

УДК 541.138

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И АДсорБИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ**

**Е. К. Тусеева** ✉, **В. Г. Жигалина\***, **О. М. Жигалина\***, **В. И. Жилов**, **О. А. Хазова**

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31,*

*\*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН  
119333, Россия, Москва, Ленинский пр., 59*

✉ E-mail: elenatusseeva@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2014 г.

В работе исследованы композиты, состоящие из микроколичеств платины, полимеров и углеродных нанотрубок. Целью исследования было выяснение влияния природы функциональных групп полимеров на структуру и электрокаталитические свойства композитов. Структура композита платина/полистиролсульфонат натрия/углеродные нанотрубки/стеклоуглерод была исследована методами электронной микроскопии, электронной микроскопии высокого разрешения, электронной микроскопии с детектором тёмного поля, электронной дифракции. Количество платины определяли методом адсорбционно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Электрохимические исследования показали, что каталитическая активность этого композита в реакции окисления метанола значительно превосходит активность коммерческого катализатора Pt-ЕТЕК, а также других исследованных ранее композитов.

*Ключевые слова:* композиты платины с полимерами и углеродными нанотрубками, структурные и каталитические свойства композитов, окисление метанола.

**CATALYTIC LAYERS ON THE COMPOSITES OF POLYMERS, CARBON NANOTUBES AND ADSORBED PLATINUM PARTICLES**

**E. K. Tusseeva** ✉, **V. G. Zhigalina**, **O. M. Zhigalina**, **V. I. Zhilov**, **O. A. Hazov**

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninskii pr. 31; Moscow 119334, Russia  
Shubnikov Institute of Crystallography RAS, Leninskii pr. 59; Moscow 119071, Russia*

✉ E-mail: elenatusseeva@mail.ru

Received 03.03.2014

The composites contained ultra low amounts of platinum, polymers and carbon nanotubes (SWCNTs) were investigated. The main goal were to elucidate the influence of the polymer functional groups nature on the structure and on electrocatalytic activity of the composites. The structure of the composite Platinum/sodium polystyrenesulfonate (PSS)/SWCNTs/GC has been studied by TEM, HRSTEM, HAADF STEM and SAED methods. The loading of platinum was detected by ICP–AES. The electrochemical studies show high catalytic activity of the prepared composite in methanol oxidation reaction comparing to commercial catalyst Pt/C ETEK and other previously studied composites.

*Key words:* composites of platinum, polymer and SWCNTs, structure and electrocatalytic properties, methanol oxidation.

**ВВЕДЕНИЕ**

Несмотря на все усилия исследователей по поиску активных неплатиновых катализаторов для топливных элементов, платиновые металлы по-прежнему являются наиболее активными катализаторами анодных процессов окисления таких важнейших топлив, как этанол, метанол, муравьиная кислота и других, а также катодного процесса восстановления кислорода. Поэтому исследователи постоянно возвращаются к вопросу наиболее эффективного использования платины. Широко исследовано каталитическое поведение различных носителей катализатора, начиная от наиболее традиционных углеродных материалов, таких как сажа Vulcan XC-72, позволяющих получать на них дисперсные осадки

платиновых металлов. Углеродные материалы, однако, не отличаются коррозионной стойкостью в области положительных потенциалов (рабочей области катодов), что приводит к потере платины. Даже использование сравнительно новых углеродных материалов, таких, как углеродные нанотрубки, обладающих благодаря регулярности их строения большей коррозионной стойкостью, не решает проблемы значительной экономии платиновых металлов. В последние годы в качестве носителей катализатора активно используются оксиды титана [1, 2] и других металлов: индий-олово [3], оксид вольфрама [4, 5], оксид титана, допированный ниобием Nb-TiO<sub>2</sub> [6–9]. Последний особенно привлекателен, так как обладает высокой коррозионной стойкостью, электропро-

водностью и дополнительной каталитической активностью в сочетании с платиной.

В последнее время широкое распространение в качестве углеродной подложки получили двумерные пластинки графена благодаря высокой площади поверхности, химической стойкости и исключительно высокой электропроводности [10, 11]. Эти пластинки, однако, обладают свойством легко слипаться, поэтому применяют различные способы нековалентной функционализации, например с помощью ПДДА—поли(диаллилдиметиламмония хлорида) [12], которые препятствуют слипанию. Хорошие результаты получены на композитах, состоящих из полианилина (PANI), фосфорномолибденовой кислоты (НРМо) и графена (GS), образующих высокодисперсную подложку для платинового катализатора при окислении метанола [13]. Платина была нанесена на композит путём полиольного синтеза с использованием этиленгликоля как восстановителя. НРМо образует анионный слой на частицах графена, препятствуя их слипанию за счёт электростатического отталкивания. Сравнивая результаты окисления СО в адсорбированном слое и на циклических кривых в присутствии СО в растворе, авторы приходят к выводу, что на композитах Pt/PANI/НРМо/GS наблюдается более высокая электрохимически активная поверхность и более высокие удельные токи окисления. При нормировании токов окисления СО на истинную поверхность также наблюдается увеличение каталитической активности в присутствии НРМо, подтверждаемое тем фактом, что окисление адсорбированного СО на вольт-амперограммах начинается при менее положительном потенциале 0.437 В (относительно Ag/AgCl) по сравнению с коммерческим Pt/C катализатором (0.472 В). Таким образом, представленная композитная система улучшает как структурные, так и истинные каталитические свойства катализатора при окислении СО.

Хорошие результаты при окислении метанола, формальдегида и муравьиной кислоты были получены на углеродных нанотрубках с нанесёнными на них с помощью электрохимической полимеризации проводящими полимерами [14–20]. Полимерноуглеродный композит получали чаще всего с помощью электрополимеризации путём циклирования электрода с нанесённым на нём слоем функционализированных нанотрубок или непосредственно при циклировании электрода в растворе, содержащем суспензию нанотрубок. Каталитический слой платиновых металлов наносили химически или электрохимически. Полученные в [20] композиты одностенных углеродных нанотрубок и полианилина обладали высокой обратимой ёмкостью, механической прочностью создавали оптимальную структуру для

закрепления электроосаждённых Pt-Ru катализаторов, позволяя получать высокодисперсные слои с величиной удельной поверхности до  $200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при содержании Pt-Ru  $0.15\text{--}0.20 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ . Удельные токи окисления метанола на таких композитах в несколько раз превышали токи на стандартном углеродном носителе Vulcan XC-72 при одинаковом содержании платиновых металлов. При отнесении токов окисления к единице истинной поверхности токи оказывались близкими, что объясняет наблюдаемый каталитический эффект не увеличением истинной каталитической активности, а совершенствованием структуры катализатора.

Особый интерес представляют композитные структуры, позволяющие получать хорошие удельные токи при ультрамалых количествах ( $10\text{--}20 \text{ мкг} / \text{см}^2$ ) платиновых металлов. В предыдущей работе [21] авторы статьи получали композиты методом «слой за слоем» (LbL) путём адсорбции ПДДА на слое функционализированных одностенных углеродных нанотрубок, нанесённых на дисковый стеклоуглеродный электрод. Адсорбция протекает за счёт  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок. Затем электрод погружали в раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , при этом происходил обмен хлорид-ионов ПДДА на анионы  $\text{PtCl}_6^{2-}$ , которые восстанавливались на электроде электрохимически при 0.1 В или химически в растворе этиленгликоля. Полученный композит с содержанием Pt  $10\text{--}14 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$  обладал высокой каталитической активностью при отнесении токов к единице электрохимически активной поверхности, на порядок превышая аналогичные данные для коммерческого катализатора Pt-ЕТЕК. Аналогичные данные были получены в работе [22] с той разницей, что композиты готовили путём жидкофазного синтеза, а не путём сборки слой за слоем на электроде. В работе [23] отмечается, что каталитическая активность подобных композитов зависит от характера функциональной группы полимера, наибольшая активность наблюдалась на полистиролосульфоновой (ПСС) и полиакриловой кислотах (ПАК), имеющих анионные функциональные группы.

Целью настоящей работы было установить зависимость каталитической активности в реакции окисления метанола от природы полимера, входящего в состав композита, углеродных нанотрубок и малых количеств платины.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения проводили в стандартной ячейке, рабочий электрод представлял собой торец стеклоуглеродного стержня диамет-

ром 3 мм, запрессованного в тефлоновую рубашку, противэлектродом служила платинированная платиновая сетка большой поверхности, электродом сравнения – ртутно-сульфатный электрод. Все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (ОВЭ). На торец СУ электрода, зачищенного, отполированного и обезжиренного в концентрированном растворе щёлочи, наносили суспензию нанотрубок в изопропиловом спирте (содержащую 15% нафiona по массе) из расчёта количества нанотрубок 50 мкг/см<sup>2</sup> и высушивали. Перед нанесением нанотрубок электрод выдерживали при потенциале 2.0 В (ОВЭ) в течение 2 минут для разрыхления поверхности электрода с целью улучшения адгезии нанотрубок. В работе использовали однослойные углеродные нанотрубки (ОСНТ) высокой степени очистки с содержанием основного материала 95%. Методика нанесения слоя ПДДА описана в предыдущей статье [21] и состояла в том, что электрод помещали на 30 мин в раствор, содержащий 1 мг ПДДА в 1 мл 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ПДДА является сильным электролитом, который способен адсорбироваться на нанотрубках за счёт π-π взаимодействия с основными графеновыми плоскостями нанотрубок. Далее электрод промывали водой и помещали в ячейку с раствором 0.25 мМ H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и выдерживали при продувании аргоном в течение 1 ч при  $t = 70^{\circ}\text{C}$ . При этом происходил обмен Cl<sup>-</sup> ионов с анионами PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> и закрепление их на катионных функциональных группах ПДДА. Затем электрод промывали водой и восстанавливали анионы платины химически или электрохимически. В первом случае электрод помещали в ячейку с этиленгликолем (с добавлением 2.5 М КОН до pH=12.5) и восстанавливали при 90<sup>o</sup>C в течение 2 ч, во втором – восстанавливали электрохимически при потенциале 0.1 В 30 мин в 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при продувании аргоном.

В случае приготовления композита на основе нафiona на слой нанотрубок наносили 9.6 мкл спиртового раствора нафiona (1:100) и высушивали. Количество наносимого нафiona соответствовало содержанию платины на электроде 10 мкг·см<sup>-2</sup>, которая должна была образоваться в процессе полного обмена протонов нафiona на катионы платины с учётом обменной ёмкости нафiona. При этом учитывали также содержание нафiona в слое нанотрубок. Далее электрод помещали в ячейку с 0.12 М раствором соли Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и производили обмен протонов нафiona на катионы платины при температуре 70<sup>o</sup>C в течение 1 ч. Затем электрод промывали, помещали в рабочую ячейку с раствором 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и восстанавливали обмененные катионы Pt<sup>2+</sup> электрохимически при потенциале 0.01 В

в течение 1 ч, либо химически борогидридом натрия (0.1 М NaBH<sub>4</sub> + 0.1 М NaOH) при температуре 50<sup>o</sup>C в течение 1 ч. Электрод промывали, помещали в измерительную ячейку, подвергали катодно-анодной активации и снимали вольт-амперную кривую.

Для получения композита на основе полистиролсульфоновой кислоты электрод, покрытый слоем нанотрубок, помещали в раствор, содержащий 1 мг натриевой соли ПСС в 1 мл воды, и адсорбировали полимер в течение 30 мин при комнатной температуре. Электрод, покрытый слоем ПСС, промывали, помещали в ячейку с 0.12 М раствором катионной соли платины Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> и производили обмен при температуре 70<sup>o</sup>C в течение 2 ч. Далее электрод промывали, помещали в ячейку и восстанавливали обмененные катионы Pt<sup>2+</sup> при температуре 90<sup>o</sup>C в течение 1 ч химически этиленгликолем (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) (с добавлением раствора 2.5 М КОН до pH=12.5). После восстановления электрод промывали, помещали в измерительную ячейку, подвергали катодно-анодной активации и снимали вольт-амперную кривую.

Полученные электроды в дальнейшем обозначены как Pt/ПДДА/ОСНТ/СУ, Pt/НФ/ОСНТ/СУ и Pt/ПСС/ОСНТ/СУ.

Для проведения электронно-микроскопических исследований структуры композитов соскоб исследуемого композита наносили на медные сетки с углеродной подложкой после диспергирования в ацетоне в течение 10–15 мин. Исследования проводили методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), просвечивающе растровой электронной микроскопии с широкоугловым детектором тёмного поля (STEM HAADF) и электронной дифракции с помощью электронного микроскопа Tecnai G<sup>2</sup>30 ST при ускоряющем напряжении 300 кВ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

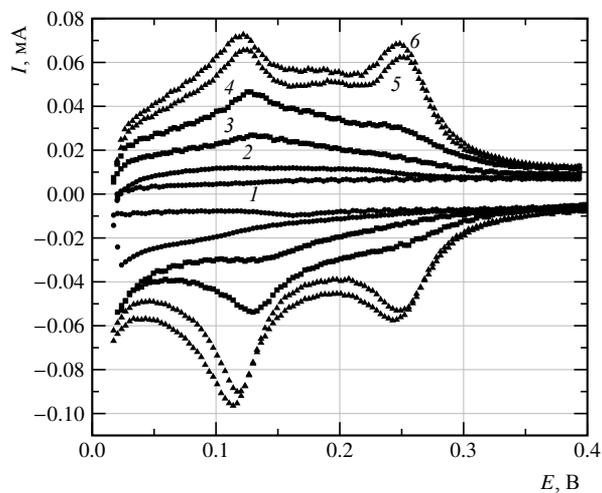
На композитах были получены вольт-амперные кривые в растворе 0.5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в атмосфере аргона (10 мВ·с<sup>-1</sup>). На рис. 1, а представлено несколько таких кривых, измеренных в водородной области потенциалов на электроде Pt/ПСС/ОСНТ/СУ при последовательном нанесении адсорбционных слоёв ПСС и платины с промежуточным восстановлением последней этиленгликолем. Как видно из рисунка, после первого же цикла получения композита появляется характерная для платины водородная область, которая нарастает с каждым слоем и вскоре принимает вид характерных для металлической платины водородных максимумов. Истинная поверхность

платины определялась по адсорбции водорода. Чтобы убедиться в том, что заряд, связанный с ёмкостью нанотрубок, не вносит существенного вклада при определении истинной поверхности платины, на одном и том же электроде определяли  $S_{\text{ист}}$  двумя методами: по адсорбции–десорбции водорода и по окислению меди (рис. 1, б, в). На углеродную подложку электрохимически при потенциале 0.2 В осаждали платину из раствора 0.01M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 0.5\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снимали вольт-амперную кривую в 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Истинная поверхность платины рассчитывалась по адсорбции–десорбции водорода (0.0–0.4 В). Затем в ячейку заливался раствор 0.01M  $\text{CuSO}_4 + 0.5\text{M}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  и после установления равновесного потенциала (0.3 В) ячейка промывалась обезгаженным раствором 0.5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снималась вольт-амперная кривая (0.3–1.0 В). Истинная поверхность платины рассчитывалась по заряду, затраченному на окисление монослоя меди, адсорбированной на платине. И в том и в другом случае учитывали заряд, связанный с ёмкостью нанотрубок. Расхождение между величинами площади истинной поверхности, полученной разными методами, не превышало 15%.

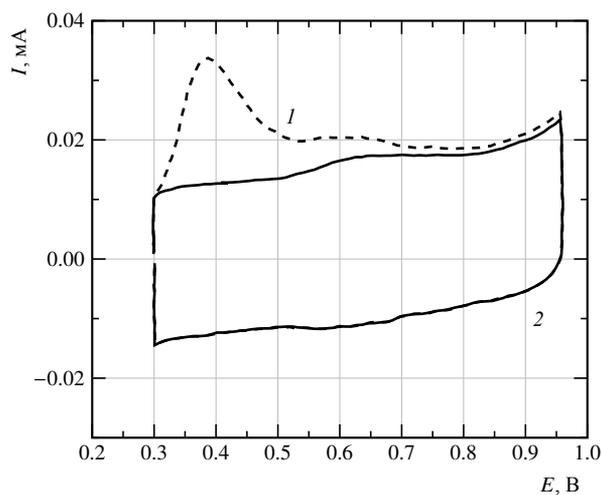
На рис. 2 приведены вольт-амперные кривые в более широкой области потенциалов 0–1.2 В для трёх композитов (а, б, в) для сравнения положения потенциала максимума восстановления кислорода. Как видно из рисунка, для ПСС максимум восстановления кислорода после осаждения нескольких слоёв платины расположен при более положительном потенциале, чем на других композитах (0.87 В), что говорит о меньшей прочности связи платины с кислородом на этом композите по сравнению с другими полимерными композитами на основе ПДДА и особенно нафтона, на котором области адсорбции водорода и кислорода имеют вид сглаженных максимумов, показывающих наличие дополнительного заряда в этих областях. Увеличение количества платины для ПСС, как видно из рис. 1, а, происходит достаточно активно от слоя к слою, затем пророст становится меньше и, наконец, (к 5–6 слою) наблюдается насыщение, которое мы связываем с тем, что вся поверхность ОСНТ/СУ покрыта полимером и ионный обмен прекращается. Наибольшие площади поверхности платины удавалось получать именно на ПСС. Количество платины в образцах композита на основе ПСС, определённое методом ICP-AES, составляло 10–15 мкг·см<sup>-2</sup>, что, как и в случае других композитов на основе ПДДА и нафтона, превышало количество платины, рассчитанное исходя из монослойного равномерного заполнения платиной поверхности электрода, покрытого монослоем водорода. Это говорит о том, что платина, будучи внедрена в структуру полимера, после восстановления

подвергается реструктуризации и образует частицы, в которых не каждый атом доступен адсорбции водорода. Кроме того, возможно спонтанное восстановление платины из раствора на углеродных нанотрубках или стеклоуглероде за счёт восстанавливающих функциональных групп, присутствующих на поверхности углерода в результате электрохимической обработки. Это предположение было подтверждено экспериментально на пластинке из СУ, выдержанной в растворе платинохлористоводородной кислоты. Таким образом, некоторое количество наночастиц платины не связано с функциональными группами полимеров.

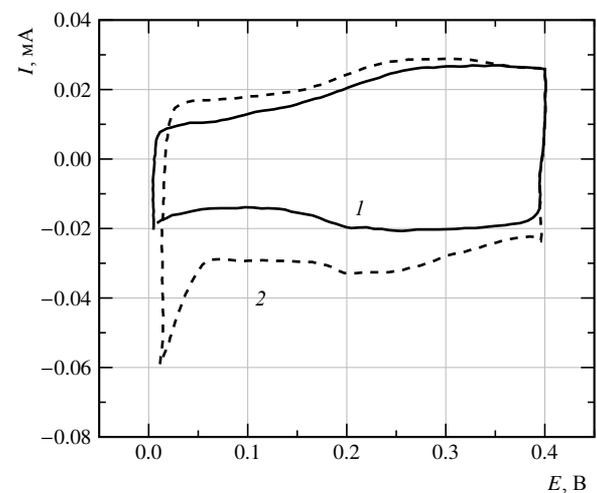
Полученные осадки Pt/ПСС/ОСНТ были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии. Результаты этих исследований представлены на рис. 3–5. Изображения общего вида осадка, полученные при малом увеличении (см. рис. 3), подтверждают, что платина располагается вдоль тяжей нанотрубок, покрытых полимером довольно равномерно. При этом полимер иногда располагается на тяжях достаточно толстым слоем, так что контраст от нанотрубок трудно различим или вообще не наблюдается (см. рис. 4, а, б). На изображениях, полученных с высоким разрешением (см. рис. 5, а), видно, что многие частицы имеют идеально сферическую, реже овальную форму. Размер наночастиц составляет 2–10 нм при среднем диаметре 5 нм, как следует из приведённой гистограммы (см. рис. 5, б). Величина истинной поверхности, измеренная по адсорбции водорода на Pt/ПСС/ОСНТ/СУ-электроде, на котором получены предельные заполнения водородом, составляла 6.28 см<sup>2</sup> при количестве Pt, определённой методом АСР-AES, 10 мкг, что соответствует удельной поверхности 62.8 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>. Отсюда средний размер частиц – 4.4 нм, исходя из предположения, что частицы представляют собой сферы одинакового диаметра (по уравнению:  $d = 6m_{\text{Pt}}/\rho S_{\text{ист}}$ , где  $\rho$  – плотность Pt, равная 21.4 г·см<sup>-3</sup>). Как видно, полученные расчёты хорошо согласуются с данными электронно-микроскопических исследований. Сравнивая результаты HRSTEM исследований композитов Pt/ПСС/ОСНТ/СУ и Pt/ПДДА/ОСНТ/СУ, приведённых в предыдущей статье [21], нужно отметить, что в случае ПСС частицы больше по размеру, они образуют цепочки с малой площадью контакта друг с другом, ориентируясь вдоль тяжей ОСНТ (см. рис. 5, а). Некоторые частицы образуют агрегаты, состоящие из 2 или 3 частиц, либо имеют в своей структуре дефекты кристаллического строения, например двойники.



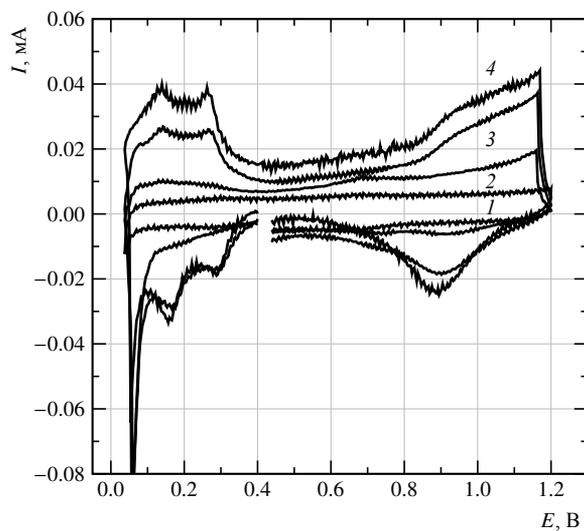
*a*



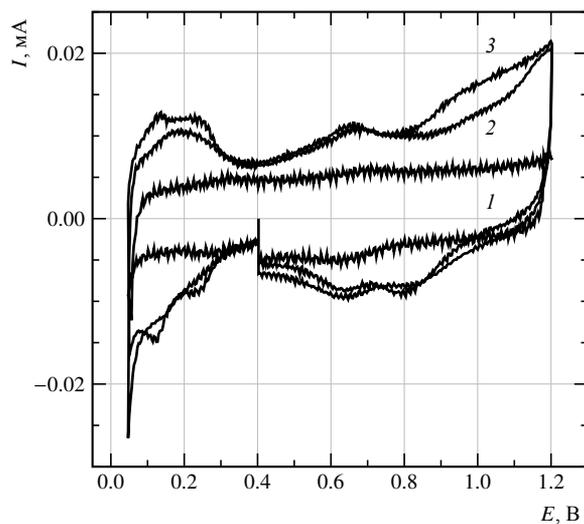
*б*



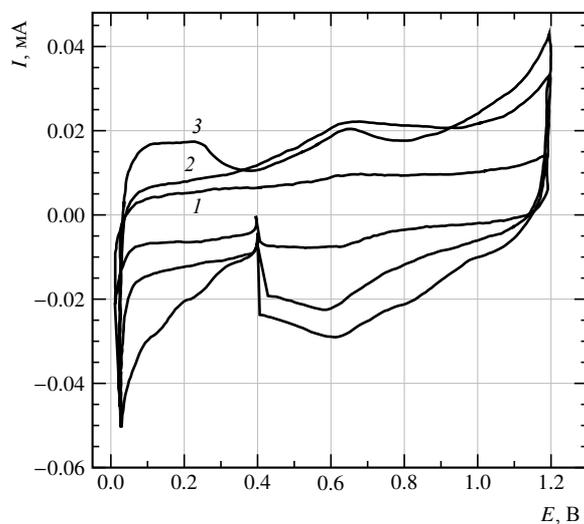
*в*



*a*



*б*



*в*

Рис. 1. Вольт-амперные кривые в области потенциалов 0,0–0,4 В в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 мВ·с<sup>-1</sup>) на СУ-электроде с ОСНТ (1), после нанесения первого адсорбционного слоя ПСС и Pt на ОСНТ/СУ (2), после последующих нанесений таких же слоёв (3, 4, 5, 6) (а). Окислительная десорбция меди с платины на ОСНТ/СУ-электроде (б). Вольт-амперная кривая адсорбции и десорбции водорода на том же электроде (в).

Рис. 2. Вольт-амперные кривые в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10 мВ·с<sup>-1</sup>) для 3 композитов с разными полимерами: а – ПСС, б – ПДДА, в – нафифон в области потенциалов 0,0–1,2 В. На электроде ОСНТ/СУ (1), после последовательного нанесения адсорбционных слоёв полимера и платины (2, 3, 4)

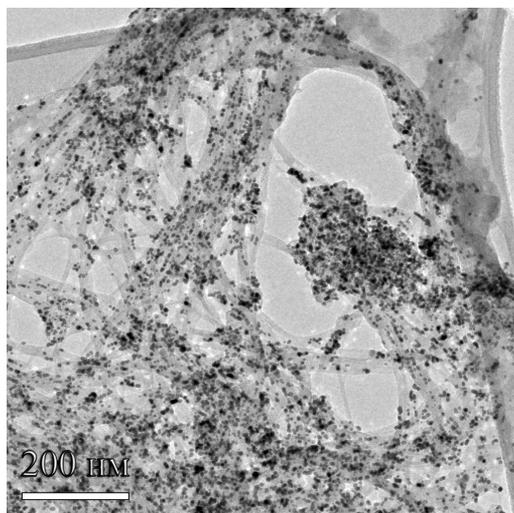


Рис. 3. ТЕМ-изображение частиц платины, распределённых вдоль тяжёлых нанотрубок, покрытых полимером ПСС

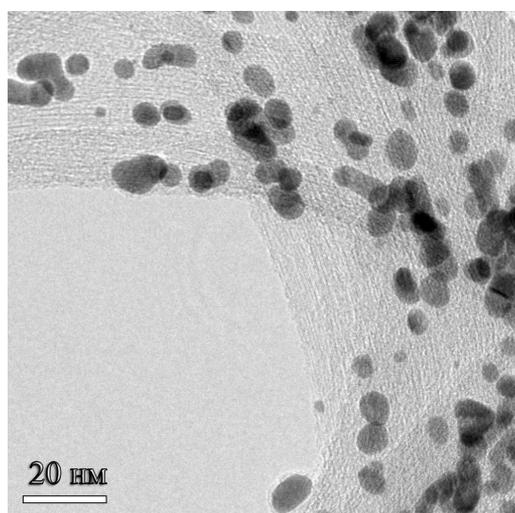
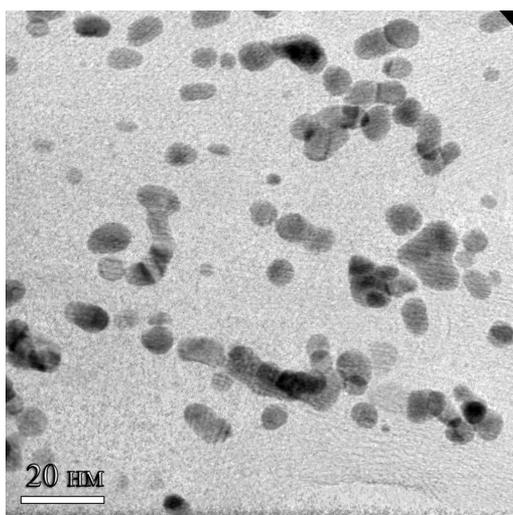


Рис. 4. ТЕМ-изображение при более высоком разрешении участков композита с различной толщиной ПСС: тонкий слой (а), более толстый слой ПСС, закрывающий нанотрубки (б)

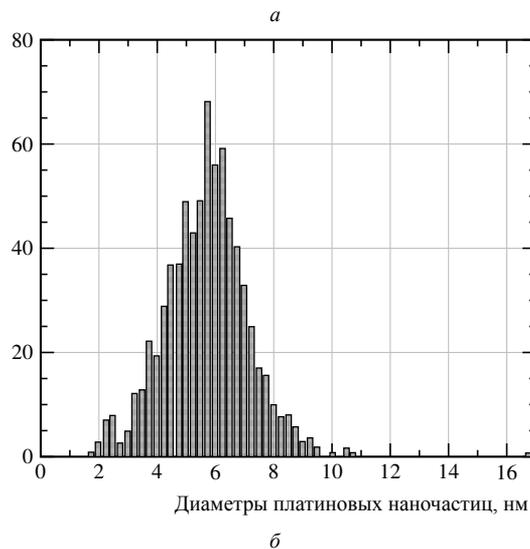
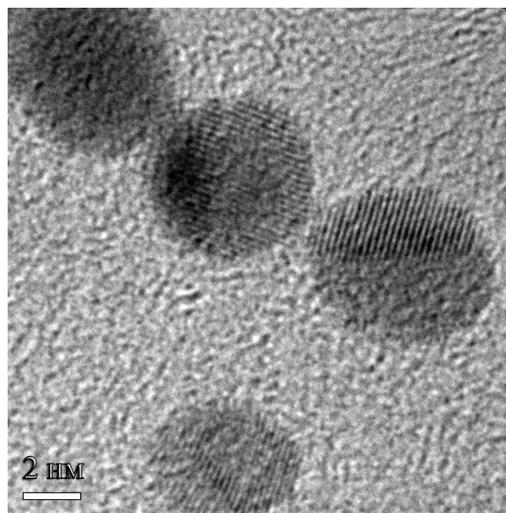


Рис. 5. HRTEM-изображение наночастиц Pt в композите: цепочки сферических частиц с малой площадью контакта (а); гистограмма распределения наночастиц Pt по размерам (б)

Для оценки каталитической активности полученных композитов платины были измерены стационарные токи окисления метанола в растворе 1M  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  при  $60^\circ\text{C}$ . Перед каждой измерительной точкой электрод подвергался активации (1.2 В – 20 с) и (0.0 В – 20 с) с последующим переключением на измерительный потенциал и выдержкой при нём 500 с. Полученные токи нормировали по величине истинной поверхности платины и сопоставляли с токами, измеренными в таких же условиях на коммерческом катализаторе Pt-ЕТЕК с содержанием платины, обычно используемым в топливных элементах ( $0.4 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ).

На рис. 6 представлены тафелевские зависимости окисления метанола на трёх различных композитных электродах и коммерческом катализаторе Pt-ЕТЕК, нанесённом на СУ. Как видно из сравнения кривых, композитные электроды более активны,

чем коммерческий электрод и, вероятно, значительно превосходят его по удельной активности, учитывая, что содержание платины в композитных электродах составляет  $10\text{--}15 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ .

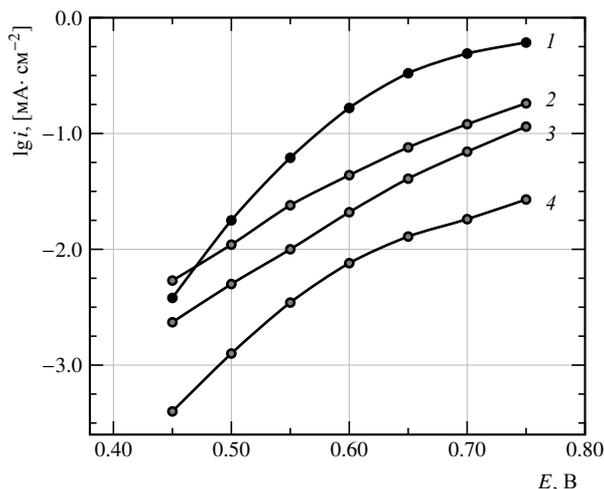


Рис. 6. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления  $1\text{M CH}_3\text{OH}$  в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  на композитных электродах с количеством Pt ( $10\text{--}15 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}$ ): Pt/PSS/OSHT/SU (1), Pt/PDDA/OSHT/SU (2), Pt/NF/OSHT/SU (3) и на коммерческом катализаторе Pt ETEK ( $0.4 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ ) (4). Токи отнесены к единице истинной поверхности

Наиболее активным является Pt/PSS/OSHT/SU композит, токи на этом электроде в кинетической области потенциалов (при  $0.6 \text{ В}$  ОБЭ) в 3.5 раза превышают ток на Pt/PDDA/OSHT/SU, в 8 раз ток – на Pt/NF/OSHT/SU и почти на 2 порядка – ток на Pt-ETEK. В работе [23] исследованы композиты различных полимеров и нанотрубок, полученные в процессе полиольного синтеза в микроволновой печи с содержанием платины в OSHT  $\sim 10\%$ . Исследованные полимеры содержали различные функциональные группы – как анионные, так и катионные, в том числе PSS и PDDA. При сравнении их активности при окислении метанола наибольшей активностью, как и в нашем случае, обладал полимер, содержащий PSS. Авторы исследовали состояние заряженности наночастиц платины, нанесённых на OSHT, функционализированных различными полимерами, с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ХРС). Расчёты энергии связи показывают сдвиг середины  $d$  полосы в случае анионных функциональных групп, который приводит к изменению плотности электронов вокруг платинового ядра. Авторы связывают повышенную активность платиновых наночастиц с наличием анионных функциональных групп, которые повышают плотность электронов вблизи атомов платины, ослабляя прочность связи её с кислородом, что способствует более лёгкому удалению  $\text{CO}_{\text{ад}}$ . Напротив, катионные функциональные группы PDDA уменьшают

концентрацию электронов вблизи атомов платины, способствуя более ранней и более прочной адсорбции кислорода, что тормозит реакцию окисления метанола и кислорода. В нашей работе, несмотря на совпадение результатов по сравнительной активности PSS и PDDA композитов, гипотеза, согласной которой определяющим является заряд функциональной группы, не подтверждается. Так, наиболее низкие токи наблюдаются на Pt/NF/OSHT/SU-электродах, в которых функциональные группы также имеют анионный характер. Композит Pt/PSS/OSHT/SU вообще отличается по своим свойствам от двух других изученных полимеров и также от электрода с нанесённой Pt-ETEK. На дисперсных электродах наклон тафелевских кривых окисления метанола обычно увеличивается по сравнению с гладкой платиной, что связано с диффузионными ограничениями для метанола и поддержания его заданной концентрации в порах дисперсной структуры электрода. На Pt/PSS/OSHT/SU-электроде наблюдается более крутой наклон, характерный для гладкого электрода ( $100 \text{ мВ}$  на порядок тока), вплоть до потенциала  $0.65 \text{ В}$ , положительнее которого начинает сказываться замедленность адсорбционной стадии. Различия в наклонах приводит к тому, что каталитические различия между композитными электродами возрастают с потенциалом. Более крутой наклон тафелевских кривых на Pt/PSS/OSHT/SU так же, как и вид вольт-амперных кривых в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  с чётко выраженными максимумами в кислородной и водородной областях, характерный для гладкой платины, может быть связан с его оптимальными структурными свойствами. Для Pt/PSS/OSHT/SU-композита проявилась ещё одна характерная особенность, представленная на рис 7.

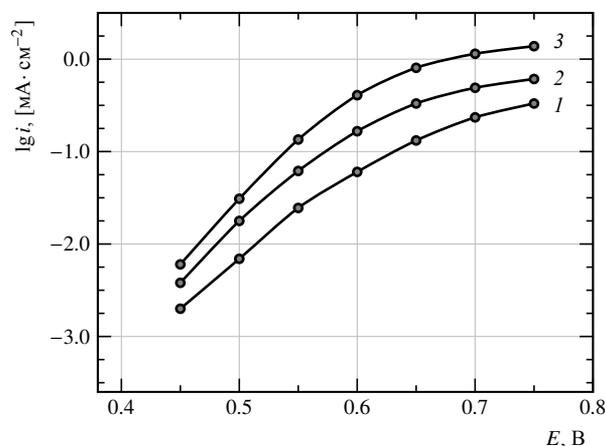


Рис. 7. Тафелевские зависимости стационарных токов окисления  $1\text{M CH}_3\text{OH}$  в  $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$  на композитном электроде Pt/PSS/OSHT/SU по мере увеличения количества нанесённых слоёв: 1 слой  $S_{\text{Pt}} = 0.78 \text{ см}^2$  (1), 2 слоя  $S_{\text{Pt}} = 1.87 \text{ см}^2$  (2), 3 слоя  $S_{\text{Pt}} = 6.28 \text{ см}^2$  (3). Токи отнесены к единице истинной поверхности

По мере увеличения числа нанесённых слоёв и увеличения количества платины истинные токи окисления метанола возрастали больше, чем увеличивалась истинная поверхность платины, измеренная по адсорбции водорода. При увеличении поверхности электрода от 0.78 до 6.28 см<sup>2</sup> ток окисления метанола, нормированный по величине истинной поверхности, в области потенциалов 0.5–0.65 В возрастал в 5–6 раз. Для объяснения наблюдающегося явления авторы статьи предположили, что, поскольку вначале поверхность ОСНТ лишь частично заполнена полимером, платина может восстанавливаться непосредственно на углероде, а по мере заполнения поверхности полимером доля платины, связанная с ним, возрастает, и не остаётся свободной поверхности углерода для восстановления на нём платины. Это говорит о том, что наночастицы платины, осаждённые на углерод, обладают меньшей каталитической активностью, чем связанные с полимером, и таким образом подтверждают особенные каталитические свойства композита, содержащего ПСС. Такой особенности мы не наблюдали для других композитов, может потому, что поверхность платины на них изменялась в довольно узких пределах. Таким образом, композиты на основе ПСС являются наиболее

каталитически активными по сравнению с другими изученными в этой работе композитами. Это может быть объяснено не только оптимальными структурными особенностями, а также слабой адсорбцией с поверхностью кислородных частиц, участвующих в окислении, что способствует более активному удалению с поверхности адсорбатов метанола. Пониженная прочность адсорбции кислорода подтверждается сдвигом максимума восстановления кислорода на платине в область положительных потенциалов (0.87 В), что необычно даже для гладкой платины. Возможно, что это явление связано со сдвигом середины *d* полосы и изменением плотности электронов вблизи атомов платины в соответствии с расчётами DFT теории [24–26], однако эти изменения не связаны с зарядом функциональной группы полимера. Полученные результаты требуют дальнейшего изучения и подтверждают, что активность платины в составе композитов из полимеров и углеродных нанотрубок сильно зависит от природы полимера.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на приборах ЦКП ИК РАН.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00123).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioroi T., Senoh H., Yamazaki S. I., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K. // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, № 4. P. B321 — B326
2. Ioroi T., Siroma Z., Fujiwara N., Yamazaki S. I., Yasuda K. // Electrochem. Comm. 2005. Vol. 7, № 2. P. 183–188
3. Chhina H., Campbell S., Kesler O. // J. of Power Sources. 2006. Vol. 161, № 2. P. 893–900.
4. Chhina H., Campbell S., Kesler O. // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154, № 6. P. B533–B539.
5. Saha M. S., Banis M. N., Zhang Y. // J. Power Sources. 2009. Vol. 192, № 2. P. 330–335.
6. Chen G., Bare S. R., Mallouk T. E. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, № 8. P. A1092 — A1099.
7. Koninck M. D., Manseau P., Marsan B. // J. Electroanal. Chem. 2007. Vol. 611, № 1–2. P. 67–79.
8. Park K. W., Seol K. S. // Electrochem. Comm. 2007. Vol. 9, № 9. P. 2256–2260.
9. Feng L. L., Ruthkosky M. S., Johnson J. T., Wagner F. T.; publication date: 24.06.2010; patent application number: 20100160153.
10. Novoselov S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. // Science. 2004. V. 306. P. 666–669.
11. Geim A. K. // Science. 2009. Vol. 324. P. 1530–1534.
12. Zang S., Shao Y. Y., Liao H. G., Liu J., Aksay I. A., Yin G. P., Lin Y. H. // Chem. Mater. 2011. Vol. 23. P. 1079–1081.
13. Cui Z., Guo C. X., Li C. M. // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1. P. 6687–6692.
14. Selvaraj V., Alagar M. // Electrochem. Comm. 2007. Vol. 9. P. 1145–1153.
15. Santhosh P., Gopalan A., Lee K-P. // J. Catal. 2006. Vol. 238. P. 177–185.
16. Zhu Z-Z., Wang Z., Li H-L. // Applied Surface Science. 2008. Vol. 254, № 10. P. 2934–2940.
17. Hu Z. A., Ren L. J., Feng X. J., Wang Y. P., Yang Y. Y., Shi J., Mo L. P., Lei Z. G. // Electrochem. Comm. 2007. Vol. 7, № 1. P. 97–102.
18. Wang Z., Zhu Z. Z., Shi J., Li H. L. // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253, № 22. P. 8811–8817.
19. Сапурина И. Ю., Компан М. Е., Забродский А. Г., Стёйскал Я., Трхова М. // Электрохимия. 2007. Т. 43, № 5. С. 554–562.
20. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 3656–3665.
21. Тулеева Е. К., Жигалина О. М., Чувилин А. Л., Наумкин А. В., Хазова О. А. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 1. С. 7.
22. Wang S., Jiang S. P., Wang X. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 265601 (6pp).
23. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. // Electrochem. Comm. 2010. Vol. 12. P. 1646–1649.
24. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. // Physical Review Letters. 1998. Vol. 81, № 13. P. 2819–2822.
25. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H. L., Norskov J. K. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. Vol. 115, № 3. P. 421–429.
26. Kitchin J. R., Norskov J. K., Barteau M. A., Chen J. G. // J. Chem. Phys. 2004. Vol. 120, № 21. P. 10240–10246.

REFERENCES

1. Ioroi T., Senoh H., Yamazaki S.I., Siroma Z., Fujiwara N., Yasuda K. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, no. 4, pp.B321 — B326.
2. Ioroi T., Siroma Z., Fujiwara N., Yamazaki S.I., Yasuda K. *Electrochem. Comm.*, 2005, vol. 7, no. 2, pp. 183–188.
3. Chhina H., Campbell S., Kesler O. *J. of Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, pp.893–900.
4. Chhina H., Campbell S., Kesler O. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 6. pp. B533–B539.
5. Saha M.S., Banis M. N., Zhang Y. *J. of Power Sources*, 2009, vol. 192, no. 2, pp. 330–335.
6. Chen G., Bare S. R., Mallouk T. E. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 8, pp. A1092–A1099.
7. Koninck M.D., Manseau P., Marsan B. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, vol.611, no. 1–2, pp. 67–79.
8. Park K.W., Seol K.S. *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, no. 9, pp. 2256–2260.
9. Feng L. L., Ruthkosky M. S., Johnson J. T., Wagner F. T.; publication date: 24.06.2010; patent application number: 20100160153.
10. Novoselov S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A. *Science*, 2004, vol.306, pp.666–669.
11. Geim A. K. *Science*, 2009, vol. 324, pp.1530–1534.
12. Zang S., Shao Y. Y., Liao H. G., Liu J., Aksay I.A., Yin G. P., Lin Y. H. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp.1079–1081.
13. Cui Z., Guo C. X., Li C. M. *J. Mater. Chem.*, 2013, vol.1, pp.6687–6692.
14. Selvaraj V., Alagar M. *Electrochem.Comm.*, 2007, vol.9, pp.1145–1153.
15. Santhosh P., Gopalan A., Lee K-P. *J. Catal.*, 2006, vol. 238, pp.177–185.
16. Zhu Z-Z., Wang Z., Li H-L. *Applied Surface Science*, 2008, vol.254, no. 10, pp. 2934–2940.
17. Hu Z. A., Ren L. J., Feng X. J., Wang Y. P., Yang Y. Y., Shi J., Mo L. P., Lei Z. G. *Electrochem.Comm.*, 2007, vol. 7, no. 1, pp. 97–102.
18. Wang Z., Zhu Z. Z., Shi J., Li H. L. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, no. 22, pp.8811–8817.
19. Capurina I.Ju., Kompan M. E., Zabrodskij A. G., Stejskal Ja., Trhova M. *Elektrokhimiya*, [ *Russian Journal of Electrochemistry*], 2007, vol.43, no. 5, pp.554–562. (in Russian).
20. Mikhaylova A. A., Tusseeva E. K., Mayorova N. A., Rychagov A. Yu., Volfkovich Yu. M., Krestinin A. V., Khazova O. A. *Electrochimica Acta*, 2011, vol.56, pp.3656–3665.
21. Tusseeva E. K., Zhigalina O. M., Chuvilin A. L., Naumkin A. V., Khazova O. A. *Elektrokhimiya*, [ *Russian Journal of Electrochemistry*], 2013, vol. 49, no. 1, pp. 7. (in Russian).
22. Wang S., Jiang S. P., Wang X. *Nanotechnology*, 2008, vol.19, pp. 265601 (6pp).
23. Wang S., Yang F., Jiang S. P., Chen S., Wang X. *Electrochem. Comm.*, 2010, vol. 12, pp. 1646–1649.
24. Mavrikakis M., Hammer B., Norskov J. K. *Physical Review Letters*, 1998, vol.81, no. 13, pp.2819–2822.
25. Ruban A., Hammer B., Stoltze P., Skriver H. L., Norskov J. K. *J. Mol. Catal. A:Chem.*1997, vol. 115, no. 3, pp. 421–429.
26. Kitchin J. R., Norskov J. K., Barteau M.A., Chen J. G. *J. Chem. Phys.*, 2004, vol. 120, no. 21, pp. 10240–10246.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Тусеева Елена Константиновна**, к.х.н., научный сотрудник, ИФХЭ РАН, Москва. Служебный тел. (495) 955 45 93, E-mail: elenatusseeva@mail.ru

**Жигалина Виктория Германовна**, младший научный сотрудник, ИК РАН, Москва. Служебный тел. тел. (499) 135 25 10, E-mail: v.zhigal@gmail.com

**Жигалина Ольга Михайловна**, д. ф.-м. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, ИК РАН, Москва. Служебный тел. тел. (499) 135 00 10, E-mail: zhigal@ns.crys.ras.ru

**Жилов Валерий Иванович**, к.х.н., зав. сектором, ИФХЭ РАН, Москва. Служебный тел. тел. (495) 952 25 66, E-mail: zhilov@igic.ras.ru

**Хазова Ольга Алексеевна**, к.х.н., в.н.с. ИФХЭ РАН, Москва. Служебный тел. тел. (495) 955 45 93, E-mail: okhazova@mail.ru