

УДК 541.6+544.1+544.6

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО РУТЕНИЕМ, ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

© 2024 г. А. А. Бельмесов<sup>а, \*</sup>, Л. В. Шмыглева<sup>а</sup>, Н. В. Романова<sup>а</sup>, М. З. Галин<sup>а</sup>, А. В. Левченко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

\*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2023 г.

После доработки 15.03.2024 г.

Принята к публикации 19.03.2024 г.

В работе исследовались электрокатализаторы на основе платинированных оксидов  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  с разным содержанием рутения для применения в качестве рабочего электрода твердотельных потенциометрических сенсоров на  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Увеличение содержания рутения не влияет на размер частиц платины, но снижает ее содержание в металлическом состоянии. В работе представлены данные рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов и сканирующей электронной микроскопии. Полученные электрокатализаторы исследовались в качестве материала рабочего электрода в сенсорах водорода и монооксида углерода с концентрациями в потоке воздуха от 1 до 50 000 ppm. На характеристики сенсоров влияют состав оксидного носителя и его структура. Для практического применения рекомендованы электрокатализаторы со структурой рутила, содержание рутения определяется анализируемым диапазоном концентраций  $\text{CO}$ .

**Ключевые слова:** потенциометрические газовые сенсоры, водородные сенсоры,  $\text{CO}$ -сенсоры, платинированный оксид титана, электрокатализаторы, оксидные носители

DOI: 10.31857/S0424857024090018, EDN: OIILFE

## ELECTROCATALYSTS BASED ON PLATINIZED TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH RUTHENIUM FOR HYDROGEN AND CARBON MONOXIDE POTENTIOMETRIC SENSORS

A. A. Belmesov<sup>а, \*</sup>, L. V. Shmygleva<sup>а</sup>, N. V. Romanova<sup>а</sup>, M. Z. Galin<sup>а</sup>, A. V. Levchenko<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

\*e-mail: belmesovaa@mail.ru

Received November 22, 2023; revised March 15, 2024; accepted March 19, 2024

In this work, electrocatalysts based on platinized  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  oxides with different ruthenium contents were studied for usage as a working electrode for solid-state potentiometric sensors for  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ . Increasing the ruthenium content does not affect the particle size of platinum, but reduces its content in the metallic state. The work presents data from X-ray phase and X-ray fluorescence analyzes and scanning electron microscopy. The resulting electrocatalysts were studied as working electrode materials in hydrogen and carbon monoxide sensors with concentrations in the air flow from 1 to 50 000 ppm. The characteristics of the sensors are affected by the composition of the oxide carrier and its structure. For practical usage, the electrocatalysts with a rutile structure are recommended; the ruthenium content is determined by the analyzed range of  $\text{CO}$  concentrations.

**Keywords:** potentiometric gas sensors, hydrogen sensors,  $\text{CO}$  sensors, platinized titanium oxide, electrocatalysts, oxide carriers

## ВВЕДЕНИЕ

Переход к возобновляемым источникам энергии является актуальной задачей во всем мире [1]. Для решения этой задачи необходима разработка эффективных материалов и технологий для разработки различных электрохимических устройств (в том числе водородно-воздушных топливных элементов), а также получения и хранения водорода, основными методами производства которого являются электролиз воды и риформинг органических соединений [2]. Побочным продуктом при производстве водорода может быть монооксид углерода, наличие которого сильно снижает мощностные характеристики низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов (один из основных видов мобильных источников энергии в водородной энергетике) и искажает сигнал водородных сенсоров [3]. Принцип работы этих устройств основан на протекании электрохимических реакций с участием водорода и кислорода, для которых благородные металлы являются катализаторами, и платина, в частности, наиболее эффективна среди них [4–9]. Однако использование платины в чистом виде оказывает негативное влияние на характеристики электрохимических устройств в силу того, что платина отравляется даже следовыми количествами монооксида углерода из-за очень низкой скорости окисления монооксида углерода на платине при комнатной температуре. Поэтому в качестве требований для материала рабочего электрода таких сенсоров можно выделить следующие: высокие величины каталитической активности в реакциях электроокисления водорода и/или монооксида углерода и электронной проводимости, стабильность в условиях работы сенсора, устойчивость к полному отравлению монооксидом углерода при рабочей температуре сенсора.

Использование оксидных носителей облегчает электроокисление монооксида углерода на платине за счет уменьшения потенциала окисления при комнатной температуре [3, 4, 10–14] и повышает устойчивость к высоким перенапряжениям в кислых средах, где ускоряется коррозия углеродных материалов [15]. Среди платинированных оксидов различной природы (например,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) диоксид титана привлекает к себе внимание из-за возможности его практического использования в качестве материала рабочего электрода в потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода

[4, 16, 17]. Введение в оксидный носитель легирующих добавок в виде металлов другой группы позволяет улучшать электрофизические свойства получаемых материалов. Среди легирующих металлов для  $\text{TiO}_2$  (Ru [3, 17–19], Fe [20, 21], Nb [19], Bi [22]) наличие рутения позволяет получать материал рабочего электрода для потенциометрических сенсоров, обратимо реагирующих на монооксид углерода при комнатной температуре [16, 17]. Отметим, что использование золота вместо платины менее перспективно, так как такие сенсоры имеют меньший отклик [4]. Помимо состава рабочего электрода потенциометрических сенсоров на их свойства влияет и кристаллическая структура носителя платины. Так, в работе [3] показано, что потенциал начала окисления монооксида углерода на платине, нанесенной на  $\text{TiO}_2$  (в том числе и допированный Ru) со структурой рутила ниже по сравнению со структурой анатаза: для допированных образцов снижение потенциала достигает ~200 мВ. Остается неясным, как допирование рутением влияет на структуру платинированных  $\text{TiO}_2$ (Ru), размер частиц платины и ее электронное состояние, а также на свойства твердотельных потенциометрических сенсоров на водород и монооксид углерода в широком диапазоне концентраций, что и стало целью данной работы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материал рабочего электрода*

Синтез оксидных носителей  $\text{TiO}_2$ (Ru) с содержанием диоксида рутения  $x = 1–12$  мас. % осуществляли путем осаждения из 1 мас.% спиртового раствора  $\text{TiBu}_4$  (Acros Organics 99%) и 1 мас. %  $\text{RuCl}_3$  (х.ч.) 3 М водным раствором азотной кислоты (х.ч.), соотношение  $\text{TiBu}_4/\text{H}_2\text{O} = 1/1.5$  [18], синтез проводили при 25°C. Полученный гель оставляли созревать при комнатной температуре в течение недели, остаток растворителя удаляли фильтрованием. Полученный осадок промывали и отжигали при 300°C в течение 2 ч в воздушной атмосфере, затем при 800°C в водороде в течение 2 ч со скоростью нагрева 1°C/мин. Повышение температуры отжига  $\text{TiO}_2$  позволяет получить структуру рутила [3, 23, 24], а водородная атмосфера, по результатам квантово-химического моделирования [24], помогает увеличить проводимость и усиливает связывание платины с восстановленной поверхностью диоксида титана.

Осаждение платины на оксидный носитель производили полиольным методом путем

восстановления  $H_2PtCl_6$  (ч.) этиленгликолем (Sigma Aldrich), который выступал в роли растворителя и восстановителя [25]. Суспензию оксидного носителя в растворителе (1 мас. %) получали при помощи диспергатора Ultra Turrax в течение 10 мин при скорости 15 000 об/мин, затем в ультразвуковой ванне в течение одного часа.  $H_2PtCl_6$  добавляли в суспензию в виде 10 мас. % раствора в этиленгликоле при перемешивании. Синтез проводили при 140°C в течение 20 мин. Осадок центрифугировали с многократной промывкой тридистиллированной водой и сушили 4 ч при 60°C. Полученные электрокатализаторы на основе платинированного  $TiO_2(Ru)$  с разным содержанием рутения  $Ru_x$  (где  $x$  – массовое содержание диоксида рутения в носителе платины, в %;  $Ru_0$  соответствует недопированному платинированному оксиду  $Pt/TiO_2$ ) хранили при комнатной температуре и влажности для дальнейших исследований. Диапазон содержания диоксида рутения  $x$  выбран на основе данных фазовой диаграммы системы  $TiO_2 - RuO_2$  [26]: в данной области образуются однофазные твердые растворы на основе  $TiO_2$ .

*Характеризация исследуемых электрокатализаторов*

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре АДП-2-01 ( $Cu K_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр) с использованием программы для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии ДРОН. Для определения фазового состава съемку проводили в интервале углов  $2\theta = 20-80^\circ$  (шаг перемещения блока детектирования – 0.05, время накопления – 2 с). Образец для съемки

готовили путем смачивания вазелиновым маслом и запрессовывания в кварцевую кювету с помощью скальпеля. Расчет параметров кристаллической решетки и области когерентного рассеяния (ОКР) проводили с использованием программного обеспечения Jana2006.

Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Zeiss LEO SUPRA 25. Ускоряющее напряжение варьировалось в пределах 4–5 кВ.

Содержание платины в полученных образцах определяли рентгенофлуоресцентным анализом (“X-Арт М”) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Zeiss LEO SUPRA 25) и составляло  $10 \pm 0.5$  мас. %. Характерные данные энергодисперсионного рентгеновского микроанализа на примере образца  $Ru_{12}$  приведены на рис. 1.

Состояние платины в образцах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Specs RHOIBOS 150 MCD с использованием монохроматизированного излучения  $Mg_{K\alpha}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ); мощность излучения – 225 Вт. Обзорные спектры регистрировали с шагом по энергии 1 эВ при энергии пропускания анализатора 40 эВ. Электронное состояние атомов определяли по данным полученных прецизионных РФЭ-спектров отдельных фотоэлектронных линий с шагом 0.03 эВ при энергии пропускания анализатора. Все спектры регистрировали после достижения вакуума  $3 \times 10^{-10}$  Торр.

*Сенсоры*

Исследования сенсорных свойств платинированных оксидов титана, допированных

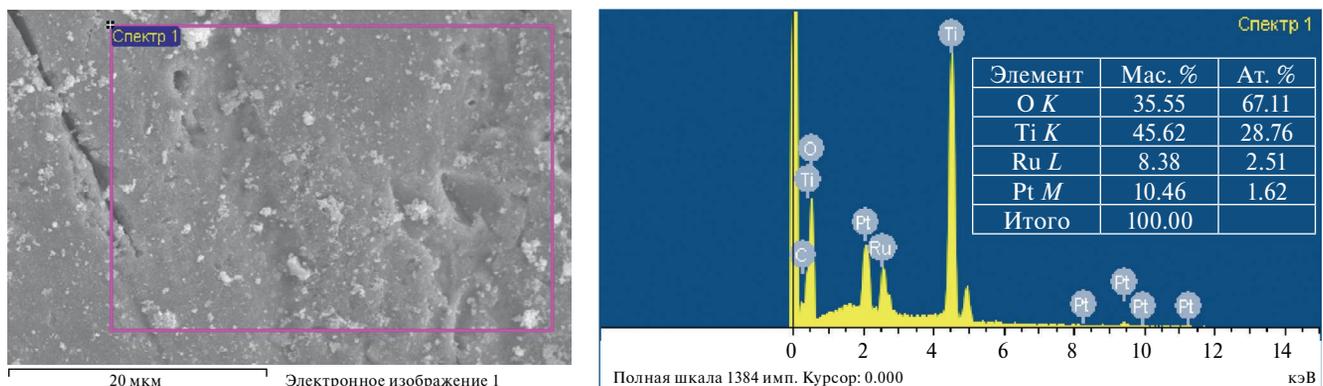


Рис. 1. Микрофотография и соответствующие данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии образца  $Ru_{12}$ .

рутением, проводили на электрохимических ячейках состава:

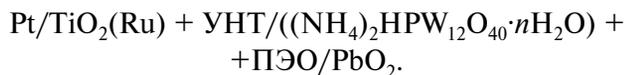
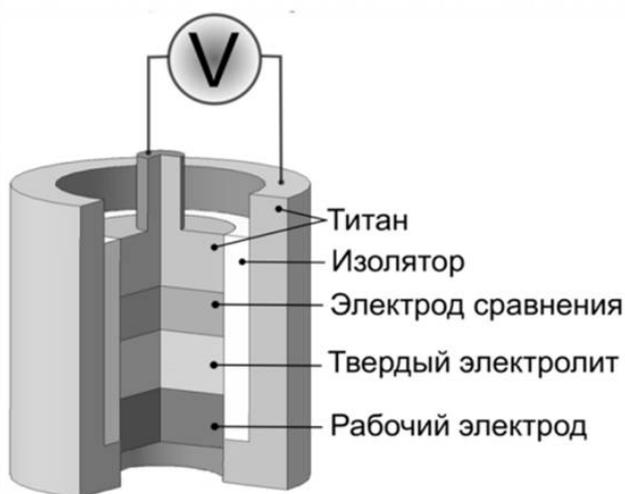


Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 2. Полученные электрокатализаторы использовали в качестве материала рабочего электрода, для увеличения электронной проводимости (от  $10^{-8}$ ... $10^{-6}$  [3] до  $3 \times 10^{-2}$  См/см) к ним добавляли 5 мас. % углеродных нанотрубок (УНТ) диаметром 1–5 нм и удельной площадью поверхности  $280 \text{ м}^2/\text{г}$  [3, 17, 27]. В качестве твердого протон-проводящего электролита применяли аммонийную соль фосфорновольфрамной кислоты  $((\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O})$  [17, 28], для увеличения механической прочности которой при прессовании добавляли 7 мас. % полиэтиленоксида (ПЭО). Диоксид свинца служил электродом сравнения ( $\text{PbO}_2$  является типичным материалом электрода сравнения в твердотельных потенциометрических сенсорах на водород и монооксид углерода [16, 17, 28–31]). Ячейка готовилась послойным прессованием компонентов при давлении  $1 \text{ т}/\text{см}^2$  и естественных условиях окружающей среды, сначала прессовали твердый электролит, а затем к нему с разных сторон припрессовывали рабочий электрод и электрод сравнения. Диаметр рабочего электрода составлял 5 мм, масса – 5 мг.

Устройство используемой газовой системы подробно описано в [32]. Электрохимическую



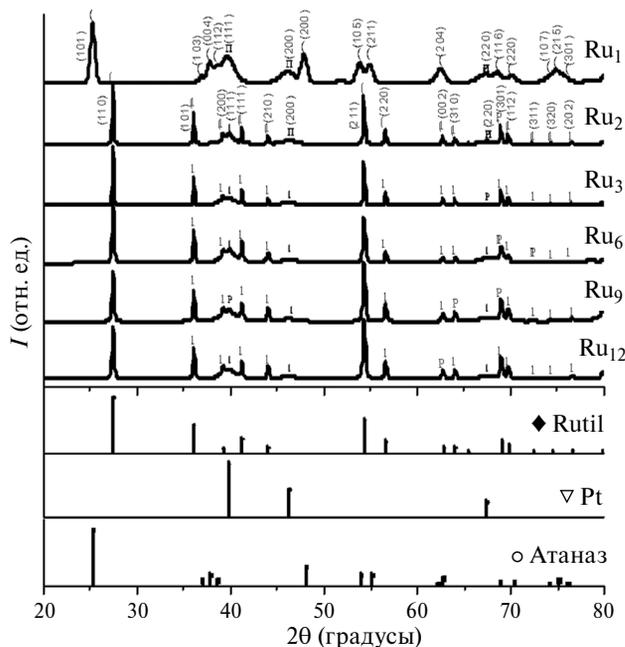
**Рис. 2.** Схема электрохимической ячейки для исследования сенсорных свойств исследуемых материалов.

ячейку помещали в термостатируемый сосуд с постоянной влажностью, через который пропускались все тестируемые газы. Концентрацию газов задавали соотношением потоков окружающего воздуха, водорода и монооксида углерода при помощи высокоточных регуляторов потока газа “Bronkhos EI-flow”. Концентрацию анализируемого газа варьировали от 1 до 50 000 ppm (с погрешности не более 5%) и изменяли скачкообразно с повторением одинаковой концентрации 5–8 раз. Электрохимическая ячейка подключалась к прибору с входным сопротивлением  $10^{11}$  Ом (АЦП “Элинс ADCP-5”). Измерения проводили при температуре  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  и относительной влажности  $66 \pm 1\%$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Аттестация материалов

Полученные образцы платинированных оксидов с различным содержанием диоксида рутения имеют сходное положение пиков рентгеновской дифракции, за исключением образца  $\text{Ru}_1$  (рис. 3). Пики на дифрактограммах соответствуют платине и оксидной фазе. В случае образца  $\text{Ru}_1$  носитель платины имеет структуру анатаза (файл ICDD PDF-2 № 21-1272), для остальных исследуемых оксидных носителей характерна структура рутила (файл ICDD PDF-2 № 21-1276). Интенсивность



**Рис. 3.** Рентгенограммы исследуемых платинированных оксидов. Для сравнения приведены штрих-диаграммы  $\text{TiO}_2$  (рутила и анатаза) и металлической платины.

расположенного при  $2\Theta = 27.5^\circ$  максимума рентгеновской дифракции фазы рутила, относящегося к кристаллографической плоскости (110), уменьшается по мере увеличения содержания оксида рутения в сложном оксиде: при содержании  $\text{RuO}_2$  более 6% наиболее интенсивным становится пик при  $2\Theta = 54.3^\circ$ , соответствующий плоскости (211) (табл. 1). Отсутствие неидентифицированных пиков на рентгенограммах при увеличении степени допирования диоксидом рутения свидетельствует об образовании твердых растворов замещения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  ионами  $\text{Ru}^{4+}$ .

Рассчитанные параметры кристаллической решетки оксидного носителя со структурой рутила не зависят от содержания  $\text{RuO}_2$  и составляют  $a = b = 4.595(1) \text{ \AA}$ . Для параметра наблюдается некоторая тенденция к уменьшению при увеличении содержания оксида рутения, но в среднем  $c = 2.960(1) \text{ \AA}$ , что соответствует литературным данным [33]. Отсутствие изменения параметров решетки рутила связано с близкими величинами ионных радиусов титана и рутения (0.745 и 0.760  $\text{ \AA}$ , соответственно,  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Ru}^{4+}$ ). Размеры ОКР ( $L_{\text{РФА}}$ ) оксидов и частиц платины определяли по формуле Шеррера по трем наиболее интенсивным пикам: (101), (200) и (004) для  $\text{Ru}_1$  и (110), (211) и (101) для остальных образцов. Полученные величины  $D_{\text{РФА}}$  приведены в табл. 1. Увеличение содержания Ru в образцах с 1 до 3 мас. % приводит к увеличению  $D_{\text{РФА}}$  оксида от 17 до 41 нм, однако при дальнейшем увеличении степени допирования диоксида титана диоксидом рутением наблюдается уменьшение ОКР до 33–35 нм и отсутствие зависимости  $D_{\text{РФА}}$

от содержания Ru. По литературным данным, размеры ОКР недопированного  $\text{TiO}_2$  варьируются в зависимости от методики синтеза в диапазоне 10–81 нм для рутила и 9–13 нм для анатаза [23].

Параметр кристаллической решетки частиц Pt на поверхности  $\text{TiO}_2(\text{Ru})$  со структурой анатаза несколько больше ( $a = 3.933 \text{ \AA}$ ) по сравнению со структурой рутила ( $a = 3.916\text{--}3.927 \text{ \AA}$ ) (для металлической платины  $a = 3.92(1) \text{ \AA}$  [34]). Причина влияния структуры оксидного носителя на параметр  $a$  платины остается неясной, поэтому данный эффект структуры требует дополнительного изучения. Величина  $D_{\text{РФА}}$  платины не зависит от состава и структуры оксидного носителя и лежит в области 6–8 нм (табл. 1).

Микрофотографии синтезированных платинированной оксидов показали, что платина равномерно распределена по поверхности оксидного носителя независимо от его состава (рис. 4а). При нанесении платины на недопированный  $\text{TiO}_2$  распределение частиц имеет узкий ассиметричный вид с максимумом при 6 нм (рис. 4б). Допирование диоксида титана  $\text{RuO}_2$  приводит к уширению распределения частицы Pt по размеру: для образцов с  $x = 6$  и 9% наблюдается плато в области 5–10 нм. Распределение частиц Pt по размерам образцов с рутением описывается уравнением Гаусса с R-фактором 0.91–0.99. Средние значения размера частиц не зависят от состава оксидного носителя и лежат в области  $d = 6\text{--}7$  нм (табл. 1), что коррелирует с данными РФА.

На рис. 5 показаны спектральные области фотоэлектронных линий Pt 4f для полученных электрокатализаторов, на основании которых

**Таблица 1.** Структура оксидного носителя, параметры кристаллической решетки, отношение интенсивностей наиболее интенсивных пиков рутила, размер ОКР оксида и платины, определенных по данным РФА ( $D_{\text{РФА}}$ ), и средневзвешенный размер частиц платины по данным СЭМ ( $d$ )

Образец	Фаза $\text{TiO}_2$	Оксидный носитель		Pt $a$ (Å)	$I_{(211)}/I_{(110)}$	$D_{\text{РФА}}$ , нм		$d(\text{Pt})$ , нм (СЭМ)
		$a = b$ (Å)	$c$ (Å)			оксид	Pt	
$\text{TiO}_2^*$	Анатаз	3.785(1)	9.513(1)	–	0.600	–	–	5.0
	Рутил	4.593(1)	2.959(1)					
$\text{Ru}_1$	Анатаз	3.796(1)	9.523(1)	3.933(1)	–	17	6	5.8
$\text{Ru}_2$	Рутил	4.596(1)	2.961(1)	3.923(1)	0.875	27	6	6.1
$\text{Ru}_3$	Рутил	4.594(1)	2.960(1)	3.927(1)	0.734	41	6	5.5
$\text{Ru}_6$	Рутил	4.593(1)	2.960(1)	3.916(1)	0.832	35	8	7.0
$\text{Ru}_9$	Рутил	4.594(1)	2.960(1)	3.923(1)	1.280	33	6	6.8
$\text{Ru}_{12}$	Рутил	4.594(1)	2.959(1)	3.923(1)	1.283	33	6	6.2

\* Данные файлов ICDD PDF-2 (№ 21-1272 и 21-1276).

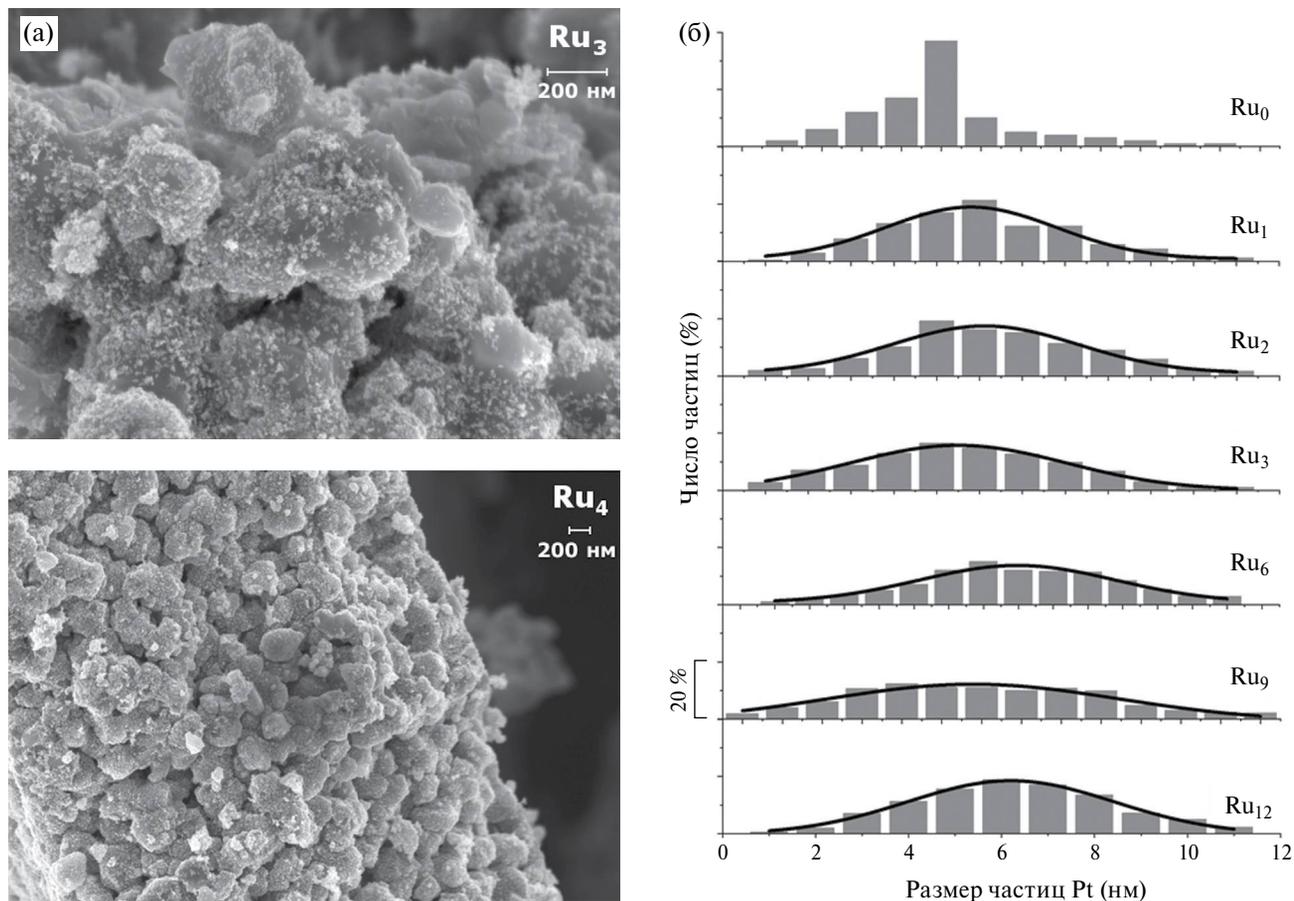


Рис. 4. Микрофотографии образцов  $Ru_3$  и  $Ru_4$  (а) и распределение частиц Pt по размерам для исследуемых электрокатализаторов  $Ru_x$  (б).

проведен анализ электронных состояний платины. При анализе спектров вклад  $Ti\ 3s$  с энергией связи  $E_{св} = 75$  эВ не учитывался из-за его пренебрежительно малой интенсивности. Спектры Pt  $4f$  были проанализированы с помощью стандартного метода деконволюции пиков несколькими смешанными кривыми Гаусса–Лоренца. Для спин-орбитальных дублетов Pt  $4f_{7/2}$  – Pt  $4f_{5/2}$

отношение интенсивностей пиков в дуплете составляет 4:3, а сдвиг пиков – 3.33 эВ.

Спектры всех образцов хорошо описываются 6 пиками или тремя дуплетами, соответствующими платине в трех зарядовых состояниях (металлическая платина, моно- и диоксид [35–39]). Самый интенсивный дуплет платины в металлическом состоянии с  $E_{св} = 71.3$  и 74.6 эВ имеет ассиметричную форму с удлинением в сторону

Таблица 2. Положения пиков Pt  $4f_{7/2}$  и относительные интенсивности (площади) дуплетов, полученных при деконволюции спектров Pt  $4f$  исследуемых платинированных оксидов

Образец	$E_{св} (Pt4f_{7/2}),$ эВ			$I, \%$		
	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>	Pt <sup>0</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Pt <sup>4+</sup>
$Ru_0$	71.28	73.41	75.22	81.5	12.5	6.1
$Ru_1$	71.25	73.01	74.82	79.9	15.2	4.9
$Ru_2$	71.17	72.60	74.60	79.6	15.9	4.5
$Ru_3$	71.03	72.51	74.23	79.4	15.3	5.3
$Ru_9$	71.08	72.67	74.40	78.3	16.9	4.7
Объемная Pt [36–39]	71.1–71.3	72.4–72.5	74.2–74.5	–	–	–

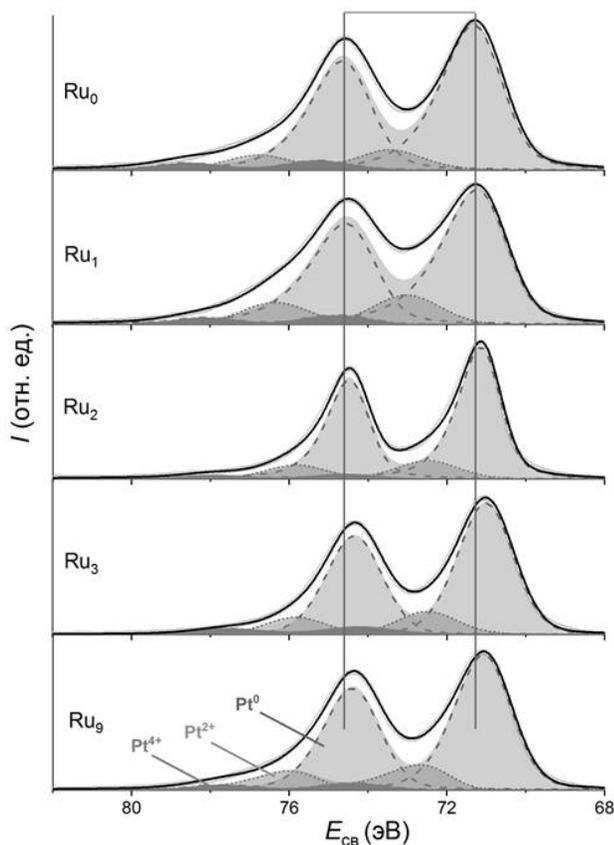


Рис. 5. РФЭ-спектры Pt 4f исследуемых электрокатализаторов.

бóльших энергий связи, характерную для металлов платиновой группы [35, 40–42]. Относительная интенсивность (площадь) дуплета, соответствующего Pt<sup>0</sup>, в этих образцах составляет ~82% (табл. 2). В отличие от литературных данных, где наблюдается сильный сдвиг положения пиков дуплета платины Pt<sup>0</sup> на недопированном оксиде титана в область меньших энергий, связанный с усилением взаимодействия платины с носителем [8, 37, 43–45], в данной работе энергия связи соответствует объемной металлической платине (71.1–71.3 эВ). При допировании TiO<sub>2</sub> с увеличением содержания диоксида рутения положение пиков Pt<sup>0</sup> смещается в область меньших энергий на 0.1–0.3 эВ, что может быть связано с появлением примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана при допировании его RuO<sub>2</sub> [18], что и приводит к увеличению электронной плотности на платине.

Относительные интенсивности (площади) дуплетов окисленных форм платины Pt<sup>2+</sup> и Pt<sup>4+</sup> в исследуемых электрокатализаторах намного меньше восстановленной формы (табл. 2). При этом содержание Pt<sup>4+</sup> составляет 5–6% и практически не зависит от содержания оксида рутения

в оксиде. Допирование оксида титана диоксидом рутением приводит к увеличению относительной интенсивности окисленной формы Pt<sup>2+</sup> на 3–4% за счет снижения содержания металлической платины.

### Сенсорные свойства

Была исследована чувствительность сенсоров с материалом рабочего электрода на основе исследуемых электрокатализаторов к индивидуальным газам (водороду и монооксиду углерода) в потоке воздуха. Примеры изменения концентрации тестируемого газа и напряжения разомкнутой цепи (V<sub>OC</sub>) сенсоров приведены на рис. 6. Отсутствие ухудшения в конечном напряжении разомкнутой цепи сенсоров при определении СО свидетельствует о толерантности исследуемых материалов к этому газу [16, 17, 29]. На вид временных зависимостей V<sub>OC</sub> не влияет природа и концентрация тестируемого газа, изменяется лишь величина конечного напряжения разомкнутой цепи (V<sub>st</sub>), стационарная величина после изменения концентрации водорода или монооксида углерода.

В случае если процесс релаксации определяется скоростью электрохимической реакции, то отклик сенсора на изменение концентрации активного компонента в потоке воздуха описывается уравнением:

$$\Delta V_{OC} = (V_{st} - V_{onset}) (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (1)$$

где ΔV<sub>OC</sub> – изменение выходного сигнала потенциометрического датчика за время t с момента изменения концентрации тестируемого

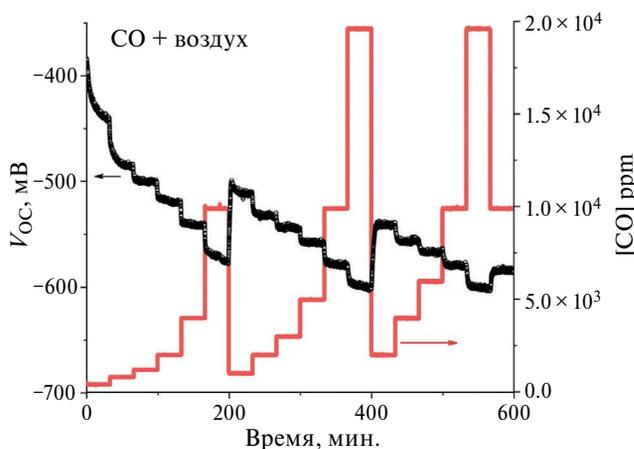


Рис. 6. Пример изменения концентрации монооксида углерода и напряжения разомкнутой цепи сенсорной ячейки с рабочим электродом на основе Ru<sub>1</sub> от времени.

компонента (для которой  $\Delta V_{OC} = 0$  при  $t = 0$  и  $\Delta V_{OC} \rightarrow V_{st} - V_{onset}$  при  $t \rightarrow \infty$ ),  $V_{st}$  – сигнал потенциометрического датчика, стабилизированный после изменения концентрации (отклик сенсора),  $V_{onset}$  – сигнал потенциометрического сенсора до изменения концентрации,  $\tau$  – постоянная времени. В нашем случае все кривые релаксации можно описать функцией, состоящей из быстрого показателя ( $\tau_1$ ) и медленного показателя ( $\tau_2$ ):

$$\Delta V_{OC} = A_1 (1 - \exp(-t/\tau_1)) + A_2 (1 - \exp(-t/\tau_2)), \quad (2)$$

где  $A_1 + A_2 = V_{st} - V_{onset}$ . Пример аппроксимации экспериментальных данных приведен на рис. 7. Доля медленной компоненты  $A_2/(A_1 + A_2)$  не зависит от типа газа, в случае увеличения концентрации ее величина лежит в пределах от 0.24 до 0.34 ( $\tau_2/\tau_1 = 6-8$ ), при уменьшении концентрации доля медленной компоненты в некоторых случаях возрастает до 0.45 (отношение постоянных времени также возрастает  $\tau_2/\tau_1 = 12-17$ ). При этом состав оксидного носителя не влияет на эти величины. Следовательно, наличие медленной компоненты можно отнести к перемешиванию газа в свободном объеме измерительной системы и далее не принимать во внимание.

Расчет времени релаксации (время достижения 90% стабилизированного сигнала  $V_{st}$ )  $t_{90}$  при такой методике проведения эксперимента затруднителен в силу того, что каждая последующая концентрация анализируемого газа задавалась сразу после предыдущей, без продувки сенсоров чистым воздухом после каждой величины концентрации (рис. 6). Так, для конкретного случая, представленного на рис. 7 (увеличение концентрации водорода от 400 до 4 000 ppm), наблюдается некоторое уменьшение  $t_{90}$  от 2.5 до 2.1 мин при увеличении содержания диоксида рутения в материале рабочего электрода от 1 до 12 мас. %. При замене анализируемого газа на монооксид углерода также наблюдается уменьшение времени релаксации, но величины его составляют  $\sim 7-10$  мин. В целом, сравнение времен релаксации сенсоров с литературными данными проблематично в силу того, что в разных работах подача анализируемого газа на сенсор подается разными способами. Например, в данной работе и работе [17] подача газа и изменение его концентрации происходят в потоке воздуха;  $t_{90}$  в зависимости от концентрации газа измеряется минутами (от нескольких единиц до нескольких десятков). Сенсорная система с таким же анодным материалом при

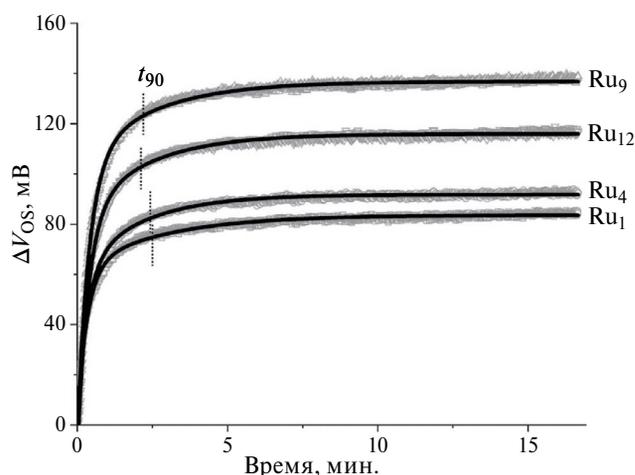
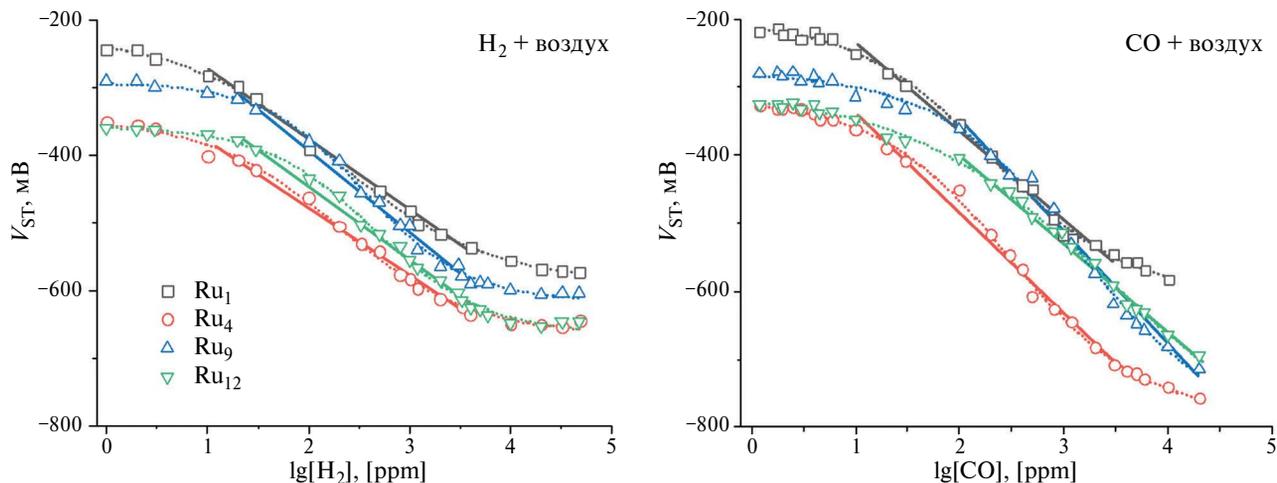


Рис. 7. Временные кривые зависимости изменения напряжения разомкнутой цепи сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами при увеличении концентрации водорода в воздухе от 400 до 4 000 ppm: экспериментальные (серые точки) и расчетные кривые по формуле (2) (черные линии). Пунктирными линиями обозначены времена релаксации.

подаче газа путем впрыскивания определенного объема в полувакуумированный сосуд с измерительной ячейкой показывает времена релаксации 10–45 с при относительно концентрации водорода 100 ppm, а при концентрациях  $> 1\ 000$  ppm менее 1 с [16]. Авторы работ [4–6, 46, 47], исследовавшие различные оксидные системы в качестве носителя платины и золота, не указали методику подачи анализируемого газа (измерения проводили с использованием синтетического воздуха), при этом  $t_{90}$  лежит в пределах от нескольких минут до нескольких часов при концентрациях CO 500–1 000 ppm.

В исследуемом диапазоне концентраций анализируемого газа 1–50 000 ppm величина  $V_{st}$  имеет S-образную зависимость от логарифма концентрации как  $H_2$ , так и CO (рис. 8). Таким образом, в указанном диапазоне достигается нижний и верхний пределы обнаружения определяемых газов. Особенно явно это наблюдается в случае определения водорода в воздухе: независимо от содержания оксидного носителя линейный участок лежит в области от 20 до 4 000 ppm. При замене водорода в потоке воздуха монооксидом углерода наблюдается зависимость пределов обнаружения CO от состава оксидного носителя: при содержании диоксида рутения  $x \leq 4\%$  пределы обнаружения сенсоров не изменяются по сравнению с определением  $H_2$ , с увеличением  $x > 4\%$  линейный участок концентрационной зависимости  $V_{st}$  сдвигается в область



**Рис. 8.** Концентрационные зависимости конечного напряжения разомкнутой цепи сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами (точки – экспериментальные данные, сплошные линии – аппроксимация уравнением (3), пунктирные линии – линии для удобства зрительного восприятия).

бóльших концентраций 100–20 000 ppm (рис. 7, табл. 2). В целом, рабочий диапазон газовых сенсоров с исследуемыми электрокатализаторами способны определить изменение концентрации водорода и монооксида углерода в пределах двух порядков.

Линейный участок концентрационных кривых конечного напряжения разомкнутой цепи изучаемых сенсоров описывается уравнением:

$$V_{st} = V_0 + k \lg[c], \quad (3)$$

где  $k$  – эмпирический коэффициент, определяющий чувствительность сенсоров (величину, на которую изменяется  $V_{st}$  при изменении концентрации определяемого газа в 10 раз),  $V_0$  в данном случае – величина  $V_{st}$  при концентрации газа 1 ppm. Результаты аппроксимации экспериментальных данных уравнения (3) приведены в табл. 3. При определении водорода чувствительность сенсоров составляет 100–120 мВ/дек, чувствительность сенсоров к изменению СО выше (130–170 мВ/дек). Максимальной чувствительностью в обоих случаях обладает сенсор с образцом Ru<sub>9</sub>. Стоит отметить, что поведение исследуемых газовых сенсоров имеет не-нернстовский характер ( $k > 30$  мВ/дек). Отклонение от нернстовской зависимости связано с протеканием нескольких конкурирующих электрохимических реакций окисления водорода и/или монооксида углерода и восстановления кислорода воздуха. В этом случае потенциал электрода принимает значение, при котором реализуется

равенство скоростей реакций окисления и восстановления, такой потенциал называют смешанным (подробнее описано в обзоре [48]), поэтому наклон линейной части концентрационных зависимостей напряжения разомкнутой цепи может отличаться от нернстовского. Такое поведение характерно для потенциометрических газовых сенсоров [16, 29, 30, 46, 49]. Полученные сенсоры имеют сравнимые или превосходящие характеристики (чувствительность и диапазон определяемых концентраций) по сравнению с известными в литературе сенсорными системами (табл. 3).

В данной работе основным компонентом газовых смесей является воздух, а доля примесей определяемых газов не превышает единиц %, поэтому можно считать, что во всем измеряемом диапазоне концентраций H<sub>2</sub> и СО концентрация кислорода постоянна. Отклонение от линейности при низких концентрациях анализируемых газов можно объяснить тем, что скорость их электроокисления в этом диапазоне лимитирована диффузией молекул газа к поверхности электрода. При концентрациях водорода выше 4 000 ppm высокая скорость его окисления приводит к образованию фазы жидкой воды, что, в свою очередь, создает диффузионные ограничения скорости электрохимических процессов. В случае СО его молекулы при адсорбции блокируют активную поверхность платины, препятствуя электровосстановлению кислорода (происходит смена потенциалопределяющих процессов). Увеличенная скорость окисления

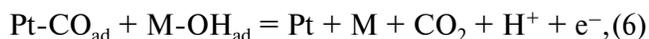
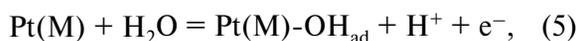
Таблица 3. Параметры уравнения (3) для сенсорных ячеек с разным составом рабочего электрода

Материал рабочего электрода	H <sub>2</sub>		CO		Литература
	c, ppm	k, мВ/дек	c, ppm	k, мВ/дек	
Ru <sub>0</sub>	50...4000	75	200...800; 1000...4000	142; 188	Данная работа
Ru <sub>1</sub>	10...4 000	104	10...4 000	129	Данная работа
Ru <sub>4</sub>	10...4 000	103	10...4 000	146	Данная работа
Ru <sub>9</sub>	20...4 000	123	100...20 000	169	Данная работа
Ru <sub>12</sub>	20...4 000	109	100...20 000	133	Данная работа
10% Pt/TiO <sub>2</sub> (Ru)	100...10 000	88–140	–	–	[16]
10% Pt/SnO <sub>2</sub> (Sb)	100...10 000	102	100...10 000	104	[30]
3% Pt/SnO <sub>2</sub> (Sb)	100...10 000	46–71	100...10 000	46–71	[29]
Pt sponge	500...50 000	275	–	–	[28]
5% Pt/C-АПП*	–	–	100...1 000	38	[47]
3% Pt-АПП*	–	–	100...1 000	35	[47]
2% Au/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10...3000	5–20	10...3000	25–35	[4]
2% Au/SnO <sub>2</sub>	50...3000	35	10...3000	35	[5]
WO <sub>3</sub> -ОГ†	50...300	70–82	–	–	[50]
46.3% Pt/C	50...300	35	–	–	[50]

\* АНН – анионпроводящий полимер.

† ОГ – оксид графена.

монооксида углерода при комнатной температуре происходит за счет окисления адсорбированного CO<sub>ад</sub> на атомах Pt OH-группой, образующейся на активных центрах Ru и Ti при более отрицательных потенциалах, чем на Pt, по бифункциональному механизму. Окисление CO на платинированном оксиде происходит со следующими стадиями [14]:



где M = Ru или Ti.

Исследование сенсоров при одновременном присутствии водорода и монооксида углерода в потоке воздуха в концентрациях 100–10 000 ppm показало наличие зависимости от состава и структуры оксидного носителя. Так, сенсор с рабочим электродом на основе TiO<sub>2</sub> со структурой рутила не обладает селективностью ни к монооксиду углерода, ни к водороду [17]. Применение платинированного

диоксида титана со структурой анатаза позволяет получить сенсор с селективностью к CO (рис. 9а), однако на его концентрационной зависимости в области концентраций 1 000 ppm наблюдается скачкообразный перегиб, что при практическом применении такого сенсора усложнит его калибровку. Причина появления скачкообразного перегиба на концентрационных зависимостях V<sub>st</sub> сенсоров на H<sub>2</sub> и CO описана в работах [51–53]. Показано, что такой перегиб возникает из-за нелинейного изменения скорости одной из электрохимических реакций (обычно электровосстановления кислорода). В случае рассматриваемых в данной работе сенсоров это явление можно описать так: для сенсоров с рабочим электродом с носителем на основе анатаза при определенной концентрации CO происходит блокирование поверхности платины молекулами CO [53], что резко снижает скорость электровосстановления кислорода, что в свою очередь изменяет сенсорный отклик. На концентрационных зависимостях это проявляется в виде наблюдаемого скачка или перегиба. Электродокатализаторы с рабочим электродом на основе платинированного оксида со структурой рутила более устойчивы к отравлению CO за счет электронного эффекта

(называемого эффектом лиганда [54, 55]): из-за смещения энергетических уровней платины (рис. 5) снижается энергия связи Pt–CO. Это, в свою очередь, приводит к смещению перегиба/скачка в область больших концентраций CO вне исследуемого в данной работе диапазона концентраций.

При допировании TiO<sub>2</sub> оксидом рутения, с сохранением структуры анатаза, перегиб сохраняется, но он становится менее выраженным (рис. 9б). При большем содержании рутения в оксидном носителе образцы имеют структуру рутила (табл. 1), что и обуславливает изменение поведения сенсоров в среде, содержащей монооксид углерода. Такие сенсоры также селективны к CO в присутствии водорода при отсутствии каких-либо перегибов на концентрационных зависимостях V<sub>ст</sub>, незначительные изменения наблюдаются для концентрации H<sub>2</sub> 5 000 и более ppm (рис. 9в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование электрокаталитических материалов на основе платинированных TiO<sub>2</sub>(Ru) показало независимость среднего размера частиц Pt (6–8 нм) от состава носителя. Во всех изученных образцах платина присутствует в трех зарядовых состояниях, при этом относительная интенсивность спектрального дуплета платины в восстановленном состоянии составляет 78–82%. Область рабочих концентраций потенциометрических газовых сенсоров с исследуемыми электрокаталитическими системами составляет 2 порядка от 10–100 до 4 000–20 000 ppm, в зависимости от анализируемого газа и содержания диоксида рутения. Чувствительность всех исследуемых сенсоров при определении монооксида углерода составляет 130–170 мВ/дек. Обнаружено влияние состава и структура TiO<sub>2</sub>(Ru) на характеристики твердотельных потенциометрических сенсоров на CO, в том числе при его селективном определении в присутствии водорода в потоке воздуха. Использование TiO<sub>2</sub>(Ru) со структурой анатаза приводит к появлению перегиба на прямолинейном участке концентрационных зависимостей из-за резкого снижения скорости электровосстановления кислорода. Для практического использования рекомендуется использовать оксидный носитель со структурой рутила; содержание Ru должно быть не выше 4% для определения концентраций CO ниже

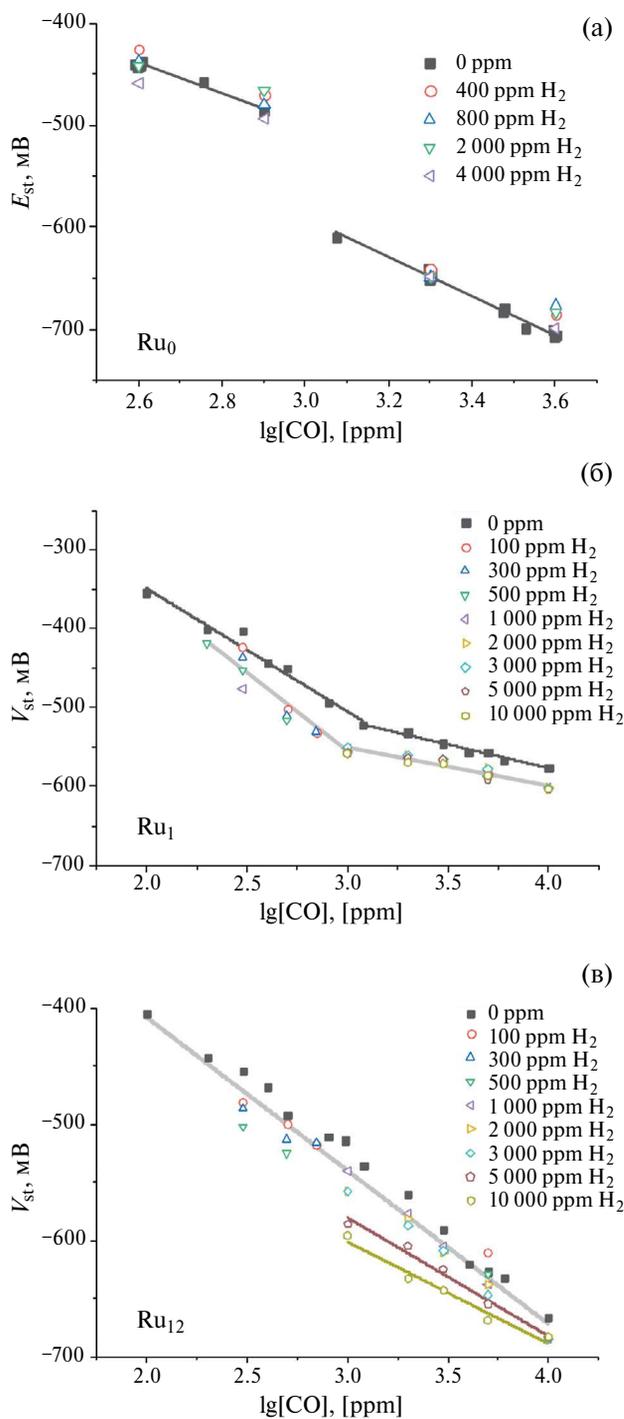


Рис. 9. Зависимости напряжения разомкнутой цепи сенсоров от концентрации H<sub>2</sub> для сенсоров с рабочим электродом на основе Ru<sub>0</sub> (а), Ru<sub>1</sub> (б) и Ru<sub>12</sub> (в) при их одновременном присутствии в потоке воздуха.

4 000 ppm и 9–12% для определения более высоких концентраций (до 20 000 ppm).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Получение электрокатализаторов и их характеристика выполнены в соответствии с государственным заданием (№ государственной регистрации 122112100037-4), исследование электрокатализаторов в потенциометрических газовых сенсорах в соответствии с государственным заданием (№ государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5). Работа частично выполнена с использованием оборудования Центра компетенций по технологиям новых и мобильных источников энергии и Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филиппов, С.П., Ярославцев, А.Б. Водородная энергетика: перспективы развития и материалы. *Успехи химии*. 2021. Т. 90. С. 627. [Filippov, S.P. and Yaroslavtsev, A.B., Hydrogen energy: development prospects and materials, *Russ. Chem. Rev.*, 2021, vol. 90, p. 627.]
2. Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Preethi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N.V., and Rajesh Banu, J., Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review, *Biore-sour. Technol.*, 2021, vol. 319, p. 124175.
3. Бельмесов, А.А., Баранов, А.А., Левченко, А.В. Анодные электрокатализаторы для топливных элементов на основе Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 570. [Belmesov, A.A., Baranov, A.A., and Levchenko, A.V., Anodic electrocatalysts for fuel cells based on Pt/Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 493.]
4. Goto, T., Hyodo, T., Ueda, T., Kamada, K., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., CO-sensing properties of potentiometric gas sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded metal oxide electrodes, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 232.
5. Hyodo, T., Goto, T., Ueda, T., Kaneyasu, K., and Shimizu, Y., Potentiometric carbon monoxide sensors using an anion-conducting polymer electrolyte and Au-loaded SnO<sub>2</sub> electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B300.
6. Hyodo, T., Takamori, M., Goto, T., Ueda, T., and Shimizu, Y., Potentiometric CO sensors using anion-conducting polymer electrolyte: Effects of the kinds of noble metal-loaded metal oxides as sensing-electrode materials on CO-sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.*, 2019, vol. 287, p. 42.
7. Formo, E., Peng, Z., Lee, E., Lu, X., Yang, H., and Xia, Y., Direct Oxidation of methanol on Pt nanostructures supported on electrospun nanofibers of anatase, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 9970.
8. Ahmad, W., Park, E., Lee, H., Kim, J.Y., Kim, B.C., Jurng, J., and Oh, Y., Defective domain control of TiO<sub>2</sub> support in Pt/TiO<sub>2</sub> for room temperature formaldehyde (HCHO) remediation, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, vol. 538, p. 147504.
9. Wang, C., Yang, J., Li, J., Luo, C., Xu, X., and Qian, F., Solid-state electrochemical hydrogen sensors: A review, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, vol. 48, p. 31377.
10. Liu, X., Chen, J., Liu, G., Zhang, L., Zhang, H., and Yi, B., Enhanced long-term durability of proton exchange membrane fuel cell cathode by employing Pt / TiO<sub>2</sub> / C catalysts, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 4098.
11. Chhina, H., Campbell, S., and Kesler, O., Ex situ Evaluation of tungsten oxide as a catalyst support for PEMFCs, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. B533.
12. Mahajan, S. and Jagtap, S., Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: A review, *Appl. Mater. Today*, 2020, vol. 18, p. 100483.
13. Lin, R., Cao, C., Zhang, H., Huang, H., and Ma, J., Electro-catalytic activity of enhanced CO tolerant cerium-promoted Pt/C catalyst for PEM fuel cell anode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, p. 4648.
14. Spasojević, M., Marković, D., and Spasojević, M., Mathematical model of electrocatalysis of methanol oxidation at the mixture of nanocrystals of platinum and ruthenium dioxide, *Rev. Roum. Chim.*, 2022, vol. 67, p. 473.
15. Gurrola, M.P., Guerra-Balcázar, M., Álvarez-Contreras, L., Nava, R., Ledesma-García, J., and Arriaga, L.G., High surface electrochemical support based on Sb-doped SnO<sub>2</sub>, *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, p. 826.
16. Leonova, L., Shmygleva, L., Ukshe, A., Levchenko, A., Chub, A., and Dobrovolsky, Y., Solid-state hydrogen sensors based on calixarene–12-phosphatotungstic acid composite electrolytes, *Sensors Actuators B Chem.*, 2016, vol. 230, p. 470.
17. Бельмесов, А.А., Левченко, А.В., Паланкоев, Т.А., Леонова, Л.С., Укше, А.Е., Чикин, А.И., Букун, Н.Г. Электрохимические сенсоры на основе платинированного Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 926. [Belmesov, A.A., Levchenko, A.V., Palankoev, T.A., Leonova, L.S., Ukshe, A.E., Chikin, A.I., and Bukun, N.G., Electrochemical sensors based on platinized Ti<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 831.]
18. Colomer, M.T. and Jurado, J.R., Structural, microstructural, and electrical transport properties of TiO<sub>2</sub>–RuO<sub>2</sub> ceramic materials obtained by polymeric sol–gel route, *Chem. Mater.*, 2000, vol. 12, p. 923.
19. Фролова, Л.А., Добровольский, Ю.А. Платиновые электрокатализаторы на основе оксидных но-

- сителей для водородных и метанольных топливных элементов. Изв. Акад. Наук, Сер. Хим., 2011. Т. 60. С. 1076. [Frolova, L.A. and Dobrovolsky, Y.A., Platinum electrocatalysts based on oxide supports for hydrogen and methanol fuel cells, *Russ. Chem. Bull.*, 2011, vol. 60, p. 1101.]
20. Yin, Y., Huang, C., Luo, X., and Xu, B., Iron behavior during the continuous phase transition of iron-doped titanium dioxide determined via high-temperature in-situ X-ray diffraction, rietveld refinement, and density functional theory studies, *J. Mater. Res. Technol.*, 2023, vol. 23, p. 2426.
  21. Ferreira, H.S., Ferreira, H.S., da Silva, M.V.S., da Rocha, M. da G.C., Bargiela, P., Rangel, M. do C., Eguiluz, K.I.B., and Salazar-Banda, G.R., Improved electrocatalytic activity of Pt supported onto Fe-doped TiO<sub>2</sub> toward ethanol oxidation in acid media, *Mater. Chem. Phys.*, 2020, vol. 245, p. 122753.
  22. Moradi, M., Khorasheh, F., and Larimi, A., Pt nanoparticles decorated Bi-doped TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for CO<sub>2</sub> photo-reduction into CH<sub>4</sub>, *Sol. Energy*, 2020, vol. 211, p. 100.
  23. Wetchakun, N., Incessungvorn, B., Wetchakun, K., and Phanichphant, S., Influence of calcination temperature on anatase to rutile phase transformation in TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, *Mater. Lett.*, 2012, vol. 82, p. 195.
  24. Зюбин, А.С., Зюбина, Т.С., Добровольский, Ю.А., Бельмесов, А.А., Волохов, В.М. Наночастицы платины на различных типах поверхности диоксида титана: квантово-химическое моделирование. *Журн. неорганической химии*. 2014. Т. 59. С. 1038. [Zyubin, A.S., Zyubina, T.S., Dobrovolskii, Y.A., Bel'mesov, A.A., and Volokhov, V.M., Platinum nanoparticles on different types of titanium dioxide surface: A quantum-chemical modeling, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, p. 816.]
  25. Герасимова, Е.В., Букун, Н.Г., Добровольский, Ю.А. Электрокаталитические свойства катализаторов на основе углеродных нановолокон с различным содержанием платины. *Изв. АН. Сер. Хим.* 2011. Т. 60. С. 1021. [Gerasimova, E. V., Bukun, N.G., and Dobrovolsky, Y.A., Electrocatalytic properties of the catalysts based on carbon nanofibers with various platinum contents, *Russ. Chem. Bull.*, 2011, vol. 60, p. 1045.]
  26. Jacob, K.T. and Subramanian, R., Phase Diagram for the System RuO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> in air, *J. Phase Equilibria Diffus.*, 2008, vol. 29, p. 136.
  27. Volodin, A.A., Belmesov, A.A., Murzin, V.B., Fursikov, p. V., Zolotareno, A.D., and Tarasov, B.P., Electro-conductive composites based on titania and carbon nanotubes, *Inorg. Mater.*, 2013, vol. 49, p. 656.
  28. Treglazov, I., Leonova, L., Dobrovolsky, Y., Ryabov, A., Vakulenko, A., and Vassiliev, S., Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics, *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 106, p. 164.
  29. Shmygleva, L.V., Chub, A.V., and Leonova, L.S., Solid-state potentiometric sensors with platinized SnO<sub>2</sub>(Sb) and calixarene/phosphotungstic acid composite electrolyte selective to CO in hydrogen-air atmosphere, *Sensors Actuators B Chem.*, 2021, vol. 349, p. 130823.
  30. Шмыглева, Л.В., Старков, А.В., Леонова, Л.С. Влияние состава материала рабочего электрода на основе Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) на свойства сенсоров на водород и монооксид углерода. *Электрохимия*. 2023. Т. 59. С. 333. [Shmygleva, L.V., Starkov, A.V., and Leonova, L.S., The Effect of the working electrode material based on Pt/SnO<sub>2</sub>(Sb) on the properties of hydrogen and carbon-monoxide sensors, *Russ. J. Electrochem.*, 2023, vol. 59. p. 441.]
  31. Укше, Е.А., Леонова, Л.С. Потенциометрический водородный сенсор с протонным твердым электролитом. *Электрохимия*. 2011. Т. 92. С. 1427. [Ukshe, E. and Leonova, L., Potentiometric hydrogen sensors with proton conducting solid electrolytes, *Sov. Electrochem.*, 1992, vol. 28, p. 1166.]
  32. Левченко, А.В., Укше, А.Е., Федотова, А.А. Кинетика процессов на границе H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Pt, H<sub>2</sub> в зависимости от содержания платины на электроде. *Электрохимия*. 2011. Т. 46. С. 776. [Levchenko, A. V., Ukshe, A.E., and Fedotova, A.A., Kinetics of processes occurring at a H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/Pt, H<sub>2</sub> interface depending on the platinum content on the electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, p. 726.]
  33. Gonzalez Szwacki, N., Fabrykiewicz, P., Sosnowska, I., Fauth, F., Suard, E., and Przeniosło, R., Orthorhombic symmetry and anisotropic properties of rutile TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 2023, vol. 127, p. 19240.
  34. Arblaster, J.W., Crystallographic Properties of Ruthenium, *Platin. Met. Rev.*, 1997, vol. 41, p. 12.
  35. Vovk, E.I., Kalinkin, A. V., Smirnov, M.Y., Klembovskii, I.O., and Bukhtiyarov, V.I., XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 17297.
  36. Tiernan, M.J. and Finlayson, O.E., Effects of ceria on the combustion activity and surface properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. B Environ.*, 1998, vol. 19, p. 23.
  37. Kozlova, E.A., Lyubina, T.P., Nasalevich, M.A., Vorontsov, A.V., Miller, A.V., Kaichev, V.V., and Parmon, V.N., Influence of the method of platinum deposition on activity and stability of Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the photocatalytic oxidation of dimethyl methylphosphonate, *Catal. Commun.*, 2011, vol. 12, p. 597.
  38. Smirnov, M.Y., Kalinkin, A. V., and Bukhtiyarov, V.I., X-ray photoelectron spectroscopic study of the interaction of supported metal catalysts with NO<sub>x</sub>, *J. Struct. Chem.*, 2007, vol. 48, p. 1053.
  39. Vikrant, K., Weon, S., Kim, K.-H., and Sillanpää, M., Platinized titanium dioxide (Pt/TiO<sub>2</sub>) as a multifunctional catalyst for thermocatalysis, photocatalysis,

- and photothermal catalysis for removing air pollutants, *Appl. Mater. Today*, 2021, vol. 23, p. 100993.
40. Zanfoni, N., Avril, L., Imhoff, L., Domenichini, B., and Bourgeois, S., Direct liquid injection chemical vapor deposition of platinum doped cerium oxide thin films, *Thin Solid Films*, 2015, vol. 589, p. 246.
  41. Kibis, L.S., Svintsitskiy, D.A., Stadnichenko, A.I., Slavinskaya, E.M., Romanenko, A. V., Fedorova, E.A., Stonkus, O.A., Svetlichnyi, V.A., Fakhruddinova, E.D., Vorokhta, M., Šmíd, B., Doronkin, D.E., Marchuk, V., Grunwaldt, J.-D., and Boronin, A.I., In situ probing of Pt/TiO<sub>2</sub> activity in low-temperature ammonia oxidation, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, vol. 11, p. 250.
  42. Stakheev, A.Y., Shulga, Y.M., Gaidai, N.A., Telegina, N.S., Tkachenko, O.P., Kustov, L.M., and Minachev, K.M., New evidence for the electronic nature of the strong metal-support interaction effect over a Pt/TiO<sub>2</sub> hydrogenation catalyst, *Mendeleev Commun.*, 2001, vol. 11, p. 186.
  43. Colmenares, J.C., Magdziarz, A., Aramendia, M.A., Marinas, A., Marinas, J.M., Urbano, F.J., and Navio, J.A., Influence of the strong metal support interaction effect (SMSI) of Pt/TiO<sub>2</sub> and Pd/TiO<sub>2</sub> systems in the photocatalytic biohydrogen production from glucose solution, *Catal. Commun.*, 2011, vol. 16, p. 1.
  44. Jiao, J., Wei, Y., Chi, K., Zhao, Z., Duan, A., Liu, J., Jiang, G., Wang, Y., Wang, X., Han, C., et al., Platinum nanoparticles supported on TiO<sub>2</sub> photonic crystals as highly active photocatalyst for the reduction of CO<sub>2</sub> in the presence of water, *Energy Technol.*, 2017, vol. 5, p. 877.
  45. Huang, H. and Leung, D.Y.C., Complete elimination of indoor formaldehyde over supported Pt catalysts with extremely low Pt content at ambient temperature, *J. Catal.*, 2011, vol. 280, p. 60.
  46. Hyodo, T., Goto, T., Takamori, M., Ueda, T., and Shimizu, Y., Effects of Pt loading onto SnO<sub>2</sub> electrodes on CO-sensing properties and mechanism of potentiometric gas sensors utilizing an anion-conducting polymer electrolyte, *Sensors Actuators B Chem.*, 2019, vol. 300, p. 127041.
  47. Hyodo, T., Ishibashi, C., Matsuo, K., Kaneyasu, K., Yanagi, H., and Shimizu, Y., CO and CO<sub>2</sub> sensing properties of electrochemical gas sensors using an anion-conducting polymer as an electrolyte, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 82, p. 19.
  48. Ramaiyan, K.P. and Mukundan, R., Editors' choice—review—recent advances in mixed potential sensors, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, p. 037547.
  49. Dobrovolsky, Y., Leonova, L., and Vakulenko, A., Thermodynamic equilibria and kinetic reversibility of the solid electrolyte/electron conductor/gas boundary at low temperature, *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, p. 1017.
  50. Ahmad Fauzi, A.S., Hamidah, N.L., Sato, S., Shintani, M., Putri, G.K., Kitamura, S., Hatakeyama, K., Quitain, A.T., and Kida, T., Carbon-based potentiometric hydrogen sensor using a proton conducting graphene oxide membrane coupled with a WO<sub>3</sub> sensing electrode, *Sensors Actuators B Chem.*, 2020, vol. 323, p. 128678.
  51. Bouchet, R., Siebert, E., and Vitter, G., Polybenzimidazole-based hydrogen sensors II. Effect of the electrode preparation, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, p. 3548.
  52. Rosini, S. and Siebert, E., Electrochemical sensors for detection of hydrogen in air: model of the non-Nernstian potentiometric response of platinum gas diffusion electrodes, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 2943.
  53. Maskell, W.C., Inorganic solid state chemically sensitive devices: electrochemical oxygen gas sensors, *J. Phys. E.*, 1987, vol. 20, p. 1156.
  54. Molochas, C. and Tsiakaras, P., Carbon monoxide tolerant pt-based electrocatalysts for H<sub>2</sub>-PEMFC applications: Current Progress and Challenges, *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 1127.
  55. Ye, S., CO-tolerant catalysts. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer London, p. 759–834.