

22. Petrov V.V., Plugotarenko N.K., Nazarova T.N., Korolev A.N. Preparation of Sols from Water–Alcohol Solutions of Tetraethyl Orthosilicate and  $\text{SnCl}_4$  and the Effect of Sol Composition on the Surface Morphology of Sol–Gel Films, *Inorganic Materials*, 2007, Vol. 43, No. 9, pp. 1010-1014.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м.н., профессор А.Х. Аджиев.

**Петров Виктор Владимирович** – Южный федеральный университет; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 347928, г. Таганрог, ул. Чехова, 2; тел.: 88634371635; кафедра техно-сферной безопасности, экологии и химии; д.т.н.; профессор.

**Арутюнов Кирилл Карэнович** – кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; аспирант.

**Мангашов Виталий Анатольевич** – кафедра техносферной безопасности, экологии и химии; магистрант.

**Надда Мария Замировна** – Societe africaine distribution et d'industrie; e-mail: mari-batalova@rambler.ru; Браззавиль, Конго; инженер.

**Petrov Viktor Vladimirovich** – Southern Federal University; e-mail: vvp2005@inbox.ru; 2, Chehova street, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of a technosphere safety, ecology and chemistry; dr. of eng. sc.; professor.

**Arutyunov Kirill Karenovich** – the department of technospheric safety, ecology and chemistry; postgraduate student.

**Mangashov Vitaliy Anatol'evich** – the department of technospheric safety, ecology and chemistry; undergraduate student.

**Nadda Maria Zamirovna** – Societe africaine distribution et d'industrie; e-mail: mari-batalova@rambler.ru; Brazzaville, Congo; engineer.

УДК 53.3997

**Н.М. Невзорова, И.Н. Леонтьев, Г.Э. Яловега**

**«IN SITU» ИССЛЕДОВАНИЯ НУКЛЕАЦИИ И РОСТА  
НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ РТ В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ\***

*Нанокмполитные материалы на основе платины являются хорошими катализаторами для протонно-обменных топливных ячеек. Каталитическая активность таких наноматериалов зависит в первую очередь от размера наночастиц платины, поэтому важно получить нанокатализаторы с малым размером частиц. Целью работы является определение кинетики нуклеации и роста, структурных параметров наноразмерных катализаторов на основе платины при нагревании в атмосфере гелия. Задачей является определить температурную зависимость разложения прекурсора в атмосфере гелия, подтвердить образование наночастиц платины в процессе нагревания. В качестве прекурсора Pt использовался ацетилацетонат платины  $\text{Pt}(\text{acac})_2$ . Для решения поставленных задач использовался метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAFS (XANES и EXAFS) высокого разрешения с использованием синхротронного излучения (ESRF, Франция, Гренобль). Наночастицы были получены путем восстановления Pt из прекурсора  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  в атмосфере гелия при нагревании от 25 °C до 260 °C. В процессе нагревания непрерывно регистрировались спектры XANES (каждые 6 минут), в контрольных точках – EXAFS. Все полученные спектры рентгеновского поглощения были обработаны в специализированной программе*

---

\* Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (тема № 11.2432.2014/К).

*IFEFFIT, где вычли фон, произвели нормировку и преобразование Фурье для спектров EXAFS. Также проводилось компьютерное моделирование спектров EXAFS, чтобы подтвердить образование наночастиц платины. В работе представлены результаты эксперимента для наночастиц без углеродного носителя и частиц, осажденных на углеродный носитель Vulcan XC-72. В результате обработки экспериментальных спектров XANES получены данные о температурах, при которых начинается разложение прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> и формирование наночастиц Pt. Показаны результаты моделирования спектров EXAFS для исследованных образцов, подтверждающие образование наночастиц платины (полученные расстояния соответствуют наноразмерной платине). Кроме того, было установлено, что наночастицы в эксперименте с углеродной сажей Vulcan XC-72 сформировались именно на поверхности носителя. Сделаны выводы о влиянии углеродного носителя на рост наночастиц в ходе нагревания.*

*Топливные элементы; наночастицы Pt/C; катализаторы; XANES; EXAFS.*

**N.M. Nevzorova, I.N. Leontyev, G.E. Yalovega**

### **IN SITU NUCLEATION AND GROWTH STUDIES NANOCATALYSTS BASED ON PT IN AN ATMOSPHERE OF HELIUM**

*Platinum based nanocomposite materials are widely used as catalysts for proton-exchange membrane fuel cells (PEMFC). The aim is to determine the kinetics of nucleation and growth, structural parameters nanosize platinum-based catalysts by heating in a helium atmosphere. Platinum acetylacetonate (II) (Pt(acac)<sub>2</sub>) was used as a precursor and inactive carbon Vulcan XC-72 was used as a support. Carbon supported pure Pt electrocatalysts were prepared by impregnating Pt(acac)<sub>2</sub> precursor Vulcan XC-72. We have investigated the change features of XAFS spectra of formed in the gas phase nanoparticles by varying the temperature. We used He as a reducing gas. For direct control of the processes of formation of nanoparticles of Pt/C as a function of the synthesis conditions (T, heating time) we used XAFS (EXAFS and XANES) method. The X-ray absorption measurements of pure Pt catalysts in the Pt L<sub>3</sub> absorption edge were carried out at the European Synchrotron Radiation Facility (France) using transmission mode. The measurements of the XAFS Pt L<sub>3</sub>-edge spectra were provided during the sample heating as a function of temperature. The temperature was raised from ambient temperature (~25 °C) to 260 °C under a flow of He. The changes in the shape of XANES spectra indicate to decomposition of Pt(acac)<sub>2</sub> during the sample heating in helium atmosphere and supposedly formation of nanostructured platinum. A change of white line intensity of XANES with changes of Pt/C particle size was found. The temperatures of nucleation and growth of platinum nanoparticles were determined. In accordance of analysis of EXAFS data Pt nanoparticles formed on the carbon surface.*

*Fuel elements; nanoparticles Pt/C; catalysts; XANES; EXAFS.*

**Введение.** Водородная энергетика является одним из предполагаемых альтернативных источников энергии. К стационарным приложениям водородной энергетике относится производство электрической и тепловой энергии в топливных элементах. Водородно-кислородный топливный элемент содержит протонопроводящую полимерную мембрану, которая разделяет два электрода – анод и катод. Каждый электрод обычно представляет собой угольную пластину с нанесенным катализатором. В настоящее время в качестве электрокатализаторов в топливных элементах используются наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью. Исключительно высокая химическая активность наночастиц создает сравнительно сложную проблему их стабилизации при транспортировке и хранении. Для многих областей применения, и в первую очередь для катализа, сильное снижение активности может оказаться нежелательным. Одно из наиболее актуальных направлений исследований в этой области – поиск эффективных способов управления химической активностью нанокатализаторов и их стабилизации. Каталитиче-

ская активность платиновых катализаторов зависит от множества факторов, в том числе и от размера частиц. Электрокатализаторы с размерами частиц порядка нескольких нм показывают наиболее высокую активность [1, 2], поэтому важно научиться получать катализаторы с необходимым малым размером активных частиц. Существует множество способов получения наноразмерных катализаторов [3–5]. Наиболее часто используется конденсационный метод, т.е. метод восстановления платины из прекурсоров [6–8], поскольку является относительно недорогим и технически несложным. Одной из разновидностей конденсационного метода является так называемый жидкофазный синтез [9]. Привлекательность такого способа получения наночастиц определяется его простотой, а также возможностью менять условия синтеза (состав и природу компонентов растворителя, pH, температуру и т.д.) изменять характеристики синтезированных материалов. Все это влияет на процессы нуклеации и роста наночастиц, кинетика которых и определяет характеристики получаемых объектов. В ходе конденсационных методов возможен контроль не только размера, но формы частиц, однако эти методы многостадийны и чрезвычайно чувствительны по отношению к внешним факторам, кроме того поверхностно активные вещества, используемые для контроля формы наночастиц, блокируют каталитически активные центры, приводя к понижению активности катализатора [10]. Помимо размера частиц немаловажным является и подложка, на которой и происходит рост наночастиц в процессе синтеза благодаря их высокой адсорбционной способности. Основным материалом, на который осаждают частицы катализатора, является углерод с удельной поверхностью от 100 м<sup>2</sup>/г и выше, например, Vulcan XC-72 [11]. Наличие углеродного носителя в качестве компонента электрокатализатора обусловлено несколькими причинами. В частности, наночастицы металлов склонны к образованию агрегатов, поэтому их состояние стабилизируют путем «закрепления» на поверхности носителя. Каталитический слой, состоящий из частиц углерода, покрытого наночастицами платины, обладает пористостью и проницаемостью достаточной для обеспечения доступа реагентов (отвода продуктов) к (от) частицам металла [12]. Также углерод обладает высокой электропроводностью, обеспечивая подвод и отвод электронов к/от наночастиц металла, а также достаточной коррозионной стойкостью в условиях эксплуатации топливного элемента (ТЭ). Следует также заметить, что в подавляющем большинстве исследований, посвященных синтезу и исследованию каталитической активности платиноуглеродных катализаторов, характеристика катализаторов всегда происходит после синтеза. Однако такой подход зачастую затрудняет детальное понимание влияния условий синтеза на структурные и микроструктурные характеристики катализаторов и, в итоге, на каталитическую активность.

Таким образом, понимание процессов, происходящих в ходе синтеза нанокатализаторов, позволяет получать наночастицы с определенными размерами, структурой, видами взаимодействия с углеродным носителем. Целью данной работы было определение кинетики нуклеации и роста, структурных параметров наноразмерных катализаторов на основе платины в ходе реализации одностадийного конденсационного метода в атмосфере гелия.

Задачей являлось определить температурную зависимость разложения прекурсора при нагревании в атмосфере гелия, подтвердить образование наночастиц платины непосредственно в процессе синтеза. В данной работе представлены результаты синтеза и исследования структуры, вида взаимодействия с углеродным носителем, кинетики нуклеации и роста наночастиц платины в атмосфере гелия при термическом разложении прекурсора в ходе взаимодействия с синхротронным излучением.

**Методика исследования.** Для решения поставленных задач использовалась методика «in situ» XAFS исследования нуклеации и роста наночастиц активного компонента катализатора – частиц Pt в монометаллических Pt/C катализаторах в процессе термического разложения прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> в атмосфере гелия. На первом этапе были исследованы процессы нуклеации и роста наночастиц платины при разложении чистого прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub>, на втором этапе – в присутствии углеродного носителя Vulcan XC-72. Импрегнирование (пропитка) носителя проводилось из раствора Pt(acac)<sub>2</sub> прекурсора в тетрагидрофуране при комнатной температуре и перемешивании с помощью ультразвука до полного испарения растворителя. Детальное описание синтеза приведено в работе [13].

Экспериментальные спектры XAFS за L<sub>2,3</sub> – краем платины были зарегистрированы на станции рентгеновского поглощения и малоугловой дифракции Датско-Бельгийской линии синхротронного излучения (DUBBLE 26A) Европейского источника синхротронного излучения с энергией электронов 6 ГэВ (ESRF, Франция, Гренобль) [14]. Синхротронное излучение эмитировалось из поворотного магнита (магнитные поля 0.4Т). При регистрации спектров ток в кольце менялся в диапазоне от 200 до 160 мА. Спектры регистрировались методом на прохождение [15] с использованием двухкристального Si (111) монохроматора. Калибровка энергетической шкалы за L<sub>3</sub> – краем платины проводилась по первому максимуму первой производной спектра металлической фольги платины. Образцы помещались в кварцевые капилляры диаметром 1 мм через которые пропускался газ при одновременном нагревании. Скорость протечки гелия составляла 10 мл/мин. Запись каждого спектра XANES велась 6 мин. При комнатной температуре были зарегистрированы спектры EXAFS, затем температура повышалась до 125 °С со скоростью 2 градуса в минуту в течение 45 мин. При 125 °С были зарегистрированы спектры EXAFS. Далее образцы нагревались до 260 °С. При достижении температуры 260°С так же были зарегистрированы спектры EXAFS. Далее температура понижалась до комнатной температуры (25°С). При достижении комнатной температуры были зарегистрированы спектры EXAFS. EXAFS спектры были зарегистрированы при равномерном шаге от 0,05 Å<sup>-1</sup> до k = 13 Å<sup>-1</sup>. Анализ этих данных был выполнен при сравнении теоретических и экспериментальных спектров, используя FEFF-8.2 код [16] при температуре Дебая 300 К. Для моделирования были использованы координаты реперных образцов, таких как металлическая Pt, Na<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub> и PtO<sub>2</sub> из базы данных atoms.inp [17]. Фактор Дебая-Уоллера составил 0,006, 0,008, соответственно. Зарегистрированные спектры были откорректированы, калибровка энергии проведена, пред-край вычтен, а край поглощения нормализован с помощью пакета Athena [18], основанный на программе IFEFFIT [19].

**Результаты и обсуждение.** В данной работе получены результаты обработки спектров поглощения XAFS, зарегистрированных в процессе формирования наночастиц платины в присутствии углеродного носителя Vulcan XC-72 и без подложки. Эксперимент проводился «in situ», что позволило с хорошей точностью определить температуры разложения прекурсора и начала формирования наночастиц платины. Нормализованные спектры XANES за L<sub>3</sub>-краем Pt в процессе разложения прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> при повышении температуры в атмосфере гелия представлены на рис. 1.

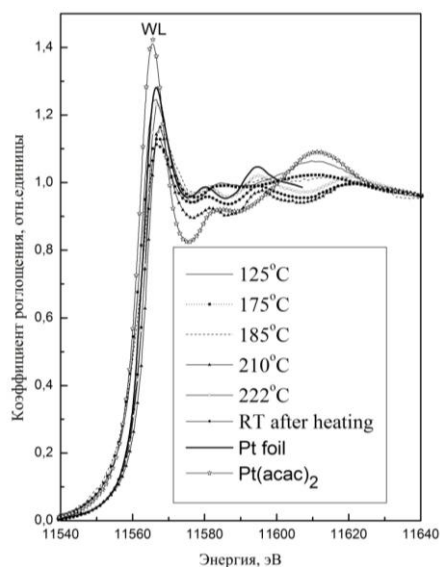


Рис. 1. Нормализованные XANES спектры за  $L_3$ -краем платины в процессе разложения прекурсора  $Pt(acac)_2$  в атмосфере гелия при повышении температуры

Как видно из рисунка с повышением температуры наблюдаются изменения в форме спектров. Если при комнатной температуре форма спектров соответствует спектру  $Pt(acac)_2$ , то с повышением температуры наблюдается перераспределение интенсивности основных линий и сдвиг края в сторону высоких энергий, что говорит об изменении оксидного состояния платины и ее локальной структуры. Было обнаружено, что интенсивность основного пика (белой линии, обозначенной на рисунке как WL) спектров XANES уменьшается при нагревании. Этот эффект наблюдался ранее в работе [20] и связан с восстановлением  $Pt^{2+}$  до  $Pt^0$  в металле. Известно, что электронная конфигурация  $Pt - [Xe] 4f^{14} 5d^9 6s^1$ .  $Pt L_3$  край поглощения XANES дает информацию о свободных d-состояниях в металлических частицах и соответствует переходу электрона из  $2p_{3/2}$  в  $5d$  состояния. Следовательно, интенсивность белой линии (WL) соответствует занятости  $5d$  электронных состояний  $Pt$  [21]. Формальная степень окисления платины в  $Pt(acac)_2$  составляет (+2) и соответствует электронной конфигурации  $5d^8$ . Из-за вакансий в  $5d$  орбиталях атомов  $Pt$ , принадлежащих к  $Pt(acac)_2$  комплексу, интегральная интенсивность  $L_3$  края поглощения является высокой. Наблюдаемые изменения в спектрах начинаются при температуре  $\sim 170^\circ C$ , что говорит о разложении ацетилацетоната платины. При дальнейшем росте температуры начинают формироваться наночастицы платины. Форма спектров наноструктурированной платины близка по форме спектру реперного образца платиновой фольги. Исключение составляет интенсивность пиков "белой линии". Ее интенсивность для всех наноструктурированных частиц выше интенсивности реперного образца (на 0.153 относительной единицы), что соответствует данным полученным в работе [22] для  $Pt/C$  с размерами наночастиц 2.5–3.5 нм (интенсивность выше на 0.129 относительной единицы). Окончательное формирование наночастиц наблюдается при температуре  $260^\circ C$ . При температуре выше  $260^\circ C$  изменений в структуре спектров XANES не наблюдалось.

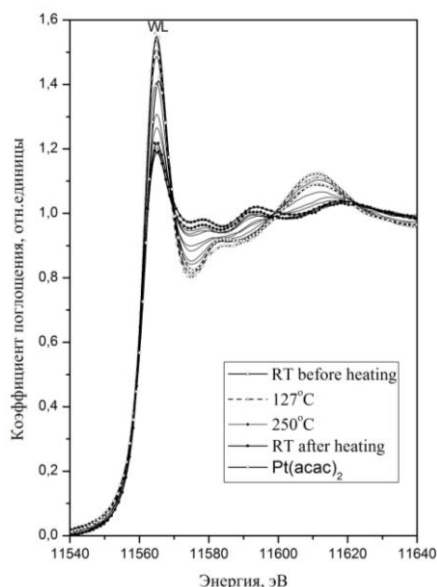


Рис. 2. Нормализованные XANES спектры за  $L_3$ -краем платины в процессе нуклеации наночастиц платины в атмосфере гелия при повышении температуры в присутствии углеродного носителя Vulcan XC-72

На рис. 2. показана кинетика роста наночастиц платины в составе композита Pt/C в атмосфере гелия. Как видно из рис. 2. разложение прекурсора начинается при  $\sim 125^\circ\text{C}$ . Окончательное формирование наночастиц заканчивается при температуре  $\sim 250^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение температуры не приводило к изменению формы спектров.

Для определения ближайшего окружения [23] поглощающего атома и расстояний до соседних атомов, были смоделированы EXAFS спектры с использованием программного кода IFEFFIT. На рис. 3 представлены результаты моделирования для образца  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  в атмосфере гелия без углеродного носителя.

Было обнаружено, что при комнатной температуре (рис. 3,а) отсутствует пик, соответствующий расстоянию Pt-Pt, что говорит об отсутствии металлической платины в образце. При повышении температуры до  $125^\circ\text{C}$  происходит разложение прекурсора и начинается зарождение наночастиц платины (появляется слабый пик на рис. 3,б, соответствующий Pt-Pt). При температуре  $260^\circ\text{C}$  наблюдается явный пик, соответствующий платине с расстояниями Pt-Pt, характерными для наночастиц платины (рис. 3,с). По результатам моделирования EXAFS спектров можно сделать вывод о частичном окислении наночастиц платины в ходе процесса восстановления первого образца. На рис. 3,с слабый пик с расстояниями около  $2 \text{ \AA}$  вероятно соответствует взаимодействию Pt-O.

На рис. 4 представлены результаты EXAFS моделирования для образца Pt/C в атмосфере гелия до и после нагревания. На рис.4 б присутствует пик, соответствующий углероду, что говорит о формировании связей Pt-C, а также Pt-Pt на расстоянии  $2.73 \text{ \AA}$ , что свидетельствует об образовании наночастиц платины, осажженных на углероде. Расстояния Pt-Pt в данном образце соответствуют наноразмерной платине и сопоставимы с расстояниями, приведенными в работе [24] где исследовались наночастицы Pt-Ag/C и были получены расстояния Pt-Pt соответствующие  $2.73\text{-}2.74 \text{ \AA}$ , т.е. с разницей  $0.01 \text{ \AA}$ .

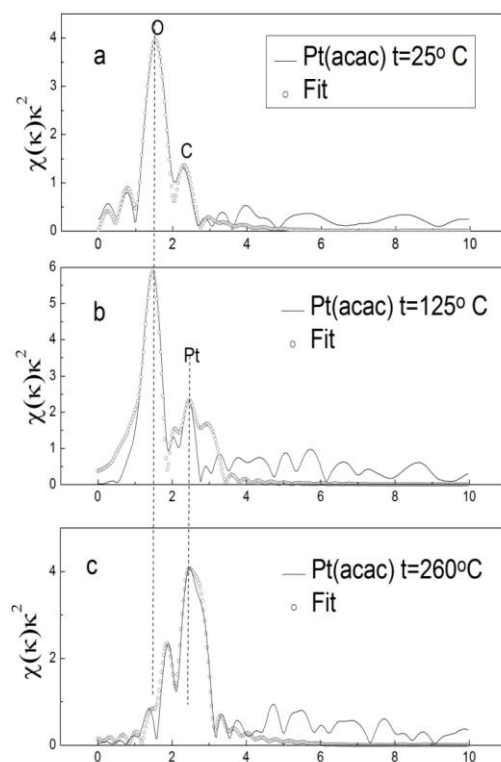


Рис. 3. Моделирование ФТ  $Pt(acac)_2$  в атмосфере гелия без углеродного носителя

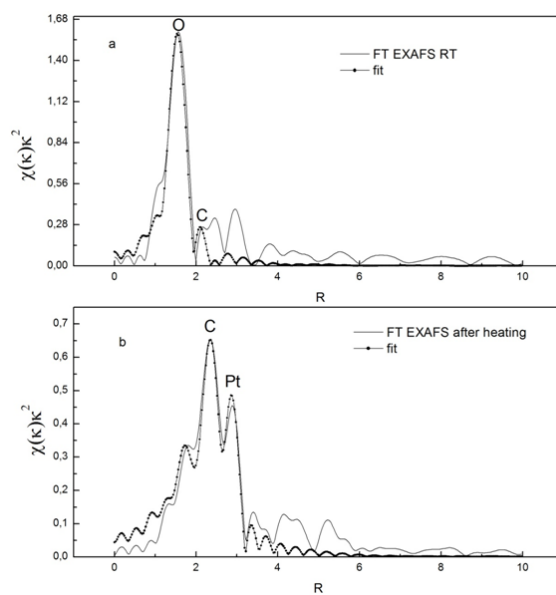


Рис. 4. Моделирование ФТ EXAFS  $Pt(acac)_2$  в атмосфере гелия на углеродном носителе до (a) и после (b) нагревания

**Заключение.** В данной работе приведены результаты «in situ» исследований нуклеации и роста наночастиц платины, полученных в процессе химического восстановления из прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> при нагревании в атмосфере гелия. Исходя из полученных в ходе эксперимента данных, можно заключить, что процессы разложения и нуклеации наночастиц Pt и Pt/C не происходят при низких температурах (до 125 °С). В атмосфере гелия процессы разложения прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> без углеродного носителя начинаются при температуре ~170 °С. Завершение процесса формирования наночастиц наблюдалось при температуре ~260 °С. Процессы разложения прекурсора Pt(acac)<sub>2</sub> в присутствии углеродной подложки начинаются при температуре ~125 °С. Завершение процесса формирования наночастиц Pt/C наблюдалось при температуре ~250 °С. Таким образом, наночастицы формируются быстрее на углеродной подложке, так как центры нуклеации появляются еще на стадии пропитки носителя прекурсором.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Yoshitake H., Yamazaki O., Ota K. J. *In Situ X-Ray Absorption Fine Structure Study on Structure Transformation and Electronic State of Various Pt Particles on Carbon Electrode* // *Electrochem. Soc.* – 1994. – P. 2516.
2. Kinoshita K. *Electrochemical Oxygen Technology* // Wiley: New York. – 1992.
3. Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Springer-Verlag London Limited 2008).
4. Van Bokhoven J, Paun C and Singh J. Structure of Platinum Catalysts under CO, Hydrogen, and Oxygen; Anomalous Behavior of Pt on Ceria after Cyanide Leaching // *Phys. Chem.* – 2014. – P. 13432–13443.
5. Newton M., Belver-Coldeira C., Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M. Nanoparticle behaviour in changing environments: dynamic structural reorganisation in supported Pd nanoparticles during redox cycling // *Nat. Mater.* – 2007. – No. 6. – P. 528-532.
6. Беленов С.В., Гутерман В.Е. Сравнительное исследование каталитической активности Pt/C и PtNi/C материалов в реакции электровосстановления кислорода // *Инженерный вестник Дона.* – 2013. – № 4.
7. Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Springer-Verlag London Limited). – 2008.
8. Markovic N., Gasteiger H., Ross P.N.J. Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts // *Electrochem. Soc.* – 1997. – Vol. 144. – P. 1591-1597.
9. Гутерман В.Е., Пустовая Л.Е., Гутерман А.В., Высочина Л.Л. *Электрохимия.* – 2007. – № 43. – P. 1147-1152.
10. Lee H., et al. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45. – P. 7824-7828.
11. Chandravathanam S., Kavitha B., Viswanathan B., Thangam Y.Y. Study of sulphonic acid functionalization of Vulcan XC-72 carbon black support of Pt/Vulcan XC-72 catalysts for methanol electrooxidation // *Indian Journal of Chemistry.* – 2012. – Vol. 51A. – P. 704-707.
12. Antolini E., Salgado J.R.C., Gonzalez E.R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells // *J. Electroanalytical Chemistry.* – 2005. – Vol. 580. – P. 145-154.
13. Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Leontyev N.G., Hennes L., Rakhmatullin A., Smirnova N.V., Dmitriev V. Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: x-ray diffraction analysis and theoretical considerations // *RSC Adv.* – 2014. – No. 4. – P. 35959-39965.
14. Nikitenko S., Beale A., van der Eerden A., Jacques S., Leynaud O., O'Brien M., Detollenaere D., Kaptein R., Weckhuysen B., Bras W. Implementation of a combined SAXS/WAXS/QuEXAFS setup for time-resolved in situ experiments // *Journal of Synchrotron Radiation.* – 2008. – No. 15. – P. 632-640.
15. Russell A.E., Rose A. X-ray Absorption Spectroscopy of Low Temperature Fuel Cell Catalysts // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 104. – P. 4613-4635.



16. Ankudinov A, Bouldin C, Rehr J, Sims J, Hung H. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms // *Phys. Rev.* – 2002. – Vol. B 65. – P. 104107-104118.
17. <http://cars9.uchicago.edu/~newville/adb/search.html>.
18. Ravel B, Newville M. *Athena, Artemis, Hephaestus*: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using *IFEFFIT* // *J. Synchrotron Radiat.* – 2005. – No. 12. – P. 537-541.
19. Newville M. *IFEFFIT*: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // *Journal of Synchrotron Radiation.* – 2001. – No. 8. – P. 324-332.
20. Shishido T., Asakura H., Amano F., Sone T., Yamazoe S., Kato K. In situ time-resolved energy dispersive XAFS study on reduction behavior of Pt supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Catal Lett.* – 2009. – Vol. 131. – P. 413-418.
21. Garcia A., Paganin V., Ticianelli E. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC // *Electrochim. Acta.* – 2008. – Vol. 53. – P. 4309-4315.
22. Choi S.M., Yoon J.S., Kim H.J., Nam S.H., Seo M.H., Kim W.B. Electrochemical benzene hydrogenation using PtRhM/C (M = W, Pd, or Mo) electrocatalysts over a polymer electrolyte fuel cell system // *Applied Catalysis A: General.* – 2009. – Vol. 359. – P. 136-143.
23. Koningsberger D.C., Mojet B.L., van Dorssen G.E., Ramaker D.E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis // *Top. Catal.* – 2000. – No. 10. – P. 143-155.
24. Прядченко В.В., Срабионян В.В., Гагустов А.Д., Авакян Л.А., Михейкина Е.Б., Зубавичус Я.В., Гутерман В.Е., Бугаев Л.А. Определение атомной структуры биметаллических наночастиц состава Pt-Ag в металлуглеродных катализаторах по данным спектроскопии рентгеновского поглощения // *Инженерный вестник Дона.* – 2014. – № 2. – URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2369/](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2369/).

#### REFERENCES

1. Yoshitake H., Yamazaki O., Ota K. J. *In Situ X-Ray Absorption Fine Structure Study on Structure Transformation and Electronic State of Various Pt Particles on Carbon Electrode*, *Electrochem. Soc.*, 1994, pp. 2516.
2. Kinoshita K. *Electrochemical Oxygen Technology*. Wiley: New York. 1992.
3. Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Springer-Verlag London Limited 2008).
4. Van Bokhoven J, Paun C and Singh J. Structure of Platinum Catalysts under CO, Hydrogen, and Oxygen; Anomalous Behavior of Pt on Ceria after Cyanide Leaching, *Phys. Chem.*, 2014, pp. 13432–13443.
5. Newton M., Belver-Coldeira C., Martinez-Arias A., Fernandez-Garcia M. Nanoparticle behaviour in changing environments: dynamic structural reorganisation in supported Pd nanoparticles during redox cycling, *Nat. Mater.*, 2007, No. 6, pp. 528-532.
6. Belenov S.V., Guterman V.E. Sravnitel'noe issledovanie kataliticheskoy aktivnosti Pt/C i PtkhNi/C materialov v reaktsii elektrovosstanovleniya kisloroda [A comparative study of the catalytic activity in Pt/C and PtNi/C and of materials in the reaction of oxygen electroreduction], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering journal of Don], 2013, No. 4.
7. Zhang J. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Springer-Verlag London Limited). 2008.
8. Markovic N., Gasteiger H., Ross P.N.J. Kinetics of Oxygen Reduction on Pt(hkl) Electrodes: Implications for the Crystallite Size Effect with Supported Pt Electrocatalysts, *Electrochem. Soc.*, 1997, Vol. 144, pp. 1591-1597.
9. Guterman V.E., Pustovaya L.E., Guterman A.V., Vysochina L.L. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2007, No. 43, pp. 1147-1152.
10. Lee H., et al. Morphological Control of Catalytically Active Platinum Nanocrystals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, Vol. 45, pp. 7824-7828.
11. Chandravathanam S., Kavitha B., Viswanathan B., Thangam Y.Y. Study of sulphonic acid functionalization of Vulcan XC-72 carbon black support of Pt/Vulcan XC-72 catalysts for methanol electrooxidation, *Indian Journal of Chemistry*, 2012, Vol. 51A, pp. 704-707.
12. Antolini E., Salgado J.R.C., Gonzalez E.R. Carbon supported Pt75M25 (M = Co, Ni) alloys as anode and cathode electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *J. Electroanalytical Chemistry*, 2005, Vol. 580, pp. 145-154.

13. Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Leontyev N.G., Hennem L., Rakhmatullin A., Smirnova N.V., Dmitriev V. Size dependence of the lattice parameters of carbon supported platinum nanoparticles: x-ray diffraction analysis and theoretical considerations, *RSC Adv.*, 2014, No. 4, pp. 35959-39965.
14. Nikitenko S., Beale A., van der Eerden A., Jacques S., Leynaud O., O'Brien M., Detollenaere D., Kaptein R., Weckhuysen B., Bras W. Implementation of a combined SAXS/WAXS/QuEXAFS set-up for time-resolved in situ experiments, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2008, No. 15, pp. 632-640.
15. Russell A.E., Rose A. X-ray Absorption Spectroscopy of Low Temperature Fuel Cell Catalysts, *Chem. Rev.*, 2004, Vol. 104, pp. 4613-4635.
16. Ankudinov A, Bouldin C, Rehr J, Sims J, Hung H. Parallel calculation of electron multiple scattering using Lanczos algorithms, *Phys. Rev.*, 2002, Vol. B 65, pp. 104107-104118.
17. Available at: <http://cars9.uchicago.edu/~newville/adb/search.html>.
18. Ravel B, Newville M. Athena, Artemis, Hephaestus. Data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *J. Synchrotron Radiat.*, 2005, No. 12, pp. 537-541.
19. Newville M. IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting, *Journal of Synchrotron Radiation*, 2001, No. 8, pp. 324-332.
20. Shishido T., Asakura H., Amano F., Sone T., Yamazoe S., Kato K. In situ time-resolved energy dispersive XAFS study on reduction behavior of Pt supported on TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Catal Lett.*, 2009, Vol. 131, pp. 413-418.
21. Garcia A., Paganin V., Ticianelli E. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC, *Electrochim. Acta.*, 2008, Vol. 53, pp. 4309-4315.
22. Choi S.M., Yoon J.S., Kim H.J., Nam S.H., Seo M.H., Kim W.B. Electrochemical benzene hydrogenation using PtRhM/C (M =W, Pd, or Mo) electrocatalysts over a polymer electrolyte fuel cell system, *Applied Catalysis A: General*, 2009, Vol. 359, pp. 136-143.
23. Koningsberger D.C., Mojet B.L., van Dorssen G.E., Ramaker D.E. XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis, *Top. Catal.*, 2000, No. 10, pp. 143-155.
24. Pryadchenko V.V., Srabionyan V.V., Galustov A.D., Avakyan L.A., Mikheykina E.B., Zubavichus Ya.V., Guterman V.E., Bugaev L.A. Opredelenie atomnoy struktury bimetallicheskih na-nochastits sostava Pt-Ag v metalluglerodnykh katalizatorakh po dannym spektroskopii rentgenovskogo pogloshcheniya [The determination of the atomic structure of bimetallic nanoparticles of PT with a composition of AG in metal-carbon catalysts according to x-ray absorption spectroscopy], *Inzhenernyy vestnik Dona* [Engineering journal of Don], 2014, No. 2. Available at: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2369/>.

Статью рекомендовала к опубликованию д.х.н., профессор Н.В. Смирнова.

**Невзорова Ника Михайловна** – Южный федеральный университет; e-mail: nevzorova.nika@gmail.com; 344103, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 68, кв. 83; тел.: 89287665910; аспирант.

**Леонтьев Игорь Николаевич** – e-mail: i.leontiev@rambler.ru; 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 5; тел.: 88632184000, доб. 11442 или 11416; доцент.

**Яловега Галина Эдуардовна** – e-mail: yalovega1968@mail.ru; тел.: 89287716657; профессор.

**Невзорова Ника Михайловна** – Southern Federal University; e-mail: nevzorova.nika@gmail.com; 68, Zorge street, ap. 83, Rostov-on-Don, 344103, Russia; phone: +79287665910; postgraduate student.

**Leontyev Igor' Nikolaevich** – e-mail: i.leontiev@rambler.ru; 5, Zorge street, Rostov-on-Don, 344090, Russia; phone: +78632184000, add. 11442 and 11416; associate professor.

**Yalovega Galina Eduardovna** – e-mail: yalovega1968@mail.ru; phone: +79287716657; professor.