

УДК 544.653.3+546.261

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt(WC) ДЛЯ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ НАНЕСЕНИЯ ПЛАТИНЫ В УСЛОВИЯХ РАЗОМКНУТОЙ ЦЕПИ¹

© 2024 г. Д. А. Ханин^a, В. В. Кузнецов^{b, c, *,}, Д. Д. Махно^b,
В. В. Душик^c, Е. А. Рубан^{b, c, d}

^aНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

^bРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

^cИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^dФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия

* e-mail: vitkuzn1@mail.ru

Поступила в редакцию 17.03.2024 г.

После доработки 09.07.2024 г.

Принята к публикации 12.07.2024 г.

Pt(WC_{1-x})/Cu-электроды получены осаждением платины на поверхность карбидов вольфрама в условиях отсутствия внешней поляризации. Слой карбидов вольфрама толщиной ~20 мкм был предварительно сформирован на поверхности медных пластин термоллизом газовой смеси WF₆ + H₂ + C₃H₈. В процессе бестокового осаждения на поверхности карбидов вольфрама происходило образование наночастиц платины. Источником электронов для восстановления соединений Pt(II) служило окисление поверхностных слоев карбидов вольфрама. Морфология полученных электродов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), химический состав поверхностных слоев — рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), а фазовый состав — рентгенофазовым анализом (РФА). Нанесение небольших количеств платины (0.002–0.24 мг Pt/см² геометрической поверхности электрода) приводило к значительному ускорению реакции электрохимического выделения водорода (РВВ). Для образца с загрузкой платины 0.24 мг/см² каталитическая активность приближалась к активности Pt/Pt-электрода. Определены вольт-амперные характеристики РВВ на полученных Pt(WC_{1-x})/Cu-электродах и высказано предположение, что выделение водорода протекает на каталитически активных наночастицах платины.

Ключевые слова: реакция электрохимического выделения водорода, карбиды вольфрама, катализаторы, бестоковое осаждение, платина

DOI: 10.31857/S0424857024120011, EDN: NNJOBA

SYNTHESIS OF Pt(WC) CATALYSTS FOR THE HYDROGEN EVOLUTION REACTION (HER) BY PLATINUM DEPOSITION UNDER OPEN CIRCUIT CONDITIONS²

© 2024 D. A. Khanin^a, V. V. Kuznetsov^{b, c, *,}, D. D. Makhno^b,
V. V. Dushik^c, and E. A. Ruban^{b, c, d}

^aNational Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia

^bD.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

^cA.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

^dFederal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

* e-mail: vitkuzn1@mail.ru

¹ Статья представлена участником Всероссийской конференции “Электрохимия-2023”, состоявшейся с 23 по 26 октября 2023 года в Москве на базе ИФХЭ РАН.

² The article was presented by a participant in the All-Russian Conference “Electrochemistry-2023”, held from October 23 to October 26, 2023 in Moscow at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry named after A.N. Frumkin RAS.

Pt(WC_{1-x})/Cu electrodes were obtained by deposition of platinum onto the surface of tungsten carbides under open circuit conditions. A tungsten carbide layer with a thickness of *ca.* 20 μm was pre-formed on the surface of copper plates by thermolysis of a gas mixture $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$. During the deposition process, platinum nanoparticles are formed on the surface of tungsten carbides. The source of electrons for the reduction of Pt(II) species is the oxidation of tungsten carbides surface layers. The morphology of the prepared electrodes was studied by scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition of the surface layers by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and the phase composition by X-ray phase analysis (XRD). The deposition of small amounts of platinum (0.002–0.24 mg Pt/cm² of the geometric electrode surface) resulted in a significant increase in the hydrogen evolution reaction (HER) rate. The catalytic activity for the sample with 0.24 mg/cm² platinum loading approached that of the Pt/Pt electrode. The voltammetric characteristics of the HER on the obtained Pt(WC_{1-x})/Cu electrodes were determined, and it was assumed that hydrogen evolution proceeds on catalytically active platinum nanoparticles.

Keywords: electrochemical hydrogen evolution reaction (HER), tungsten carbides, catalysts, currentless deposition, platinum

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых катализаторов электродных реакций и совершенствование методов их изготовления — одна из важных проблем современной электрохимии [1, 2]. К электродам-катализаторам предъявляют следующие требования: 1) высокая каталитическая активность в целевой реакции; 2) стабильность в условиях эксплуатации; 3) простота и воспроизводимость метода синтеза; 4) относительно невысокая стоимость.

В последнее время в связи с исчерпанием традиционных источников энергии и возрастающими экологическими проблемами возрастает интерес к совершенствованию электролитического метода получения особо чистого водорода, необходимого для устойчивой работы низкотемпературных электрохимических генераторов [3–5]. Основное (до 95%) количество водорода получают паровым риформингом метана. Образующийся при этом газ неизбежно содержит примесь монооксида углерода, которая вызывает отравление катализаторов низкотемпературных топливных элементов. На сегодняшний день на долю электролитического водорода приходится всего ~4% от его мирового производства [6], что прежде всего связано с высокими затратами энергии на электролиз. В этой связи важное значение приобретает поиск путей уменьшения напряжения на электролизере [7, 8], одним из способов осуществления которого является снижение перенапряжения протекающих на электроде реакций [9]. Большие надежды возлагаются также на реализацию комбинированного фотоэлектрохимического метода получения водорода [10–13].

Наилучшим катализатором реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) является платина [14], но дефицитность и дороговизна заставляют искать возможности снижения ее по-

требления. Для достижения этой цели несомненный интерес представляют композитные электродные материалы, в которых микроколичества платины диспергированы по поверхности носителя [15]. В качестве носителя катализатора традиционно используются углеродсодержащие материалы [1, 16, 17], чаще всего — турбостратный углерод, например сажа ХС-72 [17].

Альтернативой турбостратному углероду могли бы быть двумерные углеродные материалы на основе графена [18, 19], однако их синтез сложен и включает несколько стадий. Неуглеродные носители катализаторов в основном представлены оксидами и карбидами металлов [20, 21]; также перспективно использование нитридов [22]. Высокая каталитическая активность композитов, содержащих карбид переходного металла и платину, во многом определяется подобием электронной структуры и, в частности, плотности *d*-электронных состояний карбида переходного металла и платины [23]. Карбид вольфрама WC, обладающий высокими каталитической активностью и коррозионной устойчивостью [24–27], считается одним из наиболее перспективных носителей для электрокатализаторов РВВ.

Разработка оптимальных методов нанесения наночастиц платины — одна из важных задач, которая должна быть решена при разработке новых электродных материалов. Существенным недостатком катализаторов с карбидной подложкой является относительно низкая удельная площадь поверхности каталитически активного компонента [20]. Одним из наиболее практически осуществимых и перспективных методов модификации поверхности микроколичествами платиновых металлов является их осаждение в условиях разомкнутой цепи с использованием окислительно-восстановительной реакции

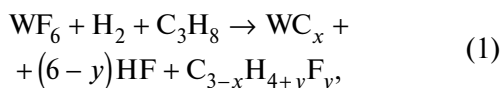
между материалом подложки и раствором, содержащим растворимые соединения благородных металлов [28–31]. Если образующиеся слои платинового металла имеют высокое сродство к материалу подложки, бестоковое осаждение (“гальваническое вытеснение”) приводит к получению катализаторов со структурой “оболочка-ядро” [32, 33]. В случае использования в качестве носителя для катализатора оксидов металлов или металлов, поверхность которых покрыта слоем оксидов, образуются системы, в которых наночастицы благородного металла распределены по поверхности субстрата [34].

В [35, 36] нами была показана перспективность использования карбидов переходных элементов V периода (Mo_2C , ZrC , NbC) для создания платиново-карбидных катализаторов РВВ методом осаждения платины в условиях разомкнутой цепи. Полученные электроды проявили высокую каталитическую активность в РВВ в кислых средах. Представляло интерес получить катализаторы РВВ на каталитически активной подложке карбида вольфрама, чтобы оценить их применимость в качестве катодов в процессе электрохимического получения водорода. Для создания равномерных и беспористых слоев карбида вольфрама в этой работе был применен метод химического осаждения из газовой фазы, содержащей фторид вольфрама(VI) и пропан [37, 38].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение слоя карбидов вольфрама осаждением из газовой фазы и его характеристика

Слои карбида вольфрама были нанесены из газовой фазы, содержащей гексафторид вольфрама, водород и пропан [38]. Схема реакций, протекающих при термическом разложении газовой смеси и приводящих к образованию химической связи W–C, может быть записана следующим образом:



где $\text{C}_{3-x}\text{H}_{4+y}\text{F}_y$ — общая формула продуктов распада пропана во фторидсодержащей среде. Задавая соотношения исходных реагентов, можно получать карбиды вольфрама различной стехиометрии, а также их смеси.

Схема установки для осаждения покрытий представлена на рис. 1, доп. материалы. Смесь гексафторида вольфрама, водорода и пропана в заданном регуляторами расхода газа (РРГ) объемном соотношении поступает в реактор с горя-

чей стенкой, на которой при заданных давлении и температуре протекает образование карбидов вольфрама. Нанесение покрытий проводили в следующих рабочих условиях: соотношение расходов газов $Q(\text{WF}_6): Q(\text{H}_2): Q(\text{C}_3\text{H}_8) = 1:3:6$, общее абсолютное давление в установке — 50 мбар, температура — 600 °С. Побочные газообразные продукты реакции удаляли из реактора вакуумным насосом и утилизировали в щелочном растворе. В условиях неглубокого вакуума получаемые покрытия имели нанокристаллическое строение.

Атомная доля углерода в полученных осаждением из газовой фазы покрытиях, определенная по результатам микрорентгеноспектрального анализа, составляла 0.35–0.40. Ранее [38] было установлено, что в результате химического осаждения из газовой фазы образуется метастабильная кубическая $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ -фаза, обладающая широкой областью гомогенности [39]. Слои карбидов вольфрама наносили на поверхность медных пластин площадью 4 и 10 см². Средняя толщина нанесенного слоя карбидов составила ~20 мкм. $\text{WC}_{1-x}/\text{Cu}$ -пластины площадью 10 см² использовали для синтеза катализаторов с относительно небольшим содержанием платины, что соответствовало времени бестокового осаждения 5–30 мин. В этом случае для электродов с $S_{\text{геом}} = 4 \text{ см}^2$ не удавалось определить $EASA$ с достаточной точностью.

Морфология поверхности слоя карбидов вольфрама была исследована методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Thermo Fisher Scientific Quattro S (Thermo Fisher Scientific Brno s. r. o., Чешская республика), который был оснащен приставкой Bruker SDD (Bruker, США) с дисперсией по энергиям. Изображения были получены в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении 2–30 кВ, значения тока изменялись в пределах 27 пА–200 мкА. В результате исследования был сделан вывод, что в процессе осаждения из газовой фазы на поверхности меди были сформированы равномерные слои карбидов вольфрама, в которых отсутствовали сквозные трещины (рис. 2, доп. материалы).

Фазовый состав полученных покрытий был определен рентгенофазовым методом с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Bruker, США, геометрия Брэгга-Брентано на отражение, детектор с дисперсией по энергиям LYNXEYE XE, CuK_α -излучение $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$). На полученной дифрактограмме видны широкие рефлексы, соответствующие фазе WC_{1-x} (рис. 1, [40, 41]). Сильное уширение рефлексов WC_{1-x} связано с наноструктурированным состоянием

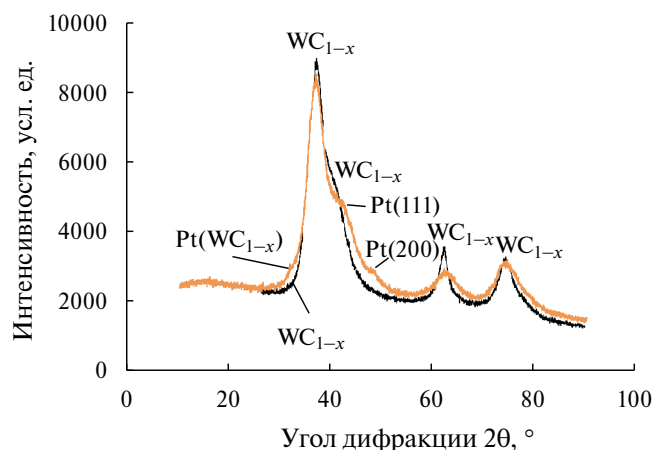


Рис. 1. Дифрактограммы WC_{1-x} -покрытия после осаждения из газовой фазы и $Pt(WC_{1-x})$ -композиата после нанесения платины методом бестокового осаждения в течение 30 мин. CuK_{α} -излучение.

полученного карбида [38], средний размер зерна которого не превышает 5 нм. Рефлексы, соответствующие медной подложке, практически не проявляются, что свидетельствует о достаточной толщине карбидного покрытия.

РФЭ-спектры поверхностных слоев электродов регистрировали на спектрометре OMICRON ESCA+ (OMICRON, ФРГ). Давление в камере анализатора OMICRON ESCA+ поддерживалось не выше $8 \cdot 10^{-10}$ мбар, источником излучения служил Mg-анод (энергия излучения – 1253.6 эВ). Энергия пропускания анализатора составляла 10 эВ.

Спектрометр калибровали по линиям $Au 4f_{7/2}$ и $Cu 2p_{3/2}$, энергии которых принимались равными 84.0 и 932.6 эВ соответственно. Для учета зарядки образцов положение РФЭ-пигов стандартизировали по пику $C1s$ углеводородных загрязнений, соответствующему примесям из атмосферы, энергии связи которого была принята равной 285.0 эВ. Разложение спектров на составляющие проводили в программе Origin® 9.1 после вычитания фона, определенного по методу Ширли [42]. Положение пика определяли с точностью ± 0.1 эВ. Для деконволюции спектров использовали функцию псевдо-Войта (Pseudo-Voigt 1).

Нанесение микроколичеств платины методом бестокового осаждения ("гальванического вытеснения")

Нанесение платины на поверхность WC_{1-x}/Cu -электродов осуществляли из раствора, содержащего 0.01 М K_2PtCl_4 в 0.5 М H_2SO_4 при $22 \pm 2^\circ C$. Тетрахлороплатинат(II) калия получали из тетрахлороплатината(IV) калия восстановлением сульфатом гидразиния [43]. Полученную

таким способом соль платины дополнительной очистке не подвергали. Предпочтительность использования соединений $Pt(II)$ по сравнению с комплексами $Pt(IV)$ вызвана их меньшей кинетической инертностью [44]. Кроме того, в случае использования солей $Pt(IV)$ для синтеза катализаторов возможно их неполное восстановление, приводящее к накоплению соединений $Pt(II)$ в растворе и нерациональному расходу благородного металла.

Для приготовления растворов использовали деионизированную воду (Milli-Q, $R > 18.2$ МОм см, $TOC < 3$ ppb). Для регулирования количества нанесенной платины время осаждения варьировали в пределах 5–120 мин. Перед проведением бестокового осаждения через раствор пропускали аргон "ос.ч." в течение 30 мин для удаления растворенного кислорода. В процессе осаждения платины записывали транзист бестокового потенциала¹, который измеряли относительно обратимого водородного Pt/Pt -электрода в растворе 0.5 М H_2SO_4 . Массу осажденной платины определяли после растворения полученных материалов в "царской водке" методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на спектрометре Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, США).

Поляризационные измерения проводили с использованием цифрового потенциостата IPC-Pro (Volta, Россия) в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами.

Электрохимически активную поверхность платины ($EASA$) определяли по величине заряда, затраченного на десорбцию монослоя монооксида углерода [45, 46]. Накопление монослоя СО проводили в 0.5 М растворе H_2SO_4 при потенциале 0.3 В, пропуская через него оксид углерода(II) в течение 10 мин. Затем для удаления растворенного СО через рабочий раствор пропускали аргон "ос.ч." в течение 20 мин, после чего потенциал рабочего электрода сканировали в анодном направлении со скоростью 5 мВ/с.

$EASA$ платины была также определена независимым методом по величине заряда, затрачиваемого на десорбцию монослоя адсорбированных атомов меди. Препарат пентагидрата сульфата меди(II) был предварительно перекристаллизован из водного раствора. Исследуемый электрод поляризовали в деаэрированном 0.5 М растворе H_2SO_4 при $E = 0.3$ В, после чего к нему добавляли раствор сульфата меди(II) в 0.5 М H_2SO_4 в таком

¹ Все значения электродных потенциалов приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе, если не оговорено иное.

количестве, чтобы в рабочей части ячейки образовался раствор $0.01 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Накопление монослоя адсорбированных атомов меди проводили в течение 120 с, после чего потенциал рабочего электрода разворачивали в анодном направлении со скоростью 50 мВ/с.

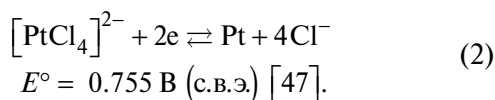
Определение каталитической активности электродов в PVB

Электрокаталитическую активность Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов в реакции выделения водорода определяли в 0.5 М растворе серной кислоты в потенциостатических условиях; в качестве ее критерия использовалась величина катодной плотности тока при данном потенциале, которая была отнесена к геометрической площади поверхности электрода, E_{ASA} (Pt) и массе платины. Потенциал рабочего электрода задавали относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. За критерий стационарности принимали изменение тока, протекающего через исследуемый электрод, менее чем на 2% за минуту. Для оценки возможности практического применения разработанных электродов важна стабильность их работы в гальваностатических условиях в течение длительного времени. По этой причине ряд экспериментов был проведен в гальваностатических условиях.

Омическая составляющая падения потенциала в слое раствора между кончиком капилляра Луггина–Габера и рабочим электродом была определена по кривым спада потенциала при разрыве цепи и учтена в результатах работы. Данные о электрокаталитической активности Pt(WC_{1-x}) были сопоставлены с Pt/Pt-электродом, для изготовления которого проводили электроосаждение платины в потенциостатических условиях ($E = 0.25 \text{ В}$) из предварительно деаэрированного 2%-ного раствора H_2PtCl_6 в течение 15 мин на поверхность гладкого платинового электрода ($S_{\text{геом}} = 1 \text{ см}^2$, $f \approx 2-4$). Раствор, используемый для нанесения платины, не содержал соединений свинца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный электродный потенциал полуреакции восстановления тетрахлороплатинат(II)-ионов с образованием платины имеет достаточно положительное значение:



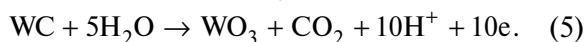
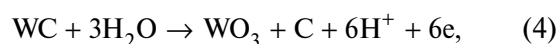
Это определяет возможность осаждения платины по окислительно-восстановительной реакции в условиях разомкнутой цепи при наличии

соответствующего восстановителя. Отметим, что равновесный потенциал полуреакции (1):

$$E_{[\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}]} = E_{[\text{PtCl}_4^{2-}/\text{Pt}]} + \frac{0.059}{2} \lg \frac{a([\text{PtCl}_4^{2-}])}{a^4(\text{Cl}^-)} \quad (3)$$

в растворах, применявшихся для осаждения платины, имеет еще более положительное значение, поскольку активность хлорид-ионов в них существенно меньше единицы.

Согласно диаграммам Пурбе (рис. 3, доп. материалы), окисление вольфрама хлоридными комплексами Pt(II) термодинамически возможно, причем наиболее вероятным продуктом реакции является гидратированный оксид вольфрама $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [48]. Окисление карбидов вольфрама может протекать как с образованием аморфного углерода, так и оксида углерода(IV):



Стандартные потенциалы полуреакций (4) и (5) были рассчитаны по термодинамическим данным веществ

$$(\Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{WC}_{\text{к, геос}}) = -39.493 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{WO}_{3\text{к, трикл}}) = -763.864 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}) = -237.245 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^\circ_{298.15}(\text{CO}_{2\text{г}}) = -394.379 \text{ кДж/моль [49])}$$

и составили $-0.022 \text{ В (с. в. э.)}$ и $0.070 \text{ В (с. в. э.)}$ соответственно. Следовательно, движущая сила окислительно-восстановительной реакции окисления карбида вольфрама соединениями Pt(II) в растворе достаточно велика. Однако карбид вольфрама склонен к пассивации в кислых растворах при смещении потенциала в положительную сторону от стационарного значения, а скорость его анодного растворения в ~ 10 раз меньше по сравнению с металлическим вольфрамом [50]. По этой причине окисление карбида вольфрама начинается при потенциалах существенно более положительнее равновесного.

При приведении WC_{1-x}/Cu-электрода в контакт с раствором, содержащим K_2PtCl_4 , происходит быстрый рост потенциала разомкнутой цепи в положительную сторону (рис. 2), вызванный протеканием на его поверхности сопряженных реакций восстановления платины (2) и окисления карбидов вольфрама (4), (5). Наночастицы платины фиксируются на СЭМ-изображениях поверхности полученных электродов (рис. 4, доп. материалы). При большом увеличении видно, что кластеры платины состоят из большого количества сросшихся наночастиц (рис. 3).

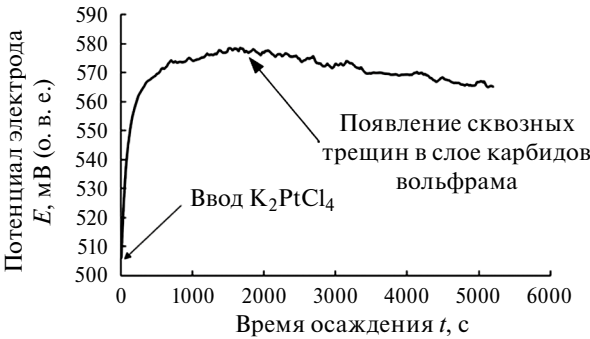


Рис. 2. Транзиент бестокового потенциала, зафиксированный при осаждении платины на поверхность карбидов вольфрама. См. комментарии в тексте.

Результаты определения массы осажденной платины в зависимости от времени осаждения представлены в табл. 1.

Восстановление платины до металлического состояния подтверждается спектрами РФЭС высокого разрешения Pt 4f (рис. 4). Небольшое количество PtO, по-видимому, образуется в результате контакта образцов с атмосферным воздухом после осаждения платины.

Теоретически осаждение платины может сопровождаться переходом растворимых соединений вольфрама в раствор, что может быть выражено следующим уравнением:

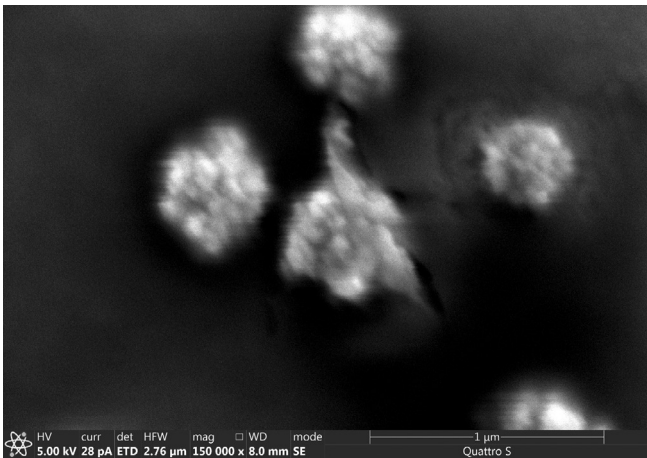
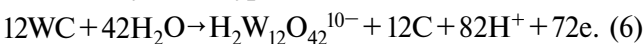


Рис. 3. Частицы платины на поверхности WC_{1-x}/Cu-электрода, полученного методом осаждения платины в условиях отсутствия внешней поляризации. Время бестокового осаждения – 10 мин.

Таблица 1. Зависимость массы нанесенной платины от времени осаждения

Время осаждения t, мин	Масса платины на единицу геометрической поверхности электрода, мкг/см ²
5	2.2
10	7.2
30	25.1
60	136.2
120	244.0

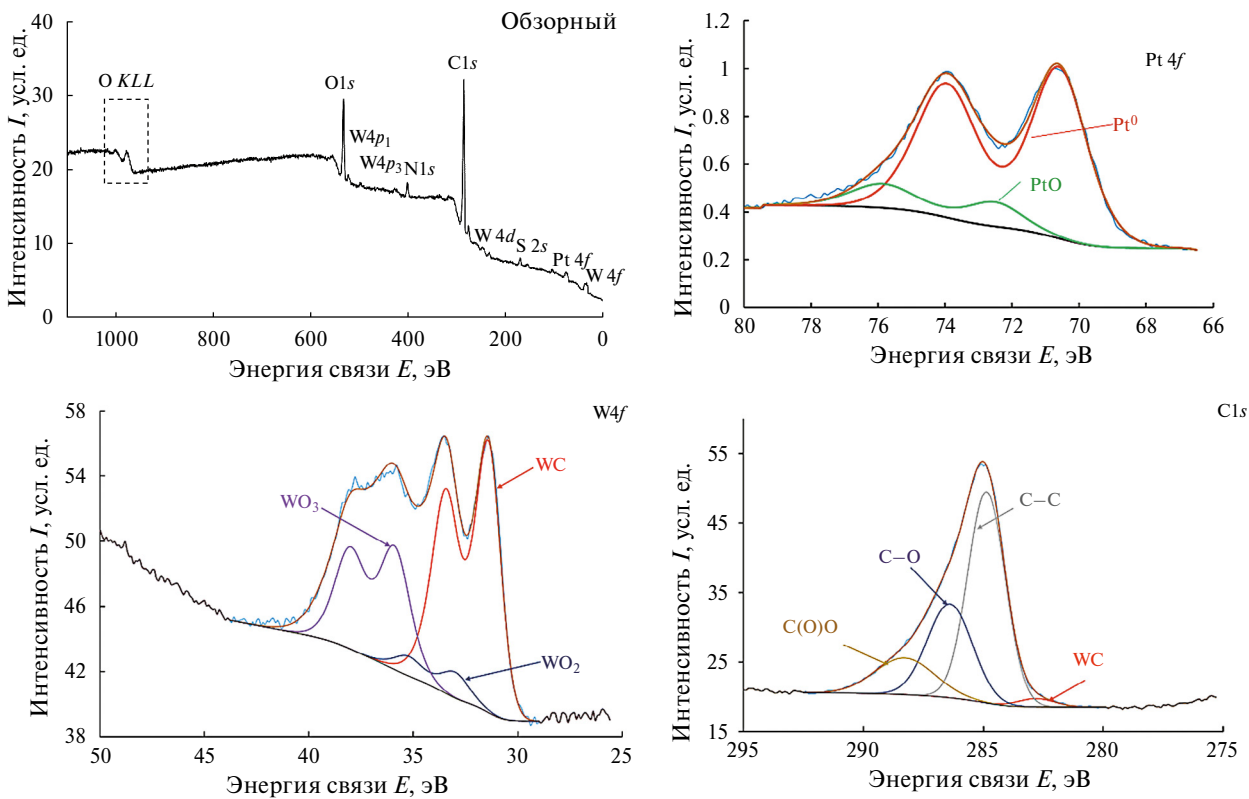


Рис. 4. РФЭС-спектры поверхностных слоев Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов: обзорный, Pt 4f, W 4f и C1s. MgK_α-излучение.

Однако, как показал химический анализ раствора K_2PtCl_4 после осаждения платины (120 мин, $V = 10$ мл, $S_{\text{геом}} = 4$ см²), количество растворимых соединений вольфрама в нем очень невелико и составляет ~10 мкг, что намного меньше по сравнению с массой осажденной платины (см. табл. 1). Следовательно, окисление карбидов вольфрама в основном происходит с образованием его оксидов по реакциям (4), (5), в то время как реакция (6) протекает в незначительной степени.

Параметры спектров РФЭС высокого разрешения Pt 4f и W 4f приведены в табл. 2; литературные данные, использовавшиеся для сопоставления, были взяты из электронной базы данных [51]. Следует отметить, что точное положение линии на спектре РФЭС высокого разрешения зависит от степени окисления платины, размера ее нанокластеров и их химического окружения [52]; учет этих факторов важен для гетерогенного катализа и может быть ключом к объяснению высокой каталитической активности катализаторов. Возможно, некоторый сдвиг положения линии Pt 4f_{7/2} в сторону меньших энергий связи (табл. 2) косвенно свидетельствует о ее высокой каталитической активности.

Деконволюция спектра Pt 4f проведена в предположении наличия на поверхности электрода Pt и PtO. На самом деле, состав поверхностных оксидов платины, образовавшихся в результате контакта образца с атмосферным воздухом, может быть более сложным, о чем может свидетельствовать небольшая разница (0.4 эВ) в значении полуширины пиков, соответствующих Pt и PtO, вызванная возможным наличием других минорных пиков на спектре. Отметим, что точное определение состава поверхностных оксидов платины выходило за рамки данной работы, поскольку в условиях РВВ поверхностные оксиды платины будут восстановлены.

На поверхности образца фиксируются оксиды вольфрама, из которых преобладает WO₃,

что подтверждает правомерность вывода о преимущественном маршруте окисления карбида вольфрама по реакциям (4) и (5), заметны также значительные количества непрореагировавшего карбида вольфрама. Углерод на поверхности образца присутствует как в неокисленном (WC), так и в окисленных (C–O, C(O)O) состояниях. C–C-связи содержатся в молекулах адсорбированных из воздуха органических загрязнителей. Учитывая высокое значение коэффициента прилипания углерода на платине, наличие таких загрязнителей в образцах, подвергаемых исследованиям *ex situ*, неизбежно.

Растворение карбида вольфрама по реакции (6) может приводить к появлению сквозных трещин в его слое до медной подложки, которые были обнаружены при осаждении платины в течение 60 и 120 мин (см. рис. 4, доп. материалы). Для образцов с меньшим временем выдержки медь не была обнаружена ни на энергодисперсионных спектрах (рис. 4, доп. материалы), ни на спектрах РФЭС (рис. 4). По-видимому, появление сквозных трещин соответствует смещению бестокового потенциала на транзientах осаждения в отрицательную сторону, которое происходит через ~2000 с после начала проведения процесса (см. рис. 2). Растворение меди в трещинах осадка



создает новую гальваническую пару (реакции (2) и (7)), что вызывает осаждение дополнительного количества платины и влияет на величину компромиссного потенциала. Отметим, что, поскольку в дальнейшем планировалось использование полученных электродов в РВВ, которая протекает при $E < 0$ В, то появление сквозных трещин не является критичным: медь ($E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0.34$ В (с. в. э.)) термодинамически устойчива в области потенциалов выделения водорода. Однако образование сквозных трещин делает невозможной работу электродов в области положительных потенциалов, например для катализа реакций ионизации

Таблица 2. Параметры РФЭС линий Pt 4f и W 4f

Соединение	Максимум линии 4f _{7/2} , эВ	Разница энергий между компонентами дублета E(4f _{5/2}) – E(4f _{7/2}), эВ	Полуширина линии ΔE, эВ	Литературные данные о положении линии 4f _{7/2} , эВ [51]
Pt	70.6	3.4	1.9	70.61–71.30
PtO	72.6		2.2	72.40–74.60
WC	31.5	2.0	1.3	31.4–32.0
WO ₂	33.0		1.4	31.4–34.2
WO ₃	36.0		1.6	35.7–36.6

водорода или окисления органических веществ. В дальнейшем эксперименты проводились для образцов со временем осаждения платины не более 30 мин, поскольку определение истинной площади поверхности для образцов, содержащих на поверхности большие количества меди, встречает трудности (см. ниже).

Появление фазы платины заметно на дифрактограммах полученных электродов (рис. 1), однако ее рефлексы обладают малой интенсивностью по сравнению с рефлексами карбидов вольфрама, что делает невозможным количественную обработку дифрактограмм. Также можно отметить уширение рефлексов карбидов вольфрама при $2\theta = 62.3^\circ$ и 74.6° , которое, по-видимому, связано с частичным окислением частиц WC_{1-x} , сопровождающимся уменьшением их размеров и уширением рефлексов.

На фоновой кривой $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электродов ($\tau_{oc} \leq 30$ мин) в $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ был зафиксирован пологий пик с максимумом $\sim 0.55\text{ В}$ (рис. 5), по-видимому, вызванный необратимым окислением соединений вольфрама. Не исключено, что определенный вклад в величины протекающих через электрод токов вносит растворение меди в сквозных трещинах электрода. На этом этапе исследования разделения вкладов этих процессов не проводилось. Небольшой пик при 0.28 В (катодный скан), по-видимому, связан с образованием сильно связанных с поверхностью платины адсорбированных атомов водорода $Pt-H_{адс}$.

Электрохимическая десорбция монослоя CO с поверхности $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электродов происходит при потенциалах $0.6\text{--}0.8\text{ В}$ (см. рис. 5), что

типично для платиновых электродов [53] и систем, содержащих карбиды вольфрама и платину [54]. В указанной области потенциалов, кроме окисления монослоя монооксида углерода, происходит необратимое окисление соединений вольфрама и, возможно, растворение микроколичеств меди, что затрудняет проведение базовой линии. Для того чтобы выделить вклад реакции окисления монослоя CO в величину протекающего через электрод тока, было проведено вычитание фоновой кривой (см. рис. 5) из кривой, соответствующей десорбции монослоя CO . При этом было сделано предположение, что адсорбированные молекулы CO не влияют на кинетику других реакций (электроокисления соединений вольфрама, растворения меди), протекающих на электроде [46]. Результат вычитания показан на врезке к рис. 5, полученный пик был проинтегрирован. Форма полученного пика электродесорбции CO типична для двух- и многокомпонентных платиносодержащих катализаторов [55, 56], что свидетельствует о правомерности сделанного предположения. Обращает на себя внимание то, что токи в области потенциалов $E > 0.95\text{ В}$ после электродесорбции монослоя CO выше по сравнению с фоновыми значениями. Такое явление и ранее наблюдалось для других систем, содержащих карбиды переходных элементов и платину [36]. Известно, что адсорбция/десорбция молекул монооксида углерода изменяет электронное строение поверхности платины [46]. По-видимому, окисление поверхности платиновых кластеров с образованием ее поверхностных оксидов после десорбции CO происходит с несколько большей скоростью по сравнению с фоновой кривой.

Удельная площадь поверхности платины оказалась достаточно большой и составила $\sim 65\text{ м}^2/\text{г}$ (5 мин), $\sim 60\text{ м}^2/\text{г}$ (10 мин), $\sim 55\text{ м}^2/\text{г}$ (30 мин), что соответствует размеру платиновых кластеров $4.3\text{--}5.2\text{ нм}$ в предположении об их сферической форме и свидетельствует о нанодисперсном состоянии осажденной платины. К сожалению, достоверно измерить $EASA$ для образцов с большим временем осаждения на этом этапе исследований не представляется возможным из-за сильного влияния медной подложки.

Независимое определение электрохимически активной площади поверхности платины было проведено по величине заряда, соответствующего десорбции монослоя адсорбированных атомов меди. Экспериментальные результаты представлены на рис. 5, доп. материалы, удельная площадь поверхности для платиновых частиц со временем осаждения 30 мин составила $\sim 65\text{ м}^2/\text{г}$.

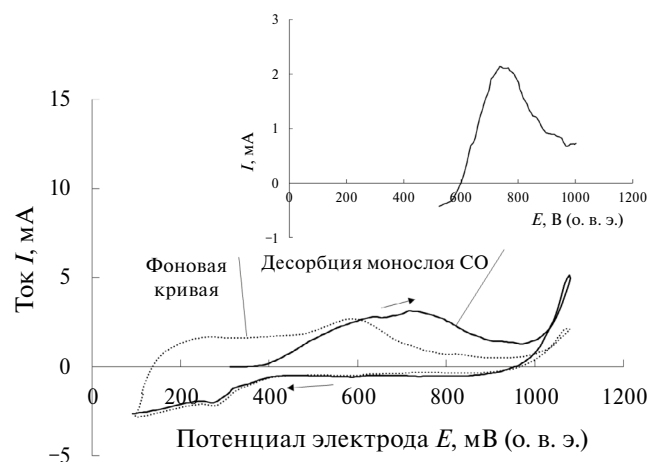


Рис. 5. Электродесорбция монослоя CO с поверхности $Pt(WC_{1-x})/Cu$ -электрода в $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$. $v = 5\text{ мВ/с}$, $S_{геом} = 10\text{ см}^2$, время осаждения — 30 мин. На врезке — результат вычитания фоновой кривой в области электродесорбции монослоя монооксида углерода.

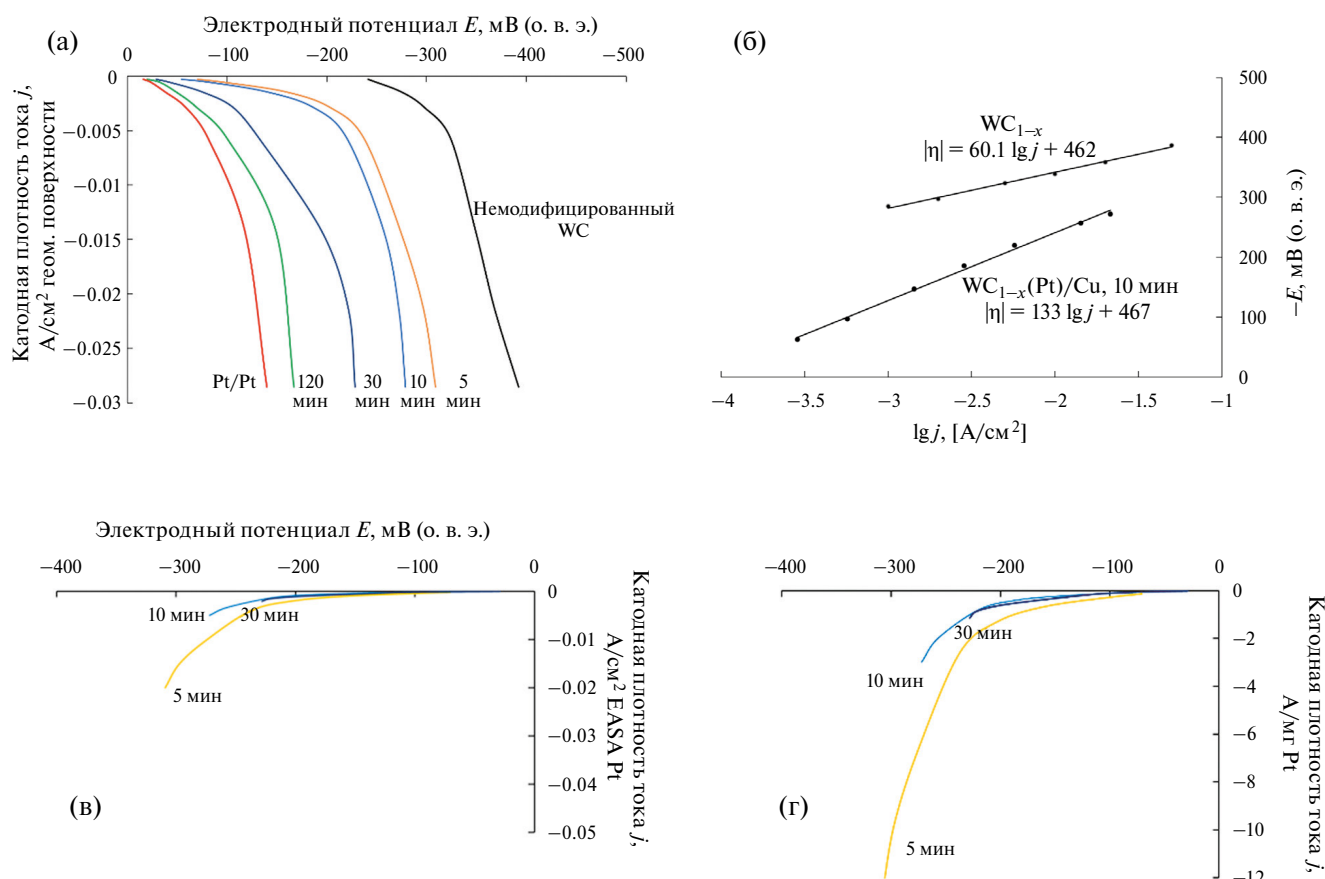


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики РВВ на Pt(WC_{1-x})/Cu-электродах. Поляризационные кривые РВВ отнесены к геометрической (а, б) площади электрода, EASA Pt (в) и массе платины (г). На (б) поляризационные кривые построены в тафельских координатах.

Полученные результаты можно считать удовлетворительно согласующимися, поскольку известно, что определение поверхности платины по заряду, расходуемому на десорбцию атомов меди, как правило, приводит к большим значениям по сравнению с измерением EASA по десорбции монослоя СО [57]. Одной из возможных причин этого является то, что молекулы СО могут адсорбироваться на поверхности платины как в линейной, так и в мостиковой форме, занимая одно или два адсорбционных места соответственно [58]. Результаты вольтамперметрических методов определения EASA платины свидетельствуют о ее достаточно высокой дисперсности, что, возможно, связано с небольшими размерами частиц карбида вольфрама, полученного осаждением из газовой фазы (5 нм).

Согласно литературным данным [59], карбид вольфрама обладает каталитической активностью в реакции выделения водорода. По этой причине представлялось интересным определить кинетические параметры РВВ на слое карбидов вольфрама (рис. 6а, 6б), полученном осаждением из газовой фазы.

Перенапряжение РВВ на WC_{1-x}/Cu-электроде в рабочем интервале плотностей тока составляет 300–400 мВ по абсолютной величине. Данные вольтамперметрических измерений хорошо линеаризуются в полулогарифмических координатах, что позволяет определить ток обмена РВВ на WC_{1-x}/Cu-электроде, который составил $2.1 \cdot 10^{-8}$ A/cm², и свидетельствует о средних каталитических свойствах карбидов вольфрама, полученных термическим разложением газовых смесей WF₆ + пропан, в РВВ. Тафельский угол наклона близок к 60 мВ/дек, что согласуется с литературными данными для карбида вольфрама [60].

Нанесение небольших количеств платины существенно повышает каталитическую активность электрода в РВВ, а при времени осаждения, равном 2 ч, она приближается к активности Pt/Pt-электрода в расчете на геометрическую площадь электрода (рис. 6а). Для электродов с нанесенной платиной тафельский угол наклона равен ~118 мВ/дек даже для электродов с малым временем осаждения. Такой наклон тафельской зависимости характерен для платины. Следовательно, нанокластеры платины выступают в роли

активных центров РВВ. Тем не менее, нельзя полностью исключить и возможность выделения водорода на поверхности карбидов вольфрама, однако, по-видимому, этот процесс происходит с меньшей скоростью.

После нормировки на электрохимически активную площадь поверхности платины поляризационные кривые выделения водорода для образцов со временем осаждения платины 5, 10 и 30 мин практически совпадают (рис. 6в). Это доказывает то, что выделение водорода происходит на каталитически активной поверхности платиновых нанокластеров. С практической точки зрения, интерес представляет массовая электрокаталитическая активность платины (А/мг Pt), которая показывает степень ее использования. Массовая активность платины для образца, полученного осаждением в течение 5 мин, несколько выше. Возможно, что дальнейшее осаждение приводит к коалесценции малых платиновых кластеров, которая является причиной небольшого уменьшения массовой активности платины.

В диапазоне плотностей тока 0.001–0.5 А/см² геометрической поверхности электрода потенциал электродов стабилен во времени при проведении электролиза в гальваностатических условиях, что свидетельствует об их устойчивой работе в РВВ (см. рис. 6, доп. материалы). По-видимому, агломерации платиновых кластеров на поверхности электрода в условиях РВВ не происходит. Сопоставление полученных данных для Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов с результатами работ [36, 37], в которых наночастицы платины были нанесены на поверхность карбидов молибдена, циркония и ниобия, показало, что удельные каталитические активности в расчете на ее массу платины для всех катализаторов достаточно близки, что, по-видимому, связано с близким по порядку величины размером платиновых нанокластеров. Следует отметить, что в этой работе был существенно расширен (до 0.5 А/см² геом. поверхности) интервал плотностей тока стабильной работы электродов (см. рис. 6, доп. материалы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) были получены в растворах 0.5 М Н₂SO₄ по окислительно-восстановительной реакции между карбидами вольфрама и тетрахлоуплатинатом(II) калия в условиях отсутствия внешней поляризации. Слой карбидов вольфрама ($\delta \approx 20$ мкм) был предварительно сфор-

мирован на поверхности медных пластин термическим разложением газовой смеси, содержащей фторид вольфрама(VI), пропан и водород. Источником электронов для осаждения платины служит окисление поверхностного слоя карбидов вольфрама, приводящее к образованию слоя его гидратированных оксидов на поверхности электрода. Окисление карбидов вольфрама с образованием растворимых соединений протекает в существенно меньшей степени. Сквозные трещины в слое карбида вольфрама фиксируются для образцов со временем осаждения более 30 мин. В результате бестокового осаждения на поверхности электрода образуются наночастицы платины. Удельная поверхность платины составляет ~ 55 м²/г при времени осаждения 30 мин. Каталитическая активность Pt(WC_{1-x})/Cu-электродов в РВВ значительно выше, по сравнению с немодифицированными слоями карбидов вольфрама, а для образца, полученного осаждением платины в течение 2 ч, она приближается к активности Pt/Pt-электрода в расчете на геометрическую площадь. Полученные бестоковым осаждением платины электроды демонстрируют стабильную работу в реакции электрохимического выделения водорода в кислых растворах в интервале плотностей тока 0.001–0.5 А/см².

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Представлены в виде отдельного файла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич, М.Р. Электрокатализ для топливных элементов. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2012. № 1 (105). С. 56. [Tarasevich, M.R., Electrocatalysis for fuel cells, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya* (in Russian), 2013, no. 1 (105), p. 56.]
2. Seh, Zh.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, Ib, Nørskov, J.K., and Jaramillo, Th.F., Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design, *Science*, 2017, vol. 355, p. 146.
3. Obodo, K.O., Ouma, C.N.M., and Bessarabov, D., *Low-temperature water electrolysis*, in *Power to Fuel: How to Speed Up a Hydrogen Economy*, Spazzafumo, G., Ed, Amsterdam: Elsevier Inc., 2021, p.17. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822813-5.00003-5>
4. Kumar, S. Sh. and Lim, H., An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production, *Energy Rep.*, 2022, vol. 8, p. 13793.

5. Valenti, G., Boni, A., Melchionna, M., Cargnello, M., Nasi, L., Bertoni, G., Gorte, R.J., Marcaccio, M., Rapino, S., Bonchio, M., Fornasiero, P., Prato, M., and Paolucci, F., Co-axial heterostructures integrating palladium/titanium dioxide with carbon nanotubes for efficient electrocatalytic hydrogen evolution, *Natur. Commun.*, 2016, vol. 7, article number 13549.
6. International Renewable Energy Agency (IRENA). Hydrogen. Overview (<https://www.irena.org/Energy-Transition/Technology/Hydrogen>).
7. Lee, J.E., Jeon, K.-J., Show, P.L., Lee, I.H., Jung, S.-Ch., Choi, Y.L., Rhee, G.H., Lin, K.-Y. A., and Park, Y.-K., Mini review on H₂ production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts, *Fuel*, 2022, vol. 308, article number 122048.
8. Sinitsyn, P.A., Kuznetsov, V.V., Filatova, E.A., and Levchenko, S.V., Ruddlesden–Popper Oxides LaSrM₁1-xM₂xO_{4±δ} (M1, M2—Fe, Co, Ni) Synthesized by the spray-pyrolysis method as promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction, *Energies*, 2022, vol. 15, article number 8315.
9. McCrory, Ch.C.L., Jung, S., Ferrer, I.M., Chatman, Sh.M., Peters, J.S., and Jaramillo, Th.F., Benchmarking hydrogen evolving reaction and oxygen evolving Reaction Electrocatalysts for Solar Water Splitting Devices, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 4347.
10. Акар, К., Динсер, И. Анализ и оценка комбинированной фотоэлектрохимической системы непрерывного типа для получения водорода. *Альтернатив. энергетика и экология*. 2016. № 9–10 (197–198). С. 66. [Akar, K. and Dinser, I., Analysis and evaluation of a continuous type combined photoelectrochemical system for hydrogen production, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2016, no. 9–10 (197–198), p. 66.]
11. *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, van de Krol, R. and Grätzel, M., Eds, Berlin: Springer Science+Business Media, 2012. 321 p.
12. Bourguignon, C., Moine, A., Huet, A., Kervella, Y., Windle, Ch.D., Massin J., Artero, V., Chavarot-Kerlidou, M., and Demadrille, R., Photoelectrochemical Hydrogen Production by a Cobalt Tetrapyrrolyl Catalyst Using Push-Pull Dye-Sensitized NiO Photocathodes, *Adv. Energy Mater.*, 2023, vol. 4, article number 2300095.
13. Kumar, M., Meena, B., Subramanyam, P., Suryakala, D., and Subrahmanyam, Ch., Recent trends in photoelectrochemical water splitting: the role of cocatalysts, *NPG Asia Mater.*, 2022, vol. 14, article number 88.
14. Trasatti, S., *Electrochemical theory. Hydrogen evolution, in Reference module in chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Reedijk, J., Ed., Amsterdam: Elsevier Science Ltd., 2009, p. 41.
<https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00022-8>
15. Guo, F., Macdonald, Th.J., Sobrido, A.J., Liu, L., Feng, J., and He, G., Recent advances in ultralow-Pt-loading electrocatalysts for the efficient hydrogen evolution, *Adv. Sci.*, 2023, vol. 10, article number 2301098.
16. Devadas, B., Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials, *Electrochem. Commun.*, 2016, vol. 72, p. 135.
17. Xiao, Yu.-X., Ying, J., Liu, H.-W., and Yang, X.-Yu., Pt-C interactions in carbon-supported Pt-based electrocatalysts, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2023, vol. 17, p. 1677.
18. Qin, X., Ola, O., Zhao, J., Yang, Z., Tiwari, S.K., Wang, N., and Zhu, Y., Recent Progress in Graphene-Based Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction, *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, article number 1806.
19. Scremin, J., Joviano dos Santos, I.V., Hughes, J.P., Ferrari, A.G.-M., Valderrama, E., Zheng, W., Zhong, X., Zhao, X., Sartori, E.J.M., Crapnell, R.D., Rowley-Neale, S.J., and Banks, C.E., Platinum nanoparticle decorated vertically aligned graphene screen-printed electrodes: electrochemical characterisation and exploration towards the hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 2020, vol. 12, p. 18214.
20. Арсатов, А.В., Добровольский, Ю.А. Неуглеродные носители катализаторов для низкотемпературных топливных элементов. *Альтернатив. энергетика и экология*, 2009. № 8 (76). С. 162. [Arsatov, A.V. and Dobrovolskiy, Y.A., Non-carbon catalyst carriers for low-temperature fuel cells, *Альтернативная Энергетика и Экология* (in Russian), 2009, no. 8 (76), p. 162.]
21. Samad, Sh., Loh, K. Sh., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T., and Daud, W.R.W., Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2018, vol. 43, p. 7823.
22. Zhang, X., Sa, R., Yang, Sh., Zhou, F., Jiang, Zh., and Wang, R., A non-carbon catalyst support upgrades the intrinsic activity of ruthenium for hydrogen evolution electrocatalysis via strong interfacial electronic effects, *Nanoenergy*, 2020, vol. 75, article number 104981.
23. Gao, Q., Zhang, W., Shi, Zh., Yang, L., and Tang, Y., Structural design and electronic modulation of transition-metal-carbide electrocatalysts toward efficient hydrogen evolution, *Adv. Mater.*, 2019, vol. 31, article number 1802880.
24. Yang, X.G. and Wang C.Y., Nanostructured tungsten carbide catalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, vol. 86, article number 224104.
25. Huang, J., Hong, W., Li, J., Wang, B., and Liu, W., High-performance tungsten carbide electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, vol. 4, p. 1078.
26. Sohail, U., Pervaiz, E., Ali, M., Khosa, R., Shauk, A., and Abdullah, U., Role of tungsten carbide (WC) and its hybrids in electrochemical water splitting application – A comprehensive review, *FlatChem*, 2022, vol. 35, article number 100404.
27. Han, N., Yang, K.R., Lu, Zh., Li, Y., Xu, W., Gao, T., Cai, Zh., Zhang, Y., Batista, V.S., Liu, W., and Sun X.,

- Nitrogen-doped tungsten carbide nanoarray as an efficient bifunctional electrocatalyst for water splitting in acid, *Natur. Commun.*, 2018, vol. 924, article number 924.
28. Brankovic, S.R., Wang, J.X., and Adžić, R.r., Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces, *Surf. Sci.*, 2001, vol. 474, p. L173.
 29. Alia, S.M., Yan, Y.S., and Pivovar, B.S., Galvanic displacement as a route to highly active and durable extended surface electrocatalysts, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, vol. 4, p. 3589.
 30. Kong, X., Wu, H.-T., Lu, K., Zhang, X., Zhu, Y., and Lei, H., Galvanic Replacement Reaction: Enabling the Creation of Active Catalytic Structures, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2023, vol. 15, p. 41205.
 31. Podlovchenko, B.I. and Maksimov, Yu.M., Peculiarities of surface layer formation at galvanic displacement of lead by platinum. Activity of Pd⁰(Pb) composites in FAOR, *J. Electroanal. Chem.*, 2019, vol. 840, p. 376.
 32. Sarkar, A. and Manthiram, A., Synthesis of Pt@Cu Core–Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt⁴⁺ Ions and Their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C*, 2010, vol. 114, p. 4725.
 33. Ercolano, G., Farina, F., Stievano, L., Jones, D.J., Rozière, J., and Cavaliere, S., Preparation of Ni@Pt core@shell conformal nanofibre oxygen reduction electrocatalysts *via* microwave-assisted galvanic displacement, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, vol. 9, p. 6920.
 34. Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Batalov, R.S., and Filatova, E.A., $n\text{Ru} \cdot m\text{Pt} \cdot (\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ composite prepared by surface redox reaction as a highly active electrocatalyst for carbon monoxide and methanol oxidation, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 300, p. 274.
 35. Кузнецов, В.В., Подловченко, Б.И., Фролов, К.В., Волков, М.А., Ханин, Д.А. Использование гальванического вытеснения для синтеза катализаторов Pt/карбид (Mo_2C , ZrC , NbC), высокоактивных в реакции выделения водорода. *Электрохимия*. 2022. Т. 58. С. 644. [Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Frolov, K.V., Volkov, M.A., and Khanin, D.A., The Use of Galvanic Displacement for Synthesizing Pt/Carbide (Mo_2C , ZrC , NbC) Catalysts Highly Active in the Hydrogen Evolution Reaction, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 896.]
 36. Kuznetsov, V.V., Podlovchenko, B.I., Frolov, K.V., Volkov, M.A., and Khanin D.A., A new promising Pt(Mo_2C) catalyst for hydrogen evolution reaction prepared by galvanic displacement reaction, *J. Solid State Electrochem.*, 2022, vol. 26, p. 2183.
 37. Сыркин, В.Г. *CVD-метод. Химическая паровая металлизация*, М.: Наука, 2000, 496 с. [Syркин, V.G., *CVD method. Chemical vapor deposition* (in Russian), Moscow: Nauka, 2000. 496 p.]
 38. Dushik, V.V., Rozhanskii, N.V., Lifshits, V.O., Rybkina, T.V., and Kuzmin V.P., The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, *Mater. Lett.*, 2018, vol. 228, p. 164.
 39. Курлов, А.С., Гусев, А.И. Фазовые равновесия в системе W-C и карбиды вольфрама. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 7. С. 687. [Kurlov, A.S. and Gusev, A.I., Phase equilibria in the W-C system and tungsten carbides, *Russ. Chem. Rev.*, 2006, vol. 75, p. 617.]
 40. Williamson, E.H., Gee, M., Robertson, D., Watts, J.F., Whiting, M.J., and Yeomans, J.A., Wear performance and characterization of coatings for nuclear applications: WC-(W, Cr)₂C-Ni and hard chromium plate, *Wear*, 2019, vol. 430–431, p. 169.
 41. Weidman, M.C., Esposito, D.V., Hsu, T.-Ch., and Chen, J.G., Comparison of electrochemical stability of transition metal carbides (WC , W_2C , Mo_2C) over a wide pH range, *J. Power Sources*, 2012, vol. 202, p. 11.
 42. Shirley, D.A., High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B*, 1972, vol. 5, p. 4709.
 43. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. *Справочник*, под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. С. 8–10. [*Synthesis of complex compounds of platinum group metals* (in Russian), Moscow: Nauka, 1964. p. 8–10.]
 44. Hall, M.D., Daly, H.L., Zhang, J.Z., Zhang, M., Alderden, R.A., Pursche, D., Foranc, G.J., and Hambley, T.W., Quantitative measurement of the reduction of platinum(IV) complexes using X-ray absorption near-edge spectroscopy (XANES), *Metallomics*, 2012, vol. 4, p. 568.
 45. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, p. 711.
 46. Łukaszewski, M., Soszko, M., and Czerwiński, A., Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes – an overview, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2016, vol. 11, p. 4442.
 47. Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J., *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, New York: Marcel Dekker, 1985. 848 p.
 48. Nave, M.I. and Kornev, K.G., Complexity of Products of Tungsten Corrosion: Comparison of the 3D Pourbaix Diagrams with the Experimental Data, *ММТА*, 2017, vol. 48А, p. 1414.
 49. *Термические константы веществ: Вып. 1–10/Отв. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1965–1982. Электронная база данных: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>. [Thermal constants of substances: Vol. 1–10, Glushko, V.P., Ed., Moscow: VINITI, 1965–1982. Electronic database: <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html/welcome.html>].*
 50. Göhl, D., Mingers, A.M., Geiger, S., Schalenbach, M., Cherevko, S., Knossalla, J., Jalalpoor, D., Schüth, F., Mayrhofer, K.J.J., and Ledendecker, M., Electrochemical stability of hexagonal tungsten carbide in the potential window of fuel cells and water electrolyzers in-

- vestigated in a half-cell configuration, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 270, p. 70.
51. Электронная база данных <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Pt/PE>, <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/W/PE>. [Electronic database <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/Pt/PE>, <https://srdata.nist.gov/xps/QueryByElmType/W/PE>].
52. Смирнов, М.Ю., Калинин, А.В., Вовк, Е.И., Бухтияров, В.И. Анализ состояния окисления частиц платины в нанесенных катализаторах методом двойного дифференцирования линий РФЭС. *Журн. структурной химии*. 2016. Т. 57(6). С. 76. [Smirnov, M.Y., Kalinkin, A.V., Vovk, E.I., and Bukhtiyarov, V.I., Analysis of oxidation state of platinum particles in supported catalysts by double differentiation of XPS lines, *J. Struct. Chem.*, 2016, vol. 57(6), p. 1127.]
53. Beden, B., Lamy, C., Tacconi, N.R., and Arvia, A.J., The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis, *Electrochim. Acta*, 1990, vol. 35, p. 691.
54. Jeon, M.K., Daimon, H., Lee, K.R., Nakahara, A., and Woo, S.I., CO tolerant Pt/WC methanol electro-oxidation catalyst, *Electrochem. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 2692.
55. Vidaković, T., Christov, M., and Sundmacher, K., A method for rough estimation of the catalyst surface area in a fuel cell, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, vol. 39, p. 213.
56. Rudi, S., Cui, Ch., Gan, L., and Strasser, P., Comparative Study of the Electrocatalytically Active Surface Areas (ECSAs) of Pt Alloy Nanoparticles Evaluated by H_{upd} and CO-stripping voltammetry, *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, p. 408.
57. Shao, M., Odell, J.H., Choi, S.-I., and Xia, Y., Electrochemical surface area measurements of platinum- and palladium-based nanoparticles, *Electrochem. Commun.*, 2013, vol. 31, p. 46.
58. Breiter, M.W., Comparison of CO adsorption on smooth platinum metal electrodes in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, vol. 180, p. 25.
59. Huang, J., Hong, W., Li, J., Wang, B., and Liu, W., High-performance tungsten carbide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction, *Sustain. Energy Fuels*, 2020, vol. 4, p. 1078.
60. Zóltowski, P., Hydrogen evolution reaction on smooth tungsten carbide electrodes, *Electrochim. Acta*, 1980, vol. 25, p. 1547.