

УДК 544.653.3

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCo/C-КАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. А. К. Невельская^{а, б, *}, С. В. Беленов^{а, **}, Н. В. Топорков^а, А. Ю. Никулин^{а, б}

^а Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

^б Федеральный исследовательский центр, Южный научный центр Российской академии наук (ЮНЦ РАН),
Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: alina_nevelskaya@mail.ru

**e-mail: serg1986chem@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2022 г.

После доработки 27.03.2023 г.

Принята к публикации 10.04.2023 г.

PtCo/C-электрокатализатор, полученный методом одновременного восстановления прекурсоров металлов с использованием боргидрида натрия, был обработан при температуре 350°C в атмосфере аргона в течение 1 ч. Результаты рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии указывают на увеличение среднего размера кристаллитов и образование агломератов наночастиц после термической обработки. Сдвиг максимумов отражений Pt после обработки говорит о возможной сегрегации металлических компонентов в ходе нагревания образца. Показано увеличение активности катализатора после термической обработки — как массовой (в расчете на массу платины), так и удельной (в расчете на площадь поверхности платины). Остаточная активность образца после термообработки, по результатам стресс-теста, в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В показала более высокое значение, чем материала в состоянии “как получено”.

Ключевые слова: электрокатализатор, биметаллические наночастицы, термическая обработка, реакция электровосстановления кислорода, стабильность

DOI: 10.31857/S0424857023120083, **EDN:** QBNHCS

ВВЕДЕНИЕ

Важной частью топливного элемента являются катализаторы на основе платины [1–4]. Большое распространение получают различные биметаллические катализаторы, содержащие помимо Pt такие металлы, как Cu, Co, Ni, Cr, Fe и т.д. [5–7]. Такие катализаторы характеризуются более низкой стоимостью, при этом обладая большей активностью и стабильностью по сравнению с монометаллическими катализаторами.

Среди всех используемых *d*-металлов в подобных системах важное место занимает Co. Как правило, PtCo/C-катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью [8–15]. Так, например, в работе [15] изученные PtCo/C-катализаторы проявляют большую как начальную, так и остаточную активность после теста на стабильность по сравнению с коммерческим Pt/C-катализатором. Также Pt₃Co/C-катализатор уже используется в автомобиле Toyota Mirai [16]. Более высокая активность PtCo/C-катализаторов по сравнению с моноплатиновыми объясняется рядом причин. Так, например, авторы [17, 18] считают, что повышение каталитической актив-

ности сплавов платины в реакции электровосстановления кислорода (**РВК**) является результатом уменьшения межатомных расстояний Pt–Pt за счет сплавления металлических компонентов, что облегчает процесс разрыва связи O–O. Также авторы [18–20] полагают, что при добавлении Ni, Co или Fe до 30–50 ат. % увеличивается количество вакантных *5d*-орбиталей поверхности Pt, что способствует адсорбции O₂ и ослаблению связи O–O. В то же время биметаллические катализаторы имеют ряд недостатков. Так, растворение благородного компонента со временем приводит к “загрязнению” протонопроводящей мембраны и, как следствие, снижению токовых характеристик топливного элемента (**ТЭ**). Также существуют определенные сложности в получении катализаторов с оптимальным составом и структурой биметаллических наночастиц. Для решения этих проблем в ряде случаев перед использованием в ТЭ применяют термическую обработку катализаторов. Термообработка способна оказывать положительное влияние на свойства различных типов катализаторов, содержащих как платиновые, так и би- и триметаллические наночастицы на основе

платины. В литературе описывают большое количество исследований, направленных на оптимизацию процесса термообработки [21–28]. Существует целый ряд параметров, которые можно варьировать в процессе термообработки, таких как состав атмосферы, температура и длительность обработки. Как правило, термообработку проводят в инертной (N_2 , Ar) или восстановительной (H_2) атмосфере в диапазоне температур 80–900°C в течение 1–4 ч, а также в ряде работ 7 и более часов [10, 24, 29–31].

Термическая обработка может приводить к эффекту упорядочения атомов металлов, что способствует повышению функциональных характеристик материалов [10, 32–37]. С другой стороны, процесс термической обработки может приводить к росту размера наночастиц (НЧ) катализатора и, как следствие, снижению массовой активности катализатора. Отметим, что процесс укрупнения наночастиц не всегда снижает характеристики материалов, так термообработка достаточно маленьких НЧ (1 нм и меньше) может способствовать увеличению их активности и стабильности вследствие достижения оптимального размера НЧ. Эти факторы определяют наличие оптимальной температуры обработки в зависимости от состава и структуры биметаллических наночастиц. Также образование упорядоченного твердого раствора в ряде случаев способствует увеличению активности в РВК и стабильности катализаторов [13, 38–40]. Также это способствует уменьшению количества растворяющегося неблагородного компонента в ходе работы ТЭ.

Биметаллические катализаторы обладают достаточно высокими функциональными характеристиками, вместе с этим получение и распространение таких катализаторов коммерчески выгодно. Именно поэтому важно изучить влияние различных типов предобработки на функциональные характеристики таких систем. Таким образом, целью работы было исследовать влияние термообработки на активность и стабильность PtCo/C- катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез PtCo/C-материала проводили методом совместного восстановления прекурсоров платины и кобальта [37, 41]. К водно-этиленгликолевой суспензии углеродного носителя Vulcan XC72 при комнатной температуре добавляли количество прекурсоров металлов, рассчитанное таким образом, чтобы при их полном восстановлении атомное соотношение Pt : Co составило 1 : 1, а массовая доля Pt в материале – 30 мас. %.

Соотношение металлов Pt : Co в PtCo/C-образце определяли методом рентгеновского флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре с

полным внешним отражением рентгеновского излучения RFS-001 (Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону). Время выдержки образца – 300 с. Регистрация и обработка спектров рентгеновской флуоресценции проводились в программе UniveRS (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону). Массовую долю металлов в образце определяли по массе несгоревшего остатка, предположительно состоящего из Pt и Co_3O_4 , оставшегося после прокаливания образцов при 800°C. Полученный PtCo/C-материал маркировался как PtCo_{1,2}.

Температурную обработку образцов проводили с использованием печи ПТК-1.2-40 (НПП “Теплоприбор”) в атмосфере аргона при 350°C в соответствии со следующей схемой: быстрое нагревание до заданной температуры (около 15 мин), выдержка установленной температуры в течение 1 ч, медленное самопроизвольное охлаждение до комнатной температуры в течение 4–5 ч после выключения нагрева. Термообработанный материал маркировался добавлением к его названию индекса соответствующей температуры (PtCo_{1,2}_350).

Рентгеновские дифрактограммы порошковых PtCo/C-материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α), интервал углов 2θ от 15° до 95° с шагом 0.04° и скоростью регистрации 2° в минуту. Средний размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [42]: $D = K\lambda / (FWHM \cos\theta)$, где $K = 0.98$ – постоянная Шеррера, λ – длина волны монохроматического излучения в Å, FWHM – полная ширина пика на половине высоты (в радианах), D – средний размер кристаллитов, нм, θ – угол отражения в радианах.

Исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) проводили с помощью микроскопа FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP с ЭДС-приставкой EDAX, работающей при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы порошка предварительно диспергировали в дистиллированной воде в ультразвуковой ванне в течение 10 мин, отстаивали в течение 2–3 мин, и затем микродозатором частицы порошка высаживались на медной сетке с нанесенной углеродной пленкой. Сетка после высаживания частиц помещалась в держатель, который устанавливался в колонну просвечивающего электронного микроскопа. Было обработано не менее 400 наночастиц каждого катализатора.

Электрохимическое поведение электрокатализаторов изучали в трехэлектродной ячейке на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). Катализатор наносили на электрод, используя каталитические чернила, для приготовления которых к 0.004 г исследуемого материала добавляли 100 мкл деионизированной воды, 100 мкл 1%-ного водного

раствора Nafion и 1800 мкл изопропилового спирта. Суспензию диспергировали ультразвуком в течение 30 мин. На предварительно отполированный и очищенный торец стеклографитового дискового электрода наносили аликвоту объемом 4 мкл при постоянном перемешивании с использованием магнитной мешалки. После высыхания каталитического слоя наносили следующую аликвоту объемом 4 мкл. Капли суспензии сушили при комнатной температуре в течение 10 мин при вращении электрода со скоростью 700 об./мин.

Важным этапом электрохимических измерений является стандартизация поверхности катализатора. Для этого в насыщенном аргоне (не менее 30 мин) 0.1 М растворе HClO_4 методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) проводили 100 циклов развертки потенциала в диапазоне значений от 0.04 до 1.0 В со скоростью развертки 200 мВ/с. В процессе предобработки происходит стандартизация поверхности катализатора, а также ее очищение от возможных органических примесей. Далее в аналогичных условиях при скорости развертки потенциала 20 мВ/с регистрировали две ЦВА, с помощью которых определяли величину площади электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Величину ЭХАП рассчитывали по среднему значению количества электричества, пошедшего на электрохимическую адсорбцию и десорбцию атомарного водорода с учетом вклада тока заряжения двойного электрического слоя, как это описано в [43]. Значения потенциалов в работе приведены относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ).

Активность катализаторов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) определяли, регистрируя вольтамперограммы в насыщенном кислородом (не менее 1 ч) 0.1 М растворе HClO_4 , на вращающемся дисковом электроде при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. Вольтамперограммы регистрировали при скоростях вращения дискового электрода: 400, 900, 1600 и 2500 об./мин. Расчет кинетического тока при потенциале 0.90 В (ОВЭ) проводили по уравнению Коутецкого—Левича (1):

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d}, \quad (1)$$

где j — экспериментально измеренный ток, j_d — диффузионный ток, j_k — кинетический ток.

Были рассчитаны значения массовой активности (А/г(Pt)) или удельной (А/м^2 (Pt)) активности катализатора в РВК (нормированную на массу Pt и ЭХАП катализатора соответственно). Также была проведена корректировка потенциодинамических кривых вычитанием из вольтамперограммы аналогичной кривой, полученной на том

же электроде в атмосфере Ar : $\text{I}(\text{O}_2) - \text{I}(\text{Ar})$, как указано в [44].

Все кривые представлены с учетом вклада омического падения напряжения согласно формуле: $E = E_{\text{изм}} - IR$, где $E_{\text{изм}}$ — заданное значение потенциала, IR — омическое падение потенциала, равное произведению силы тока на сопротивление слоя раствора между электродом сравнения и исследуемым электродом.

Стабильность катализаторов оценивали методом стресс-тестирования, основанном на наложении 2000 вольтамперометрических циклов изменения потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. Измерения проводили в насыщенном аргоне 0.1 М растворе HClO_4 при 25°C. После стресс-тестирования проводили очистку поверхности электрода методом многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.04–1.0 В по методике, описанной выше. Затем регистрировали две ЦВА при скорости развертки потенциала 20 мВ/с для расчета ЭХАП по методике, описанной выше. Остаточную активность после стресс-тестирования определяли при потенциале 0.85 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА, состав НЧ катализатора определяется как $\text{PtCo}_{1.2}$. Массовая доля Pt в образце, определяемая методом гравиметрии, составляет 25.6 мас. %. По результатам РФА (рис. 1), полученный PtCo/C -материал содержит фазу углерода и фазу платины ($Fm3m$), при этом максимумы отражений платины сдвинуты в область больших углов 2θ , что может свидетельствовать об образовании твердого раствора PtCo . Отражения металлической фазы сильно уширены, по полной ширине отражений на половине высоты с использованием формулы Шеррера был рассчитан средний размер кристаллитов, который составил 1.9 нм. Для образца после термообработки максимумы отражений металлической фазы смещаются в сторону меньших углов 2θ (рис. 1, пунктирная линия), что говорит о возможной сегрегации металлических компонентов [26, 45]: содержание кобальта в твердом растворе снижается (табл. 1). Так, состав твердого раствора, рассчитанный по закону Vegard, для материалов до и после термообработки $\text{PtCo}_{0.24}$ и $\text{PtCo}_{0.12}$ соответственно.

Показано, что после термообработки при 350°C полученного PtCo/C -материала по данным РФА происходит укрупнение кристаллитов с 1.9 ± 0.1 до 3.4 ± 0.1 нм.

Полученные образцы были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), по результатам которой был рассчитан средний размер металлических наночастиц. Со-

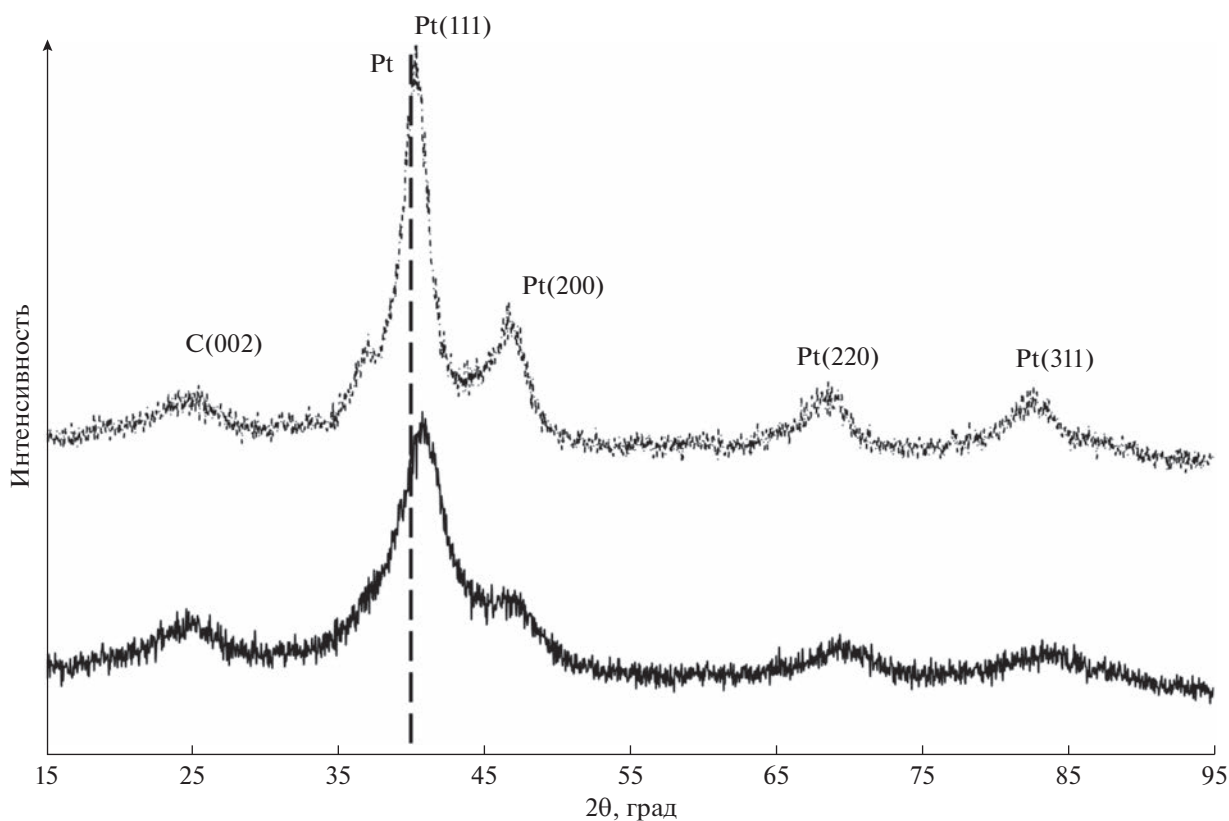


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образца $\text{PtCo}_{1,2}$ до (сплошная линия) и после термообработки при 350°C (пунктирная линия).

гласно данным ПЭМ, после термообработки происходит незначительный рост среднего размера наночастиц (с 2.5 ± 0.1 до 2.7 ± 0.1 нм) (рис. 2а, 2б). Различие среднего размера наночастиц, рассчитанного по результатам ПЭМ, и среднего размера кристаллитов, рассчитанного по РФА, обусловлено наличием агломератов, размеры которых не были учтены в расчетах из-за сложности интерпретирования [37].

Показано, что наночастицы материала в состоянии “как получено” имеют форму, приближенную к шарообразной (рис. 2а), в то время как наночастицы материала после термообработки частично принимают более вытянутую форму (рис. 2б), возможно вследствие слияния находящихся рядом друг с другом частиц. По результа-

там обработки не менее 400 частиц для PtCo/C -материала до и после термической обработки были получены гистограммы размерного распределения наночастиц (рис. 2д). Сравнение гистограмм показывает, что после термообработки меняется характер размерного распределения — увеличивается доля более крупных частиц и уменьшается доля маленьких.

Важным этапом электрохимических исследований является стандартизация поверхности катализатора, включающая в себя фиксированное количество циклических вольтамперограмм в диапазоне потенциалов $0.04\text{--}1.0$ В. ЦВА материала до и после термообработки имеют типичную для платиносодержащих катализаторов форму с водородной, двойнослойной и кислородной об-

Таблица 1. Некоторые характеристики PtCo/C -катализатора до и после термической обработки

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	Состав		ЭХАП, $\text{м}^2/\text{г}(\text{Pt})$	I_k , $\text{А}/\text{г}(\text{Pt})$	I_k , $\text{А}/\text{м}^2(\text{Pt})$	$E_{1/2}$, В
		РФЛА	РФА				
$\text{PtCo}_{1,2}$	25.6	$\text{PtCo}_{1,2}$	$\text{PtCo}_{0,24}$	37	217	5.9	0.90
$\text{PtCo}_{1,2-350}$			$\text{PtCo}_{0,12}$	34	278	8.2	0.91
HiSPEC 3000	20	Pt		74	224	3.0	0.91

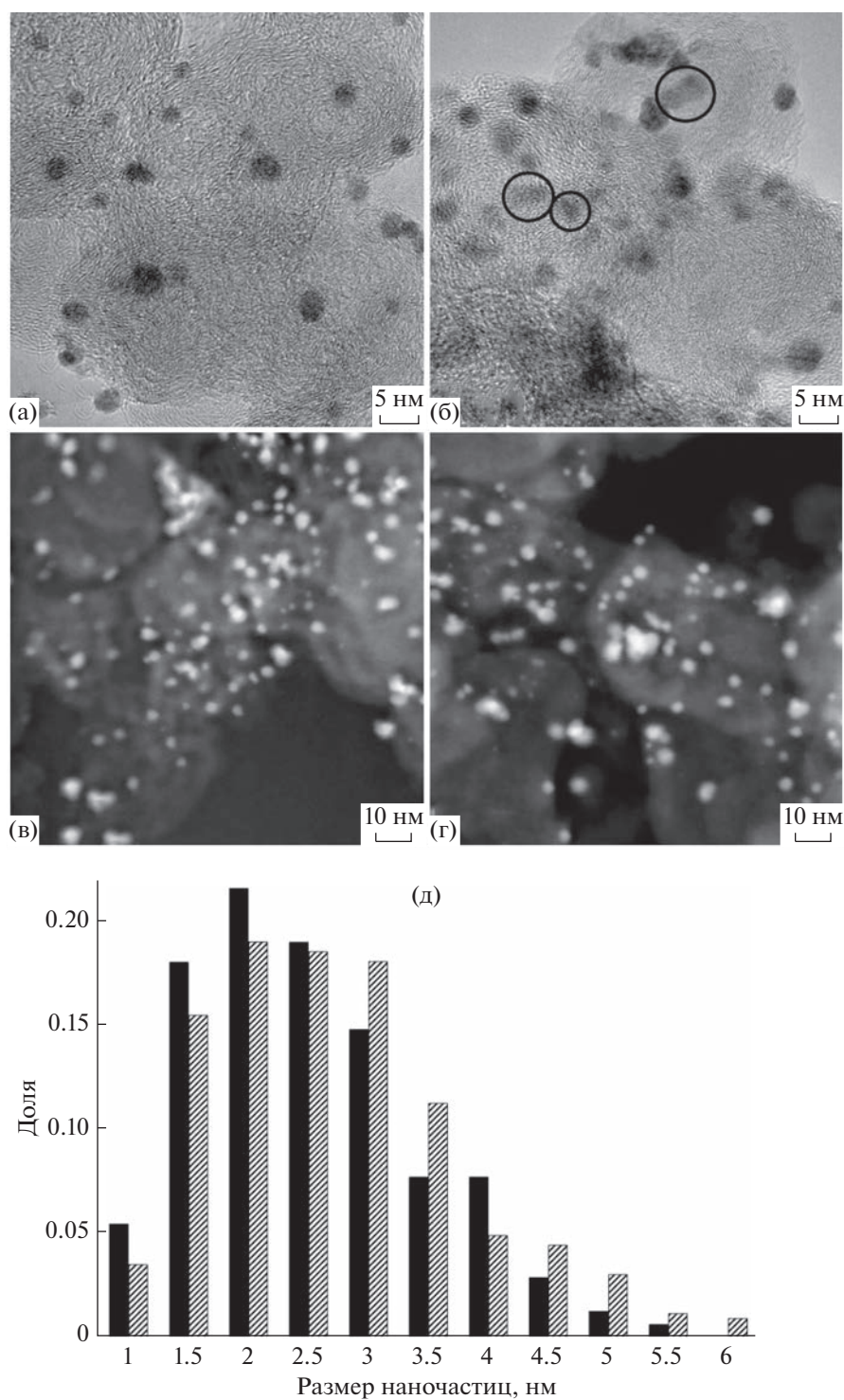


Рис. 2. Изображения ПЭМ (а, б), ПРЭМ (в, г) и гистограммы (д) распределения наночастиц по размерам, полученные на основе обработки изображений ПЭМ PtCo/C-катализатора до (черная заливка) и после термообработки (заштрихованная заливка).

ластями (рис. 3). Стандартизация поверхности PtCo/C-катализаторов сопровождается снижением токов, что может быть связано с деградацией поверхности, аналогичные особенности также были отмечены в статьях [37, 46]. Отметим, что на

ЦВА не наблюдается пиков растворения кобальта в полученных PtCo/C-материалах. Величины площади электрохимически активной поверхности, рассчитанные по водородной области ЦВА (рис. 4а), для материала до и после термообработ-

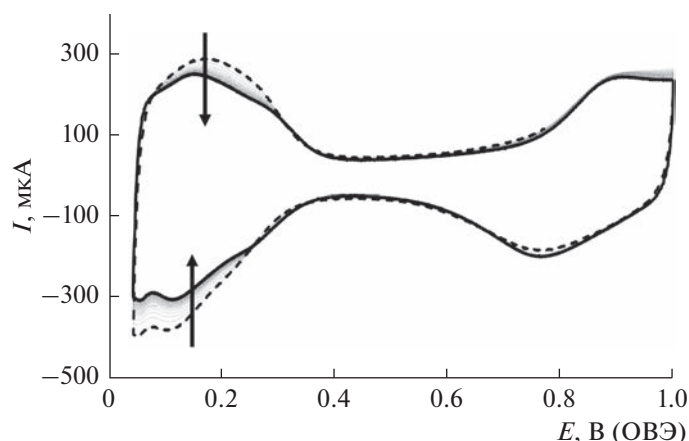


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (пунктирная линия – 1-й цикл, сплошная – 100-й цикл) катализатора PtCo/C до термической обработки.

ки составляют 37 и 34 м²/г(Pt) соответственно (табл. 1), что говорит о незначительном снижении величины ЭХАП после термообработки. Это объясняется небольшим увеличением размеров наночастиц после термической обработки, по данным ПЭМ.

Далее была изучена активность материалов в реакции электровосстановления кислорода (РВК) методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциалов при различных скоростях вращения ВДЭ. Для PtCo/C-материала до и после термообработки величина масс-активности составила 217 и 278 А/г(Pt) соответственно (рис. 4б). Также после термической обработки увеличивается и удельная активность PtCo/C-материала, рассчитанная на площадь поверхности катализатора с 5.9 до 8.2 А/м²(Pt). Таким образом, термическая обработка при 350°C приводит к незначительному росту размеров наночастиц по

ПЭМ и незначительному снижению величины ЭХАП для PtCo/C-материала, а каталитическая активность как в расчете на массу платины, так и в расчете на удельную площадь поверхности катализатора растет и превышает значения для коммерческого Pt/C-материала.

Оценку стабильности полученных катализаторов проводили методом стресс-тестирования – многократное циклирование в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В. В конце эксперимента фиксировали вольтамперограммы с линейной разверткой потенциалов для определения активности катализаторов после стресс-тестирования (рис. 5). Согласно полученным данным, величина ЭХАП катализаторов PtCo_{1,2} и PtCo_{1,2}_350 снижается в меньшей степени (на 27 и 20% соответственно), чем величина ЭХАП коммерческого катализатора HiSPEC 3000 (на 58%) после 2000 циклов вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В

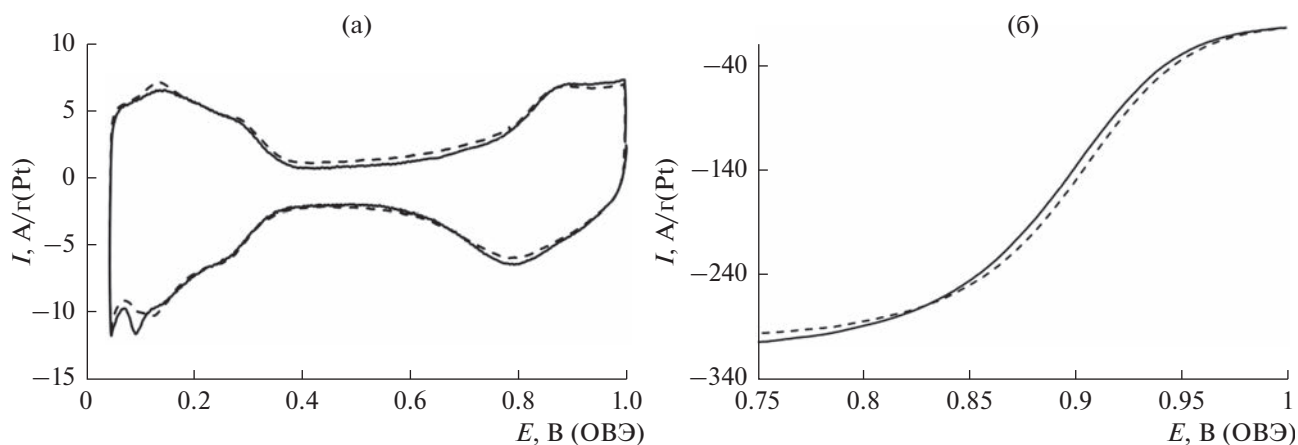


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы (а) (атмосфера Ar) и потенциодинамические кривые (б) (атмосфера O₂) катализатора PtCo_{1,2} до (сплошная линия) и после термообработки (пунктирная линия) соответственно. Электролит – 0.1 М HClO₄.

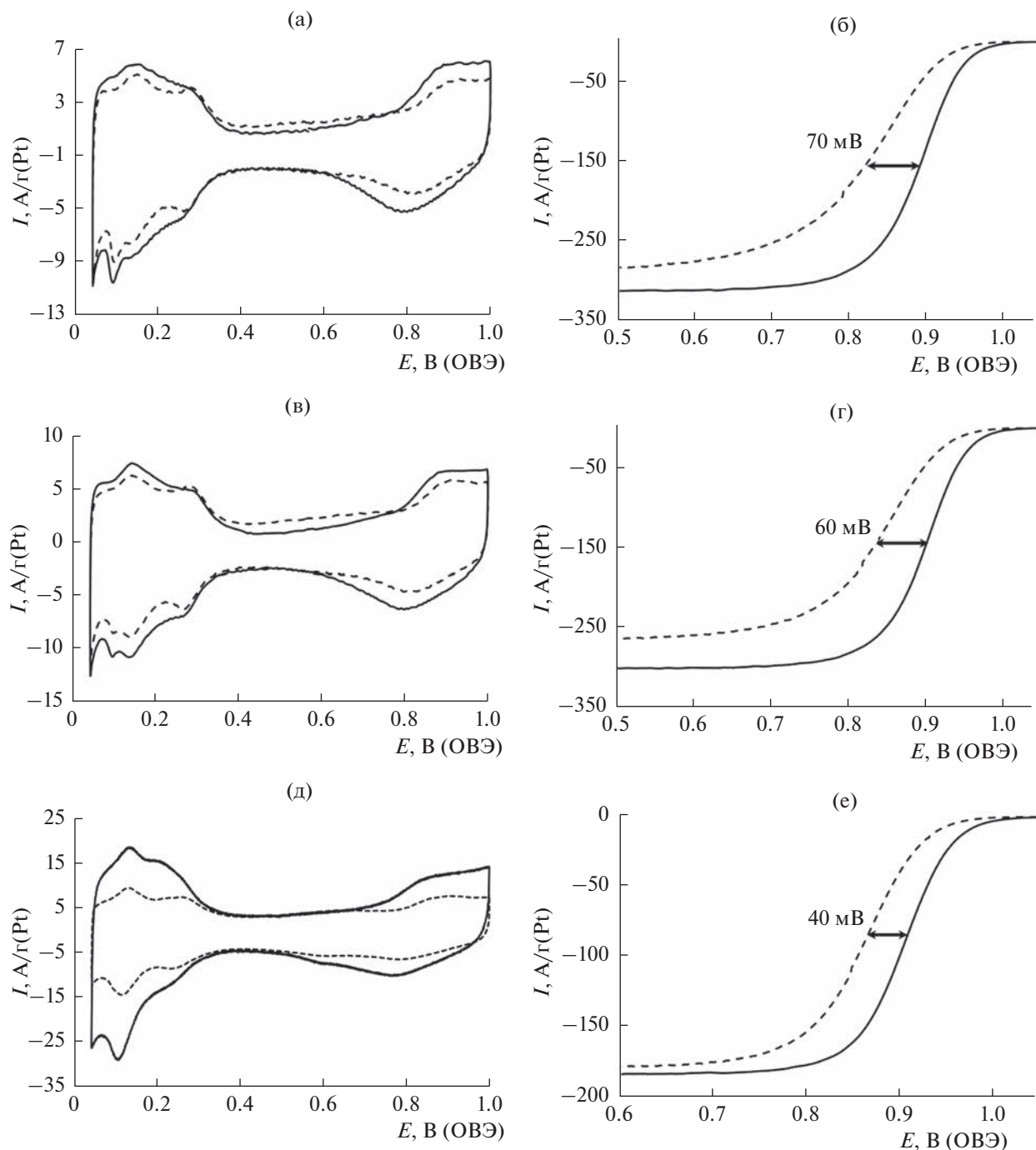


Рис. 5. Вольт-амперные кривые с циклической (Ag) и линейной (O₂) разверткой потенциалов для катализаторов PtCo_{1.2} (а, б), PtCo_{1.2}-350 (в, г) и HiSPEC 3000 (д, е) до (сплошная линия) и после (пунктирная линия) 2000 циклов стресс-теста в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В.

(табл. 2). Отметим, что активность исследованных материалов после стресс-теста значительно уменьшается, потенциалы полуволны ($E_{1/2}$) для PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}-350 и Pt/C катализатора уменьшается на 70, 60 и 40 мВ соответственно (рис. 5б, 5г, 5е). Поэтому, в отличие от начальной активности в РВК, активность материалов после

стресс-теста определяли при потенциале 0.85 В. Установлено, что каталитическая активность в РВК после стресс-теста материала после термообработки PtCo_{1.2}-350 превышает активность PtCo_{1.2}-материала в состоянии “как получено” (табл. 2). Поскольку активность катализаторов PtCo_{1.2} и PtCo_{1.2}-350 после стресс-теста составля-

Таблица 2. Характеристики PtCo/C- и Pt/C-материалов до и после стресс-тестирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В, 2000 циклов

Образец	$\omega(\text{Pt})$, %	ЭХАП, м ² /г(Pt)		I_k (0.85 В), А/г(Pt)		I_k (0.85 В), А/м ² (Pt)	
		100 ЦВА	2000 ЦВА	100 ЦВА	2000 ЦВА	100 ЦВА	2000 ЦВА
PtCo _{1.2}	25.6	37	27	903	158	24.4	5.8
PtCo _{1.2} _350		34	27	1190	205	35.0	7.7
HiSPEC 3000	20	74	31	1149	249	15.5	8.0

ет 17% от начальной, а для коммерческого катализатора HiSPEC 3000 – 22% от начальной, удельная активность PtCo_{1.2}_350 и Pt/C сопоставима, несмотря на большую начальную активность PtCo_{1.2}_350-материала. Таким образом, термическая обработка при 350°C для PtCo/C- материала приводит к увеличению величины его остаточной активности после стресс-тестирования, однако несмотря на большую начальную активность, материал PtCo_{1.2}_350 после стресс-теста демонстрирует сопоставимую с коммерческим аналогом активность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования было изучено влияние термической обработки полученного PtCo/C-электрокатализатора на его структуру и электрохимические характеристики. Материал PtCo/C после термообработки при 350°C, несмотря на увеличение среднего размера наночастиц и незначительное уменьшение величины ЭХАП от 37 до 34 м²/г (Pt), показал наилучшую активность (как массовую, так и удельную на ЭХАП) в сравнении с материалом в состоянии “как получено”, а также с коммерческим катализатором HiSPEC 3000 (20 мас. % Pt). При оценке значений ЭХАП до и после проведения многократного циклирования в диапазоне потенциалов 0.6–1.4 В выявлено, что образец после термической обработки обладает большей стабильностью. При этом остаточная активность образца PtCo_{1.2}_350 после стресс-тестирования превышает остаточную активность образца в состоянии “как получено” в 1.3 раза. Это позволяет сделать вывод о положительном влиянии термической обработки при 350°C на функциональные свойства PtCo/C-катализаторов и показывает перспективность дальнейших исследований влияния термической обработки в инертной атмосфере на структуру и функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90225).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, X., Li, H., Yang J., Lei, Y., Wang, C., Wang, J., Tang, Y., and Mao, Z., Recent advances in Pt-based electrocatalysts for PEMFCs, *RSC Advances*, 2021, vol. 11, no. 22, p. 13316.
2. Mølmen, L., Eiler, K., Fast, L., Leisner, P., and Pelli- cer, E., Recent advances in catalyst materials for proton exchange membrane fuel cells, *APL Materials*, 2021, vol. 9, no. 4, p. 040702.
3. Wang, X.X., Swihart, M.T., and Wu, G., Achievements, challenges and perspectives on cathode catalysts in proton exchange membrane fuel cells for transportation, *Nature Catal.*, 2019, vol. 2, no. 7, p. 578.
4. Xiao, F., Wang, Y., Wu, Z., Chen, G., Yang, F., Zhu, S., Siddharth, K., Kong, Z., Lu, A., Li, J., et al, Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells, *Advanced Mater.*, 2021, vol. 33, no. 50, p. 2006292.
5. Yan, W., Zhang, D., Zhang, Q., Sun, Y., Zhang, S., Du, F., and Jin, X., Synthesis of PtCu-based nanocatalysts: Fundamentals and emerging challenges in energy conversion, *J. Energy Chem.*, 2022, vol. 64, p. 583.
6. Wu, D., Shen, X., Pan, Y., Yao, L., and Peng, Z., Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives, *ChemNano- Mat*, 2020, vol. 6, no. 1, p. 32.
7. Jiang, R., Tung, S. on, Tang, Z., Li, L., Ding, L., Xi, X., Liu, Y., Zhang, L., and Zhang, J., A review of core-shell nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction reaction, *Energy Storage Mater.*, 2018, vol. 12, p. 260.
8. Liu, Z., Yu, C., Rusakova, I.A., Huang, D., and Strasser, P., Synthesis of Pt₃Co Alloy Nanocatalyst via Reverse Micelle for Oxygen Reduction Reaction in PEMFCs, *Topics in Catalysis*, 2008, vol. 49, no. 3–4, p. 241.
9. Lin, R., Cao, C., Zhao, T., Huang, Z., Li, B., Wieckowski, A., and Ma, J., Synthesis and application of core-shell Co@Pt/C electrocatalysts for proton ex-

- change membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, p. 190.
10. Yang, W., Zou, L., Huang, Q., Zou, Z., Hu, Y., and Yang, H., Lattice Contracted Ordered Intermetallic Core-Shell PtCo@Pt Nanoparticles: Synthesis, Structure and Origin for Enhanced Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 6, p. H331.
 11. Jung, W.S. and Popov, B.N., Effect of Pretreatment on Durability of fct-Structured Pt-Based Alloy Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction under Operating Conditions in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, vol. 5, no. 11, p. 9809.
 12. Mai, Y., Xie, X., Wang, Z., Yan, C., and Liu, G., Effect of heat treatment temperature on the Pt₃Co binary metal catalysts for oxygen reduced reaction and DFT calculations, *J. Fuel Chem. and Technol.*, 2022, vol. 50, no. 1, p. 114.
 13. Wen, Y.-H., Zhang, L.-H., Wang, J.-B., and Huang, R., Atomic-scale insights into thermal stability of Pt₃Co nanoparticles: A comparison between disordered alloy and ordered intermetallics, *J. Alloys and Compounds*, 2019, vol. 776, p. 629.
 14. Kim, J.W., Heo, J.H., Hwang, S.J., Yoo, S.J., Jang, J.H., Ha, J.S., Jang, S., Lim, T.-H., Nam, S.W., and Kim S.-K., Effects of stabilizers on the synthesis of Pt₃Cox/C electrocatalysts for oxygen reduction, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2011, vol. 36, no. 19, p. 12088.
 15. Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X.T., and Wang, H., A highly efficient PtCo/C electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 41, p. 34484.
 16. Konno, N., Mizuno, S., Nakaji, H., and Ishikawa, Y., Development of Compact and High-Performance Fuel Cell Stack, *SAE Intern. J. Alternative Powertrains*, 2015, vol. 4, no. 1.
 17. Jalan, V. and Taylor, E.J., Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid, *J. Chem. Soc.*, 1983, vol. 130, p. 2299.
 18. Toda, T., Igarashi, H., Uchida, H., and Watanabe, M., Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, no. 10, p. 3750.
 19. Wang, C. and Spendelow, J.S., Recent developments in Pt–Co catalysts for proton-exchange membrane fuel cells, *Current Opinion in Electrochem.*, 2021, vol. 28, p. 100715.
 20. Kitchin, J.R., Nørskov, J.K., Barteau, M.A., and Chen, J.G., Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, vol. 93, no. 15, p. 156801.
 21. Jung, W.S. and Lee, J., Induced changes of Pt/C in activity and durability through heat-treatment for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, no. 36, p. 22830.
 22. Su, Y., Feng, M., Zhang, C., Yan, Z., Liu, H., Tang, J., and Du, H., Platinum Nanowires: Structural and catalytic evolution upon annealing temperature, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 164, p. 182.
 23. Han, K., Moon, Y., Han, O., Hwang, K., Kim, I., and Kim, H., Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by ¹³C NMR, TEM, XRD and CV, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, no. 2, p. 317.
 24. Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H., and Zhang, J., A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources*, 2007, vol. 173, no. 2, p. 891.
 25. Прядченко, В.В., Беленов, С.В., Шемет, Д.Б., Волочаев, В.А., Срабионян, В.В., Авакян, Л.А., Табачкова, Н.Ю., Гутерман, В.Е., Бугаев, Л.А. Влияние термообработки на атомную структуру core-shell наночастиц PtCu в составе электрокатализаторов PtCu/C. *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59. № 8. С. 1642. [Pryadchenko, V.V., et al., The effect of thermal treatment on the atomic structure of core-shell PtCu nanoparticles in PtCu/C electrocatalysts, *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, no. 8, p. 1666.]
 26. Cai, X., Lin, R., Liu, X., and Zhao, Y., Effect of heat treatment on the surface structure of Pd@Pt–Ni core-shell catalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 884, p. 161059.
 27. Sahin, N.E., Napporn, T.W., Dubau, L., Kadirgan, F., Léger, J.-M., and Kokoh, K.B., Temperature-dependence of oxygen reduction activity on Pt/C and PtCr/C electrocatalysts synthesized from microwave-heated diethylene glycol method, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 203, p. 72.
 28. Xiao, F., Qin, X., Xu, M., Zhu, S., Zhang, L., Hong, Y., Choi, S.-I., Chang, Q., Xu, Y., Pan, X., and Shao, M., Impact of Heat Treatment on the Electrochemical Properties of Carbon-Supported Octahedral Pt–Ni Nanoparticles, *ACS Catalysis*, 2019, vol. 9, no. 12, p. 11189.
 29. Oezaslan, M. and Strasser, P., Activity of dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ nanoparticle electrocatalyst for oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cell, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, no.12, p. 5240.
 30. Беленов, С.В., Меньшиков, В.С., Невельская, А.К., Резван, Д.В. Влияние структуры ртсгаи-наночастиц на активность в реакции окисления метанола. *Рос. нанотехнологии*. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 49–57. [Belenov, S.V. et al., Influence of PtCuAu's Nanoparticle Structure on Its Activity in Methanol Oxidation Reaction, *Nanotechnol Russ.*, 2019, vol. 14, no. 11–12, p. 557.]
 31. Chaisubanan, N., Maniwan, W., and Hunsom, M., Effect of heat-treatment on the performance of PtM/C (M = Cr, Pd, Co) catalysts towards the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell, *Energy*, 2017, vol. 127, p. 454.
 32. Wang, Z., Yao, X., Kang, Y., Miao, L., Xia, D., and Gan, L., Structurally Ordered Low-Pt Intermetallic Electrocatalysts toward Durably High Oxygen Reduction Reaction Activity, *Advanced Functional Mater.*, 2019, vol. 29, no. 35, p. 1902987.
 33. Wang, D., Xin, H.L., Hovden, R., Wang, H., Yu, Y., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruña, H.D., Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability

- as oxygen reduction electrocatalysts, *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, no. 1, p. 81.
34. Jung, C., Lee, C., Bang, K., Lim, J., Lee, H., Ryu, H.J., Cho, E., and Lee, H.M., Synthesis of Chemically Ordered Pt₃Fe/C Intermetallic Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction with Enhanced Activity and Durability via a Removable Carbon Coating, *ACS Appl. Materials & Interfaces*, 2017, vol. 9, no. 37, p. 31806.
35. Wang, D., Yu, Y., Xin, H.L., Hovden, R., Ercius, P., Mundy, J.A., Chen, H., Richard, J.H., Muller, D.A., DiSalvo, F.J., and Abruña, H.D., Tuning Oxygen Reduction Reaction Activity via Controllable Dealloying: A Model Study of Ordered Cu₃Pt/C Intermetallic Nanocatalysts, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 10, p. 5230.
36. Antolini, E., Alloy vs. intermetallic compounds: Effect of the ordering on the electrocatalytic activity for oxygen reduction and the stability of low temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2017, vol. 217, p. 201.
37. Невельская, А.К., Беленов, С.В., Гутерман, В.Е., Никулин, А.Ю., Топорков, Н.В. Влияние термообработки на микроструктуру и функциональные характеристики PtCu/C-катализаторов. *Рос. нанотехнологии*. 2022. Т. 17. № 1. С. 46. [Nevelskaya, A.K., Belenov, S.V., Guterman, V.E., Nikulin, A.Yu., and Toporkov, N.V., Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Functional Characteristics of PtCu/C Catalysts, *Nanobiotechnol. Reports*, 2022, vol. 17, no. 1, p. 83.]
38. Mani, P., Srivastava, R., Yu, C., and Strasser, P., In-Situ, In-Layer De-Alloying of Pt-M Intermetallics for High Performance PEMFC Electrode Layers: MEA Activity and Durability Studies, *ECS Transactions*, 2007, vol. 11, no. 1, p. 933.
39. Amaya Suárez, J., Plata, J.J., Márquez, A.M., and Fdez. Sanz, J., Catalytic activity of PtCu intermetallic compound for CO oxidation: A theoretical insight, *Catalysis Today*, 2022, vol. 383, p. 339.
40. Xing, Z., Li, J., Wang, S., Su, C., and Jin, H., Structure engineering of PtCu₃/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction, *Nano Research*, 2022, vol. 15, no. 5, p. 3866.
41. Guterman, V.E., Belenov, S.V., Pakharev, A.Yu., Min, M., Tabachkova, N.Yu., Mikheykina, E.B., Vysochina, L.L., and Lastovina, T.A., Pt-M/C (M = Cu, Ag) electrocatalysts with an inhomogeneous distribution of metals in the nanoparticles, *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, no. 3, p. 1609.
42. Langford, J.I., A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function, *J. Appl. Crystallography*, 1978, vol. 11, no. 1, p. 10.
43. Menshchikov, V., Alekseenko, A., Guterman, V., Nechitailov, A., Glebova, N., Tomasov, A., Spiridonova, O., Belenov, S., Zelenina, N., and Safronenko, O., Effective Platinum-Copper Catalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction in Proton-Exchange Membrane Fuel Cell, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4, p. 742.
44. Shinozaki, K., Zack, J.W., Pylypenko, S., Pivovar, B.S., and Kocha, S.S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, no. 12, p. F1384.
45. Beermann, V., Gocyla, M., Köhl, S., Padgett, E., Schmies, H., Goerlin, M., Erini, N., Shviro, M., Heggen, M., Dunin-Borkowski, R.E., et al., Tuning the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction Activity and Stability of Shape-Controlled Pt–Ni Nanoparticles by Thermal Annealing – Elucidating the Surface Atomic Structural and Compositional Changes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, no. 46, p. 16536.
46. Alekseenko, A., Belenov, S., Guterman, V., Lin, R., Tabachkova, N., Volochaev, V., Moguchikh, E., Pavlets, A., Paperj, K., and Menschikov, V., Activity and Stability of Pt/C and PtM/C Electrocatalysts: In Search of a Compromise, *Advanced Mater. Springer Proceedings in Physics*, 2019, vol. 224, p. 17.