Reviews - Science and Engineering. 2022. Vol. 64. № 1. P. 126-228.
4. Yaqoob L., Noor T., Iqbal N. Recent progress in development of efficient electrocatalyst for methanol oxidation reaction in direct methanol fuel cell // International Journal of Energy Research. 2021. Vol. 45. № 5. P. 6550-6583.
5. Bagotzky V.S., Vassilyev Y.B. Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode // Electrochimica Acta. 1967. Vol. 12. № 9. P. 1323-1343.
6. Bagotzky V.S., Vassiliev Y.B., Khazova O.A. Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1977. Vol. 81. № 2. P. 229-238.
7. Buck R.P., Griffith L.R. Voltammetric and Chronopotentiometric Study of the Anodic Oxidation of Methanol, Formaldehyde, and Formic Acid // Journal of The Electrochemical Society. 1962. Vol. 109. № 11. P. 1005.
8. Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells / H. Liu, J. Zhang eds. Wiley-VCH, 2009. 582 p.
9. Kleinikova S.A., Gor'kov K. V., Gerasimova E. V., Dremova N.N., Zolotukhina E. V. Selective electrooxidation of acetaldehyde in aqueous ethanol alkaline solutions on silver-containing electrodes // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 377. P. 138076.
10. Kleinikova S.A., Levchenko M.G., Yalmaev A.B., Talagaeva N. V., Dremova N.N., Gerasimova E. V., Zolotukhina E. V. Some features of alcohols

electrooxidation process on Pd, Rh and PdRh catalysts // *Electrochimica Acta*. 2022. Vol. 409. № October 2021. P. 139998.

11. Gerasimova E. V., Kleinikova S.A., Talagaeva N. V., Gor'kov K. V., Levchenko M.G., Zolotukhina E. V. New insight on the study of electrocatalytic oxidation of methanol on some Pt group metals: Important methodological aspects // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. Vol. 48. № 88. P. 34396-34409.

12. Lamy C., Lima A., LeRhun V., Delime F., Coutanceau C., Léger J.M. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC) // *Journal of Power Sources*. 2002. Vol. 105. № 2. P. 283-296.

13. Avgouropoulos G., Ioannides T., Kallitsis J.K., Neophytides S. Development of an internal reforming alcohol fuel cell: Concept, challenges and opportunities // *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vols. 176-177. P. 95-101.

14. Houlgate P.R., Dhingra K.S., Nash S.J., Evans W.H. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in mainstream cigarette smoke by high-performance liquid chromatography // *The Analyst*. 1989. Vol. 114. № 3. P. 355-360.

15. Nawrocki J., Dąbrowska A., Borcz A. Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland // *Water Research*. 2002. Vol. 36. № 19. P. 4893-4901.

16. Ghica M.E., Pauliukaite R., Marchand N., Devic E., Brett C.M.A. An improved biosensor for acetaldehyde determination using a bienzymatic strategy at poly(neutral red) modified carbon film electrodes // *Analytica Chimica Acta*. 2007. Vol. 591. № 1 SPEC. ISS. P. 80-86.

17. Guru S.C., Taranath Shetty K. Methodological aspects of aldehyde dehydrogenase assay by spectrophotometric technique // *Alcohol*. 1990. Vol. 7. № 5. P. 397-401.

18. Zachut M., Shapiro F., Silanikove N. Detecting ethanol and acetaldehyde by simple and ultrasensitive fluorimetric methods in compound foods // *Food Chemistry*. 2016. Vol. 201. P. 270-274.

19. Shereema R.M., Nambiar S.R., Shankar S.S., Rao T.P. CeO₂-MWCNT nanocomposite based electrochemical sensor for acetaldehyde // *Analytical*

Methods. 2015. Vol. 7. № 12. P. 4912-4918.

20. О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин. Органическая химия. В 4-х частях. Ч. 3. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. 544 с.

21. Система стандартов безопасности труда общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны ГОСТ 12.1.005-88. – 1988.

22. Bell R.P., McDougall A.O. Hydration equilibria of some aldehydes and ketones // Transactions of the Faraday Society. 1960. Vol. 56. P. 1281.

23. Hilal S.H., Bornander L.L., Carreira L.A. Hydration equilibrium constants of aldehydes, ketones and quinazolines // QSAR and Combinatorial Science. 2005. Vol. 24. № 5. P. 631-638.

24. Bell R.P., Onwood D.P. Acid strengths of the hydrates of formaldehyde, acetaldehyde and chloral // Transactions of the Faraday Society. 1962. Vol. 58. P. 1557-1561.

25. Baldasare C.A., Seybold P.G. Computational estimation of the aqueous acidities of alcohols, hydrates, and enols // Journal of Physical Chemistry A. 2021. Vol. 125. № 17. P. 3600-3605.

26. Kokoh K.B., Hahn F., Belgsir E.M., Lamy C., Andrade A.R. De, Olivi P., Motheo A.J., Tremiliosi-Filho G. Electrocatalytic oxidation of acetaldehyde on Pt alloy electrodes // Electrochimica Acta. 2004. Vol. 49. № 13. P. 2077-2083.

27. Lai S.C.S., Lebedeva N.P., Housmans T.H.M., Koper M.T.M. Mechanisms of carbon monoxide and methanol oxidation at single-crystal electrodes // Topics in Catalysis. 2007. Vol. 46. № 3-4. P. 320-333.

28. Housmans T.H.M., Wonders A.H., Koper M.T.M. Structure sensitivity of methanol electrooxidation pathways on platinum: An on-line electrochemical mass spectrometry study // Journal of Physical Chemistry B. 2006. Vol. 110. P. 10021-10031.

29. Liu S.X., Liao L.W., Tao Q., Chen Y.X., Ye S. The kinetics of CO pathway in methanol oxidation at Pt electrodes, a quantitative study by ATR-FTIR spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2011. Vol. 13. P. 9725-9735.

30. Wain A.J., O'connell M.A. Advances in surface-enhanced vibrational

spectroscopy at electrochemical interfaces // *Advances in Physics: X*. 2017. Vol. 2. P. 188-209.

31. Neurock M., Janik M., Wieckowski A. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over Pt // *Faraday Discussions*. 2009. Vol. 140. P. 363-378.

32. Sheng T., Lin W.F., Hardacre C., Hu P. Role of water and adsorbed hydroxyls on ethanol electrochemistry on Pd: New mechanism, active centers, and energetics for direct ethanol fuel cell running in alkaline medium // *Journal of Physical Chemistry C*. 2014. Vol. 118. № 11. P. 5762-5772.

33. Monyoncho E.A., Steinmann S.N., Michel C., Baranova E.A., Woo T.K., Sautet P. Ethanol Electro-oxidation on Palladium Revisited Using Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy (PM-IRRAS) and Density Functional Theory (DFT): Why Is It Difficult to Break the C-C Bond? // *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6. № 8. P. 4894-4906.

34. Chung D.Y., Lee K.J., Sung Y.E. Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016. Vol. 120. № 17. P. 9028-9035.

35. Haisch T., Kubanek F., Nikitina L., Nikitin I., Pott S., Clees T., Krewer U. The origin of the hysteresis in cyclic voltammetric response of alkaline methanol electrooxidation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2020. Vol. 22. № 29. P. 16648-16654.

36. Manoharan R., Goodenough J.B. Methanol oxidation in acid on ordered NiTi // *Journal of Materials Chemistry*. 1992. Vol. 2. № 8. P. 875-887.

37. Maiyalagan T., Alaje T.O., Scott K. Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116. P. 2630-2638.

38. Mateos-Santiago J., Hernández-Pichardo M.L., Lartundo-Rojas L., Manzo-Robledo A. Methanol electro-oxidation on Pt-carbon vulcan catalyst modified with WO_x nanostructures: An approach to the reaction sequence using DEMS //

Industrial and Engineering Chemistry Research. 2017. Vol. 56. P. 161-167.

39. Milošević D., Stevanović S., Tripković D., Vukašinović I., Maksimović V., Čosović V., Nikolić N.D. Design of Pt-Sn-Zn Nanomaterials for Successful Methanol Electrooxidation Reaction // Materials. 2023. Vol. 16. № 13. P. 4617.

40. Hofstead-Duffy A.M., Chen D.J., Sun S.G., Tong Y.J. Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion // Journal of Materials Chemistry. 2012. Vol. 22. № 11. P. 5205-5208.

41. Zhao Y., Li X., Schechter J.M., Yang Y. Revisiting the oxidation peak in the cathodic scan of the cyclic voltammogram of alcohol oxidation on noble metal electrodes // RSC Advances. 2016. Vol. 6. № 7. P. 5384-5390.

42. Riasse R., Lafforgue C., Vandenberghe F., Micoud F., Morin A., Arenz M., Durst J., Chatenet M. Benchmarking proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst at high current density: A comparison between the rotating disk electrode, the gas diffusion electrode and differential cell // Journal of Power Sources. 2023. Vol. 556. P. 232491.

43. Alinejad S., Inaba M., Schröder J., Du J., Quinson J., Zana A., Arenz M. Testing fuel cell catalysts under more realistic reaction conditions: accelerated stress tests in a gas diffusion electrode setup // Journal of Physics: Energy. 2020. Vol. 2. P. 024003.

44. Lopes M.I.S., Beden B., Hahn F., Léger J.M., Lamy C. An EMIRS study // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1991. Vol. 313. № 1-2. P. 323-339.

45. Herrero E., Chrzanowski W., Wieckowski A. Dual path mechanism in methanol electrooxidation on a platinum electrode // Journal of Physical Chemistry. 1995. Vol. 99. № 25. P. 10423-10424.

46. Wang H., Löffler T., Baltruschat H. Formation of intermediates during methanol oxidation: A quantitative DEMS study // Journal of Applied Electrochemistry. 2001. Vol. 31. № 7. P. 759-765.

47. Wang H., Wingender C., Baltruschat H., Lopez M., Reetz M.T. Methanol oxidation on Pt, PtRu, and colloidal Pt electrocatalysts: A DEMS study of product

formation // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2001. Vol. 509. № 2. P. 163-169.

48. Cao D., Lu G.Q., Wieckowski A., Wasileski S.A., Neurock M. Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and ab initio approach // Journal of Physical Chemistry B. 2005. Vol. 109. № 23. P. 11622-11633.

49. Cohen J.L., Volpe D.J., Abruña H.D. Electrochemical determination of activation energies for methanol oxidation on polycrystalline platinum in acidic and alkaline electrolytes // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. Vol. 9. № 1. P. 49-77.

50. Lao X., Yang M., Chen J., Zhang L.Y., Guo P. The ethanol oxidation reaction on bimetallic PdxAg1-x nanosheets in alkaline media and their mechanism study // Electrochimica Acta. 2021. Vol. 374. P. 137912.

51. Gong L., Yang Z., Li K., Xing W., Liu C., Ge J. Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell // Journal of Energy Chemistry. 2018. Vol. 27. P. 1618-1628.

52. Tong Y., Yan X., Liang J., Dou S.X. Metal-Based Electrocatalysts for Methanol Electro-Oxidation: Progress, Opportunities, and Challenges // Small. 2021. Vol. 17. № 9. P. 1904126.

53. Kavanagh R., Cao X.M., Lin W.F., Hardacre C., Hu P. Origin of low CO₂ selectivity on platinum in the direct ethanol fuel cell // Angewandte Chemie - International Edition. 2012. Vol. 51. № 7. P. 1572-1575.

54. Wu Z.P., Miao B., Hopkins E., Park K., Chen Y., Jiang H., Zhang M., Zhong C.J., Wang L. Poisonous Species in Complete Ethanol Oxidation Reaction on Palladium Catalysts // Journal of Physical Chemistry C. 2019. Vol. 123. № 34. P. 20853-20868.

55. Tarasevich M.R., Korchagin O. V, Kuzov A. V. Electrocatalysis of anodic oxidation of ethanol // Russian Chemical Reviews. 2013. Vol. 82. № 11. P. 1047-1065.

56. Lai S.C.S., Kleyn S.E.F., Rosca V., Koper M.T.M. Mechanism of the

dissociation and electrooxidation of ethanol and acetaldehyde on platinum as studied by SERS // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112. № 48. P. 19080-19087.

57. Fang Z., Chen W. Recent advances in formic acid electro-oxidation: From the fundamental mechanism to electrocatalysts // *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3. № 1. P. 94-105.

58. Bełtowska-Brzezinska M. Electrochemical oxidation of formaldehyde on gold and silver // *Electrochimica Acta*. 1985. Vol. 30. № 9. P. 1193-1198.

59. Asiri H.A., Anderson A.B. Mechanisms for Ethanol Electrooxidation on Pt(111) and Adsorption Bond Strengths Defining an Ideal Catalyst // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. Vol. 162. № 1. P. F115-F122.

60. Watanabe M., Motoo S. Electrocatalysis By Ad-Atoms. Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1975. Vol. 60. № 3. P. 275-283.

61. Marković N.M., Gasteiger H.A., Ross P.N., Jiang X., Villegas I., Weaver M.J. Electro-oxidation mechanisms of methanol and formic acid on Pt-Ru alloy surfaces // *Electrochimica Acta*. 1995. Vol. 40. № 1. P. 91-98.

62. Koper M.T.M., Jansen A.P.J., Santen R.A. Van, Lukkien J.J., Hilbers P.A.J. Monte Carlo simulations of a simple model for the electrocatalytic CO oxidation on platinum // *Journal of Chemical Physics*. 1998. Vol. 109. P. 6051-6062.

63. Iwasita T., Nart F.C., Vielstich W. FTIR study of the catalytic activity of a 85: 15 Pt. Ru alloy for methanol oxidation // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1990. Vol. 94. № 9. P. 1030-1034.

64. Frelink T., Visscher W., Veen J.A.R. van. On the role of Ru and Sn as promoters of methanol electro-oxidation over Pt // *Surface Science*. 1995. Vol. 335. № C. P. 353-360.

65. Tong Y.Y., Hee S.K., Babu P.K., Waszczuk P., Wieckowski A., Oldfield E. An NMR investigation of CO tolerance in a Pt/Ru fuel cell catalyst // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. Vol. 124. № 3. P. 468-473.

66. Waszczuk P., Wieckowski A., Zelenay P., Gottesfeld S., Coutanceau C.,

Léger J.M., Lamy C. Adsorption of CO poison on fuel cell nanoparticle electrodes from methanol solutions: A radioactive labeling study // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001. Vol. 511. № 1-2. P. 55-64.

67. Engstfeld A.K., Klein J., Brimaud S. Bifunctional versus Defect-Mediated Effects in Electrocatalytic Methanol Oxidation // *ChemPhysChem*. 2021. Vol. 22. № 9. P. 828-832.

68. Rolison D.R., Hagans P.L., Swider K.E., Long J.W. Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity // *Langmuir*. 1999. Vol. 15. № 3. P. 774-779.

69. Long J.W., Stroud R.M., Swider-Lyons K.E., Rolison D.R. How to make electrocatalysts more active for direct methanol oxidation - avoid PtRu bimetallic alloys! // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104. № 42. P. 9772-9776.

70. Gómez de la Fuente J.L., Martínez-Huerta M. V., Rojas S., Hernández-Fernández P., Terreros P., Fierro J.L.G., Peña M.A. Tailoring and structure of PtRu nanoparticles supported on functionalized carbon for DMFC applications: New evidence of the hydrous ruthenium oxide phase // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 88. № 3-4. P. 505-514.

71. Qiao W., Huang X., Feng L. Advances of PtRu-Based Electrocatalysts for Methanol Oxidation // *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2022. Vol. 41. P. 2207016-2207034.

72. Antolini E. The problem of Ru dissolution from Pt-Ru catalysts during fuel cell operation: Analysis and solutions // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011. Vol. 15. P. 455-472.

73. Kaur A., Kaur G., Singh P.P., Kaushal S. Supported bimetallic nanoparticles as anode catalysts for direct methanol fuel cells: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. № 29. P. 15820-15849.

74. Frelink T., Visscher W., Veen J.A.R. van. The effect of Sn on Pt/C catalysts for the methanol electro-oxidation // *Electrochimica Acta*. 1994. Vol. 39. № 11. P. 1871-1875.

75. Lin Y., Zhang S., Yan S., Liu G. The effect of Sn content in Pt-SnO₂/CNTs for methanol electro-oxidation // *Electrochimica Acta*. 2012. Vol. 66. P. 1-6.

76. Kim J.H., Choi S.M., Nam S.H., Seo M.H., Choi S.H., Kim W.B. Influence of Sn content on PtSn/C catalysts for electrooxidation of C1-C3 alcohols: Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008. Vol. 82. № 1-2. P. 89-102.

77. Lim D.H., Choi D.H., Lee W.D., Lee H.I. A new synthesis of a highly dispersed and CO tolerant PtSn/C electrocatalyst for low-temperature fuel cell; its electrocatalytic activity and long-term durability // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 89. № 3-4. P. 484-493.

78. Hung W.Z., Chung W.H., Tsai D.S., Wilkinson D.P., Huang Y.S. CO tolerance and catalytic activity of Pt/Sn/SnO₂ nanowires loaded on a carbon paper // *Electrochimica Acta*. 2010. Vol. 55. № 6. P. 2116-2122.

79. Wang K., Gasteiger H.A., Markovic N.M., Ross P.N. On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces // *Electrochimica Acta*. 1996. Vol. 41. № 16. P. 2587-2593.

80. Mukerjee S., McBreen J. An In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Investigation of the Effect of Sn Additions to Carbon-Supported Pt Electrocatalysts: Part I // *Journal of The Electrochemical Society*. 1999. Vol. 146. P. 600.

81. Herranz T., García S., Martínez-Huerta M. V., Peña M.A., Fierro J.L.G., Somodi F., Borbáth I., Majrik K., Tompos A., Rojas S. Electrooxidation of CO and methanol on well-characterized carbon supported Pt_xSn electrodes. Effect of crystal structure // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37. № 8. P. 7109-7118.

82. Neto A.O., Dias R.R., Tusi M.M., Linardi M., Spinacé E. V. Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C, PtSn/C and PtSnRu/C electrocatalysts prepared by an alcohol-reduction process // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 166. № 1. P. 87-91.

83. Hasa B., Martino E., Tsatsos S., Vakros J., Kyriakou G., Katsaounis A. Non-precious Sn as alternative substitute metal in graphene-based catalysts for

methanol electrooxidation // Journal of Applied Electrochemistry. 2022. Vol. 52. P. 509-520.

84. Ding C., Dong F., Tang Z. Research Progress on Catalysts for the Electrocatalytic Oxidation of Methanol // ChemistrySelect. 2020. Vol. 5. № 42. P. 13318-13340.

85. Tokarz W., Siwek H., Piela P., Czerwiński A. Electro-oxidation of methanol on Pt-Rh alloys // Electrochimica Acta. 2007. Vol. 52. № 18. P. 5565-5573.

86. Shi Z., Li X., Li T., Chen Y., Tang Y. Evolution of composition and structure of PtRh/C in the acidic methanol electrooxidation process // Electrochemistry Communications. 2020. Vol. 113. P. 106690.

87. Kang Y., Li F., Li S., Ji P., Zeng J., Jiang J., Chen Y. Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium // Nano Research. 2016. Vol. 9. № 12. P. 3893-3902.

88. Wang S., Liu S., Wang Z., Dai Z., Yu H., Xu Y., Li X., Wang L., Wang H. Mesoporous Rh nanotubes for efficient electro-oxidation of methanol // Journal of Materials Chemistry A. 2021. Vol. 9. № 8. P. 4744-4750.

89. Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis // Energy and Environmental Science. 2009. Vol. 2. № 9. P. 915-931.

90. Bianchini C., Shen P.K. Palladium-based electrocatalysts for alcohol oxidation in half cells and in direct alcohol fuel cells // Chemical Reviews. 2009. Vol. 109. № 9. P. 4183-4206.

91. Kadirgan F., Beden B., Leger J.M., Lamy C. Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1981. Vol. 125. № 1. P. 89-103.

92. Wang B., Tao L., Cheng Y., Yang F., Jin Y., Zhou C., Yu H., Yang Y. Electrocatalytic Oxidation of Small Molecule Alcohols over Pt, Pd, and Au Catalysts: The Effect of Alcohol's Hydrogen Bond Donation Ability and Molecular Structure Properties // Catalysts. 2019. Vol. 9. № 4. P. 387.

93. Xu Y., Lin X. Facile fabrication and electrocatalytic activity of Pt_{0.9}Pd_{0.1} alloy film catalysts // *Journal of Power Sources*. 2007. Vol. 170. № 1. P. 13-19.
94. Lu Y., Jiang Y., Wu H., Chen W. Nano-PtPd cubes on graphene exhibit enhanced activity and durability in methanol electrooxidation after CO stripping-cleaning // *Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117. № 6. P. 2926-2938.
95. Gómez J.C.C., Moliner R., Lázaro M.J. Palladium-based catalysts as electrodes for direct methanol fuel cells: A last ten years review // *Catalysts*. 2016. Vol. 6. № 9.
96. Yang L., Li Z., Chen C., Wang J., Yin Q., Zhang Y., Guo P. Assembly of Alloyed PdM (Ag, Cu, and Sn) Nanosheets and Their Electrocatalytic Oxidation of Ethanol and Methanol // *Inorganic Chemistry*. 2023. Vol. 62. № 37. P. 15320-15328.
97. Belenov S., Pavlets A., Paperzh K., Mauer D., Menshikov V., Alekseenko A., Pankov I., Tolstunov M., Guterman V. The PtM/C (M = Co, Ni, Cu, Ru) Electrocatalysts: Their Synthesis, Structure, Activity in the Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions, and Durability // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. № 2. P. 243.
98. Alekseenko A.A., Belenov S. V., Menshikov V.S., Guterman V.E. Pt(Cu)/C Electrocatalysts with Low Platinum Content // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2018. Vol. 54. № 5. P. 415-425.
99. Yaqoob L., Noor T., Iqbal N. A comprehensive and critical review of the recent progress in electrocatalysts for the ethanol oxidation reaction // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11. № 27. P. 16768-16804.
100. Wang Q., Sun G.Q., Jiang L.H., Xin Q., Sun S.G., Jiang Y.X., Chen S.P., Jusys Z., Behm R.J. Adsorption and oxidation of ethanol on colloid-based Pt/C, PtRu/C and Pt₃Sn/C catalysts: In situ FTIR spectroscopy and on-line DEMS studies // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007. Vol. 9. P. 2686-2696.
101. Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Maslova O.A., Smirnova N. V. Electrochemically synthesized Pt-based catalysts with different carbon supports for proton exchange membrane fuel cell applications // *Mendeleev Communications*.

2018. Vol. 28. № 4. P. 444-446.

102. Shang C., Wang E. Recent progress in Pt and Pd-based hybrid nanocatalysts for methanol electrooxidation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2019. Vol. 21. P. 21185-21199.

103. Manzhos R.A., Kochergin V.K., Krivenko A.G., Khodos I.I., Karabulin A. V., Matyushenko V.I. Oxidation of Formaldehyde on PdNi Nanowires Synthesized in Superfluid Helium // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2023. Vol. 59. № 10. P. 714-718.

104. Zhou Y., Neyerlin K., Olson T.S., Pylypenko S., Bult J., Dinh H.N., Gennett T., Shao Z., O'Hayre R. Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports // *Energy and Environmental Science*. 2010. Vol. 3. P. 1437-1446.

105. Moguchikh E.A., Paperzh K.O., Alekseenko A.A., Gribov E.N., Tabachkova N.Y., Maltseva N. V., Tkachev A.G., Neskromnaya E.A., Melezhik A. V., Butova V. V. Platinum nanoparticles supported on nitrogen-doped carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2022. Vol. 52. № 2. P. 231-246.

106. Alekseenko A., Belenov S., Mauer D., Moguchikh E., Falina I., Bayan J., Pankov I., Alekseenko D., Guterman V. Activity of Platinum-Based Cathode Electrocatalysts in Oxygen Redaction for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Influence of the Ionomer Content // *Inorganics*. 2024. Vol. 12. № 1.

107. Bayan Y., Paperzh K., Pankov I., Alekseenko A. Influence of a carbon support on the catalytic activity and durability of the pt-based electrocatalysts // *Materials Letters*. 2024. Vol. 368. № January. P. 136670.

108. Li B., Higgins D.C., Zhu S., Li H., Wang H., Ma J., Chen Z. Highly active Pt–Ru nanowire network catalysts for the methanol oxidation reaction // *Catalysis Communications*. 2012. Vol. 18. P. 51-54.

109. Sahin O., Kivrak H. A comparative study of electrochemical methods on Pt–Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2013. Vol. 38. № 2. P. 901-909.

110. Qi J., Jiang L., Tang Q., Zhu S., Wang S., Yi B., Sun G. Synthesis of graphitic mesoporous carbons with different surface areas and their use in direct methanol fuel cells // *Carbon*. 2012. Vol. 50. № 8. P. 2824-2831.
111. Ito Y., Takeuchi T., Tsujiguchi T., Abdelkareem M.A., Nakagawa N. Ultrahigh methanol electro-oxidation activity of PtRu nanoparticles prepared on TiO₂-embedded carbon nanofiber support // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 280-288.
112. Sieben J.M., Ansón-Casaos A., Martínez M.T., Morallón E. Single-walled carbon nanotube buckypapers as electrocatalyst supports for methanol oxidation // *Journal of Power Sources*. 2013. Vol. 242. P. 7-14.
113. Zhao Y., Fan L., Ren J., Hong B. Electrodeposition of Pt–Ru and Pt–Ru–Ni nanoclusters on multi-walled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2014. Vol. 39. № 9. P. 4544-4557.
114. Kang D.K., Noh C.S., Kim N.H., Cho S.H., Sohn J.M., Kim T.J., Park Y.K. Effect of transition metals (Ni, Sn and Mo) in Pt₅Ru₄M alloy ternary electrocatalyst on methanol electro-oxidation // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010. Vol. 16. № 3. P. 385-389.
115. Lu Q., Huang J., Han C., Sun L., Yang X. Facile synthesis of composition-tunable PtRh nanosponges for methanol oxidation reaction // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 266. P. 305-311.
116. Faddeev N.A., Kuriganova A.B., Leont'ev I.N., Smirnova N. V. Electrocatalytic Properties of Rh/C and Pt-Rh/C Catalysts Fabricated by the Method of Electrochemical Dispersion // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2019. Vol. 55. № 4. P. 346-350.
117. Çögenli M.S., Yurtcan A.B. Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 23. P. 10698-10709.
118. Ren M., Chang F., Miao R., He X., Yang L., Wang X., Bai Z. Strained lattice platinum–palladium alloy nanowires for efficient electrocatalysis // *Inorganic*

Chemistry Frontiers. 2020. Vol. 7. № 8. P. 1713-1718.

119. Wang H., Zheng J., Peng F., Yu H. Pt/IrO₂/CNT anode catalyst with high performance for direct methanol fuel cells // Catalysis Communications. 2013. Vol. 33. P. 34-37.

120. Zhou L., Zhao Z.L., Zhang L.Y., An H.M., Li C.M. Grow Bimetallic Platinum-Iridium Alloy on Reduced Graphene Oxide to Construct Hetero-Atomic Bridge Catalysis toward Efficient Electrooxidation of Methanol // ChemistrySelect. 2017. Vol. 2. № 22. P. 6317-6322.

121. Zhang J.-M., Sun S.-N., Li Y., Zhang X.-J., Zhang P.-Y., Fan Y.-J. A strategy in deep eutectic solvents for carbon nanotube-supported PtCo nanocatalysts with enhanced performance toward methanol electrooxidation // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. № 43. P. 26744-26751.

122. Chen M., Lou B., Ni Z., Xu B. PtCo nanoparticles supported on expanded graphite as electrocatalyst for direct methanol fuel cell // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 165. P. 105-109.

123. Baronia R., Goel J., Tiwari S., Singh P., Singh D., Singh S.P., Singhal S.K. Efficient electro-oxidation of methanol using PtCo nanocatalysts supported reduced graphene oxide matrix as anode for DMFC // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. № 15. P. 10238-10247.

124. Mu X., Xu Z., Xie Y., Mi H., Ma J. Pt nanoparticles supported on Co embedded coal-based carbon nanofiber for enhanced electrocatalytic activity towards methanol electro-oxidation // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 711. P. 374-380.

125. Rodriguez J.R., Félix R.M., Reynoso E.A., Gochi-Ponce Y., Gómez Y.V., Moyado S.F., Alonso-Núñez G. Synthesis of Pt and Pt-Fe nanoparticles supported on MWCNTs used as electrocatalysts in the methanol oxidation reaction // Journal of Energy Chemistry. 2014. Vol. 23. № 4. P. 483-490.

126. Rodriguez J.R., Fuentes-Moyado S., Zepeda T.A., Díaz de León J.N., Cruz-Reyes J., Oropeza-Guzman M.T., Berhault G., Alonso-Núñez G. Methanol electro-oxidation with alloy nanoparticles of Pt_{10-x}-Fe_x supported on CNTs // Fuel.

2016. Vol. 182. P. 1-7.

127. Amani M., Kazemeini M., Hamedanian M., Pahlavanzadeh H., Gharibi H. Investigation of methanol oxidation on a highly active and stable Pt-Sn electrocatalyst supported on carbon-polyaniline composite for application in a passive direct methanol fuel cell // *Materials Research Bulletin*. 2015. Vol. 68. P. 166-178.

128. Yu N.-F., Shu Z., Fu G., Zhang X., Zhong G., Lu K., Wang P., Fu Y., Wang H., Zhu Y. Dendrimer-encapsulated PtSn bimetallic ultrafine nanoparticles supported on graphitic mesoporous carbon as efficient electrocatalysts for methanol oxidation // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 18. P. 1555-1565.

129. Guerrero-Ortega L.P.A., Manzo-Robledo A., Ramírez-Meneses E., Mateos-Santiago J., Lartundo-Rojas L., Garibay-Febles V. Methanol electro-oxidation reaction at the interface of (bi)-metallic (PtNi) synthesized nanoparticles supported on carbon Vulcan // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. № 12. P. 6117-6130.

130. Fang B., Liu Z., Bao Y., Feng L. Unstable Ni leaching in MOF-derived PtNi-C catalyst with improved performance for alcohols fuel electro-oxidation // *Chinese Chemical Letters*. 2020. Vol. 31. № 9. P. 2259-2262.

131. Menshchikov V., Belenov S., Novomlinsky I., Nikulin A., Guterman V.E. Multi-Component Platinum-Containing Electrocatalysts in the Reactions of Oxygen Reduction and Methanol Oxidation // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. Vol. 57. P. 587-597.

132. Wang K., Huang D., Guan Y., Liu F., He J., Ding Y. Fine-Tuning the Electronic Structure of Dealloyed PtCu Nanowires for Efficient Methanol Oxidation Reaction // *ACS Catalysis*. 2021. Vol. 11. № 23. P. 14428-14438.

133. Gor'kov K. V., Talagaeva N. V., Kleinikova S.A., Dremova N.N., Vorotyntsev M.A., Zolotukhina E. V. Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 345. P. 1-10.

134. Farias M.J.S., Camara G.A., Tanaka A.A., Iwasita T. Acetaldehyde electrooxidation: The influence of concentration on the yields of parallel pathways // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2007. Vol. 600. № 2. P. 236-242.

135. Blanco S., Vargas R., Mostany J., Borrás C., Scharifker B.R. A novel nickel nanowire amperometric sensor: Direct current vs. alternating current strategies for ethanol, acetaldehyde and acetylcholine detection // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2015. Vol. 740. P. 61-67.

136. Boumya W., Hammani H., Laghrib F., Lahrich S., Farahi A., Achak M., Bakasse M., Mhammedi M.A.E. Electrochemical Study of 2,4-Dinitrophenylhydrazine as Derivatization Reagent and Aldehydes at Carbon Glassy Electrode // *Electroanalysis*. 2017. Vol. 29. № 7. P. 1700-1711.

137. Jeong H.S., Chung H., Song S.H., Kim C. Il, Lee J.G., Kim Y.S. Validation and determination of the contents of acetaldehyde and formaldehyde in foods // *Toxicological Research*. 2015. Vol. 31. № 3. P. 273-278.

138. Carlton W.K., Gump B., Fugelsang K., Hasson A.S. Monitoring acetaldehyde concentrations during micro-oxygenation of red wine by headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2007. Vol. 55. № 14. P. 5620-5625.

139. Tsai C.F., Shiau H.W., Lee S.C., Chou S.S. Determination of low-molecule-weight aldehydes in packed drinking water by high performance liquid chromatography // *Journal of Food and Drug Analysis*. 2003. Vol. 11. № 1. P. 46-52.

140. Afkhami A., Parham H., Rezaei M. Kinetic spectrophotometric determination of acetaldehyde // *Analytical Letters*. 2000. Vol. 33. № 3. P. 527-538.

141. Noguier T., Marty J.L. An amperometric bienzyme electrode for acetaldehyde detection // *Enzyme and Microbial Technology*. 1995. Vol. 17. № 5. P. 453-456.

142. Avramescu A., Noguier T., Avramescu M., Marty J.L. Screen-printed biosensors for the control of wine quality based on lactate and acetaldehyde determination // *Analytica Chimica Acta*. 2002. Vol. 458. № 1. P. 203-213.

143. Ibáñez D., González-García M.B., Hernández-Santos D., Fanjul-Bolado P. Spectroelectrochemical Enzyme Sensor System for Acetaldehyde Detection in Wine // *Biosensors*. 2022. Vol. 12. № 11.

144. Esokkiya A., Murugasenapathi N.K., Kumar S., Sudalaimani S., Santhosh B., Tamilarasan P., Sivakumar C., Giribabu K. Electrochemically activated copper nitroprusside as a catalyst for sensing of carcinogenic acetaldehyde in red wine // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2022. Vol. 363. № February. P. 131798.

145. Karim-Nezhad G., Dorraji P.S., Dizajdizi B.Z. Electro-catalytic oxidation of formaldehyde and acetaldehyde on copper chloride modified copper electrode // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. 2011. Vol. 3. № 1. P. 1-13.

146. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. *Purification of Laboratory Chemicals*. Elsevier Inc., 2009. 743 p.

147. Gor'kov K. V., Zolotukhina E. V., Mustafina E.R., Vorotyntsev M.A. Synthesis of palladium–polypyrrole nanocomposite and its electrocatalytic properties in the oxidation of formaldehyde // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53. № 1. P. 49-57.

148. Trasatti S., Petrii O.A. Real surface area measurements in electrochemistry // *Pure and Applied Chemistry*. 1991. Vol. 63. № 5. P. 711-734.

149. Correia A.N., Mascaro L.H., Machado S.A.S., Avaca L.A. Active surface area determination of Pd-Si alloys by H-adsorption // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42. № 3. P. 493-495.

150. Kirowa-Eisner E., Bonfil Y., Tzur D., Gileadi E. Thermodynamics and kinetics of upd of lead on polycrystalline silver and gold // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. Vol. 552. P. 171-183.

151. Linge J.M., Erikson H., Kozlova J., Sammelselg V., Tammeveski K. Oxygen reduction reaction on electrochemically deposited silver nanoparticles from non-aqueous solution // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. Vol. 810. № July 2017. P. 129-134.

152. Campbell F.W., Compton R.G. Contrasting underpotential depositions of lead and cadmium on silver macroelectrodes and silver nanoparticle electrode arrays

// International Journal of Electrochemical Science. 2010. Vol. 5. № 3. P. 407-413.

153. Dallas P., Niarchos D., Vrbanic D., Boukos N., Pejovnik S., Trapalis C., Petridis D. Interfacial polymerization of pyrrole and in situ synthesis of polypyrrole/silver nanocomposites // Polymer. 2007. Vol. 48. № 7. P. 2007-2013.

154. Zielińska A., Skwarek E., Zaleska A., Gazda M., Hupka J. Preparation of silver nanoparticles with controlled particle size // Procedia Chemistry. 2009. Vol. 1. № 2. P. 1560-1566.

155. Omastová M., Mosnáčková K., Fedorko P., Trchová M., Stejskal J. Polypyrrole/silver composites prepared by single-step synthesis // Synthetic Metals. 2013. Vol. 166. № 1. P. 57-62.

156. Lukaszewski M., Soszko M., Czerwiński A. Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview // International Journal of Electrochemical Science. 2016. Vol. 11. № 6. P. 4442-4469.

157. Rush B.M., Reimer J.A., Cairns E.J. Nuclear Magnetic Resonance and Voltammetry Studies of Carbon Monoxide Adsorption and Oxidation on a Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Electrocatalyst // Journal of The Electrochemical Society. 2001. Vol. 148. № 2. P. A137.

158. Lee D.W., Choi D., Lee M.J., Jin H., Lee S., Jang I., Park H.Y., Jang J.H., Kim H.J., Lee K.Y. Tailoring of Pt Island RuO₂/C Catalysts by Galvanic Replacement to Achieve Superior Hydrogen Oxidation Reaction and CO Poisoning Resistance // ACS Applied Energy Materials. 2021. Vol. 4. № 8. P. 8098-8107.

159. Cong Y., Meng F., Wang H., Dou D., Zhao Q., Li C., Zhang N., Tian J. RuO₂-PdO nanowire networks with rich interfaces and defects supported on carbon toward the efficient alkaline hydrogen oxidation reaction // Journal of Energy Chemistry. 2023. Vol. 83. P. 255-263.

160. Batista E.A., Malpass G.R.P., Motheo A.J., Iwasita T. New insight into the pathways of methanol oxidation // Electrochemistry Communications. 2003. Vol. 5. № 10. P. 843-846.

161. Liu C., Uchiyama T., Nagata N., Arao M., Yamamoto K., Watanabe T., Gao X., Imai H., Katayama S., Sugawara S. Operando X-ray Absorption

Spectroscopic Study on the Influence of Specific Adsorption of the Sulfo Group in the Perfluorosulfonic Acid Ionomer on the Oxygen Reduction Reaction Activity of the Pt/C Catalyst // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. Vol. 4. № 2. P. 1143-1149.

162. Dima G.E., Vooy's A.C.A. De, Koper M.T.M. Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. Vols. 554-555. P. 15-23.

163. Rhee C.K., Wasberg M., Zelenay P., Wieckowski A. Reduction of perchlorate on rhodium and its specificity to surface crystallographic orientation // *Catalysis Letters*. 1991. Vol. 10. P. 149-164.

164. Láng G.G., Horányi G. Some interesting aspects of the catalytic and electrocatalytic reduction of perchlorate ions // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003. Vol. 552. P. 197-211.

165. Xiong Y., Zou L., Pan Q., Zhou Y., Zou Z., Yang H. Photo-electro synergistic catalysis: Can Pd be active for methanol electrooxidation in acidic medium? // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 278. P. 210-218.

166. Folkman S.J., González-Cobos J., Giancola S., Sánchez-Molina I., Galán-Mascarós J.R. Benchmarking catalysts for formic acid/formate electrooxidation // *Molecules*. 2021. Vol. 26. № 16. P. 4756.

167. John J., Wang H., Rus E.D., Abruña H.D. Mechanistic studies of formate oxidation on platinum in alkaline medium // *Journal of Physical Chemistry C*. 2012. Vol. 116. № 9. P. 5810-5820.

168. Abdelrahman A., Hermann J.M., Kibler L.A. Electrocatalytic Oxidation of Formate and Formic Acid on Platinum and Gold: Study of pH Dependence with Phosphate Buffers // *Electrocatalysis*. 2017. Vol. 8. № 6. P. 509-517.

169. An L., Chen R. Direct formate fuel cells: A review // *Journal of Power Sources*. 2016. Vol. 320. P. 127-139.

170. Galvan V., Glass D.E., Baxter A.F., Surya Prakash G.K. Reduced Graphene Oxide Supported Palladium Nanoparticles for Enhanced Electrocatalytic Activity toward Formate Electrooxidation in an Alkaline Medium // *ACS Applied*

Energy Materials. 2019. Vol. 2. № 10. P. 7104-7111.

171. Shen T., Zhang J., Chen K., Deng S., Wang D. Recent Progress of Palladium-Based Electrocatalysts for the Formic Acid Oxidation Reaction // Energy and Fuels. 2020. Vol. 34. № 8. P. 9137-9153.

172. Liang Z.X., Zhao T.S., Xu J.B., Zhu L.D. Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. № 8. P. 2203-2208.

173. Atkins P., De Paula J. Physical chemistry. Ninth Edition. Oxford University Press, 2010. 973 p.

174. Lai S.C.S., Kleijn S.E.F., Öztürk F.T.Z., Rees Vellinga V.C. Van, Koning J., Rodriguez P., Koper M.T.M. Effects of electrolyte pH and composition on the ethanol electro-oxidation reaction // Catalysis Today. 2010. Vol. 154. № 1-2. P. 92-104.

175. Silina Y.E., Butyrskaya E. V., Koch M., Fink-Straube C., Korkmaz N., Levchenko M.G., Zolotukhina E. V. Mechanistic aspects of glycerol oxidation on palladium electrocatalysts in model aqueous and fermentation media solutions // Electrochimica Acta. 2024. Vol. 497. P. 144479.

176. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods Fundamentals and Applications. Second edition. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 833 p.

177. Oliveira M.C., Rego R., Fernandes L.S., Tavares P.B. Evaluation of the catalytic activity of Pd-Ag alloys on ethanol oxidation and oxygen reduction reactions in alkaline medium // Journal of Power Sources. 2011. Vol. 196. № 15. P. 6092-6098.

178. Qi J., Benipal N., Liang C., Li W. PdAg/CNT catalyzed alcohol oxidation reaction for high-performance anion exchange membrane direct alcohol fuel cell (alcohol = methanol, ethanol, ethylene glycol and glycerol) // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. Vol. 199. P. 494-503.

179. Sakardina E.A., Kravchenko T.A., Zolotukhina E. V., Vorotyntsev M.A. Silver/ion exchanger nanocomposites as low-temperature redox-catalysts for methanal oxidation // Electrochimica Acta. 2015. Vol. 179. P. 364-371.

180. Nguyen S.T., Law H.M., Nguyen H.T., Kristian N., Wang S., Chan S.H., Wang X. Enhancement effect of Ag for Pd/C towards the ethanol electro-oxidation in alkaline media // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009. Vol. 91. № 1-2. P. 507-515.

181. Kakaei K., Dorraji M. One-pot synthesis of Palladium Silver nanoparticles decorated reduced graphene oxide and their application for ethanol oxidation in alkaline media // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 143. P. 207-215.

182. Gao H., Liao S., Zhang Y., Wang L., Zhang L. Methanol tolerant core-shell RuFeSe@Pt/C catalyst for oxygen reduction reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42. № 32. P. 20658-20668.