ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2022, том 58, № 9, с. 519–522

УДК 544.653.2/.3

РЕАКЦИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА Pt-НАНОНИТЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ[1]

© 2022 г. Р. А. Манжос[a, *], В. К. Кочергин[a], А. Г. Кривенко[a], А. В. Карабулин[a, b], В. И. Матюшенко[c]

[a] Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432 Россия

[b] Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия

[c] Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Черноголовка, 142432 Россия

*e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 26.01.2022 г.
После доработки 10.03.2022 г.
Принята к публикации 11.03.2022 г.

Методом вращающегося дискового электрода впервые показано, что сетчатые структуры, образованные ультратонкими (диаметр ~4 нм) длинными нанонитями платины, нанесенными на поверхность стеклоуглеродного электрода, демонстрируют высокую удельную каталитическую активность в реакции восстановления кислорода.

Ключевые слова: реакция восстановления кислорода, нанонити платины, сверхтекучий гелий

DOI: 10.31857/S0424857022090110

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени можно считать установленным, что максимальный удельный каталитический эффект (т.е., по отношению к массе катализатора) достигается для близких по форме к сферическим наночастиц с характерным диаметром 3–5 нм, находящихся на проводящей подложке, в качестве которой чаще всего используются различные аллотропные модификации углерода [1]. Однако преимущества нанодисперсных металлических катализаторов во многом нивелируются наличием ряда взаимосвязанных деградационных процессов, снижающих их каталитическую активность, к которым относят агломерацию частиц, изменение их формы, отслоение от подложки, окисление и растворение [1, 2]. В то же время представляется очевидным, что сетчатые структуры, образованные Pt-нанонитями с характерным диаметром 3–4 нм и большим аспектным отношением ($\alpha \approx 100$), получаемые методом лазерной абляции из платиновой мишени в сверхтекучем гелии [3], могут демонстрировать, по крайней мере, частичное замедление процессов агломерации и отслоения от подложки. В качестве модельной катализируемой реакции для таких структур была выбрана реакция восстановления кислорода (**РВК**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наноструктур проводился в оптическом криостате в объеме сверхтекучего гелия при температуре $T < 1.5$ K методом лазерной абляции платиновой мишени. Было обнаружено, что в жидком гелии образуются пучки тонких длинных поликристаллических Pt-нанонитей (диаметр ~4 нм), объединенных в сетчатую структуру с небольшим включением монокристаллических сфер большего диаметра, радиусы которых лежат в широком диапазоне от десятков до сотен нанометров (рис. 1). Нанесение синтезированных наноструктур осуществлялось на отполированную производителем поверхность стеклоуглеродного (**СУ**) электрода марки ALS Co., Ltd. (Япония) с фактором шероховатости менее 1.5, помещенного в сверхтекучий жидкий гелий. Чистота нанонитей ввиду низкотемпературного характера синтеза определяется чистотой только материала мишени для абляции. При этом по величине α получаемые данным методом нанонити выгодно отличаются от синтезированных другими методами, в том числе электрохимическим способом [4] и с использованием магнетронного распыления [5].

[1] Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

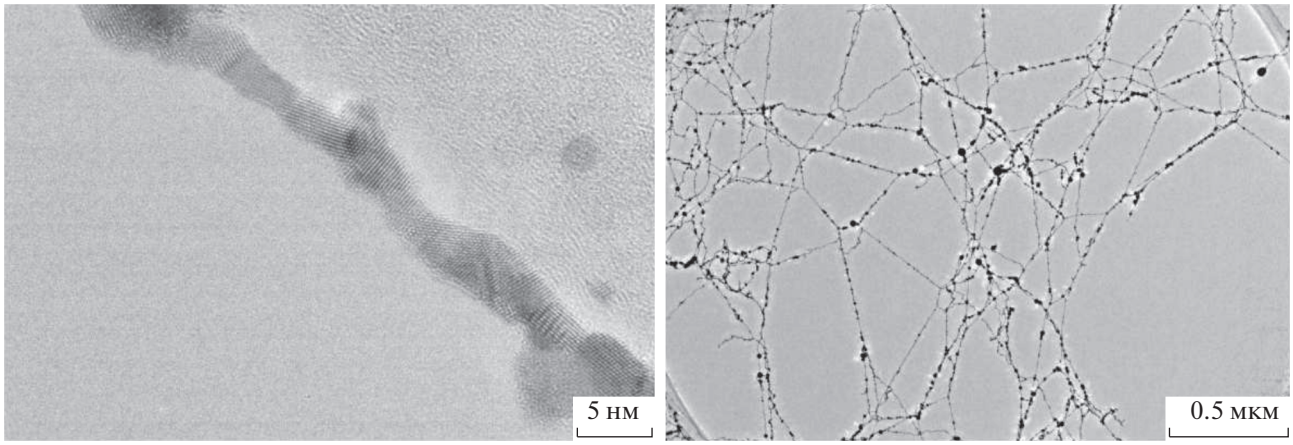

Рис. 1. ПЭМ-изображения Pt-нанонитей в различном масштабе.

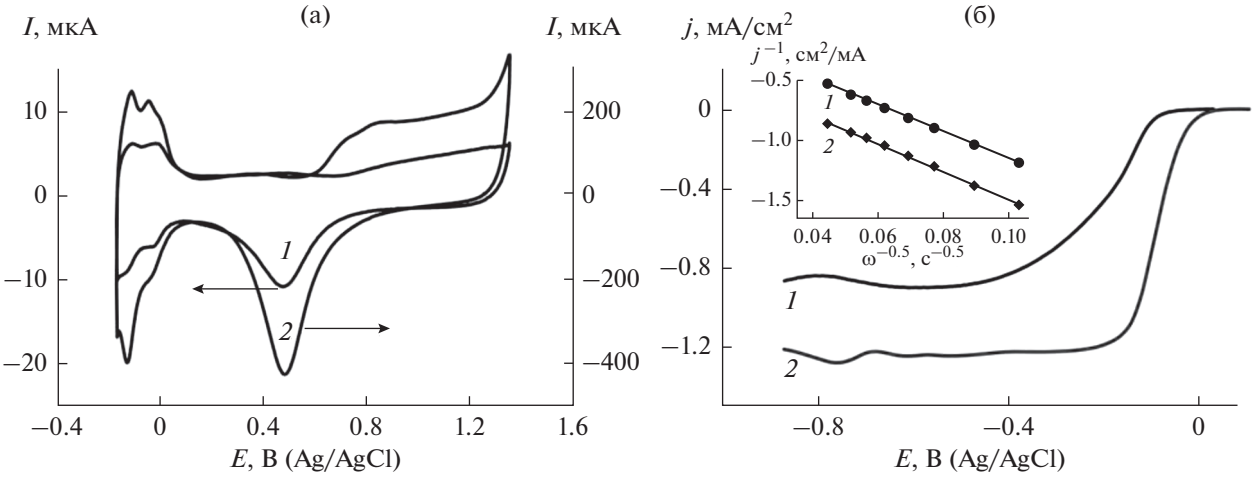

Рис. 2. ЦВА на Pt-СУ-электроде после вычета фоновой кривой на СУ-электроде – *1* и на Pt/C-электроде – *2*, деаэрированный раствор 0.5 М H_2SO_4, v = 50 мВ/с (а); вольт-амперные кривые на Pt-СУ – *1* и на Pt/C-электроде – *2*, недеаэрированный раствор 0.1 М KOH, ω = 2000 об/мин, v = 10 мВ/с (б); на врезке к рис. (б) изображены зависимости плотности тока РВК при –600 мВ на Pt-СУ – *1* и на Pt/C-электроде – *2* от ω в координатах Коутецкого–Левича.

Измерения вольтамперограмм (**ВА**) и циклических вольтамперограмм (**ЦВА**) проводили с помощью потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке, фоновым электролитом во всех случаях, кроме экспериментов по определению площади поверхности Pt-нанонитей (раствор 0.5 М H_2SO_4), был 0.1 М KOH. ВА регистрировались на установке с вращающимся дисковым электродом RRDE-3A (ALS Co., Ltd., Япония) в недеаэрированном растворе 0.1 М KOH при скорости развертки потенциала (***v***) 10 мВ/с и скоростях вращения электрода (**ω**) 900–4900 об/мин. Вода для приготовления растворов дважды перегонялась в кварцевой посуде. Все потенциалы (***E***) приведены относительно Ag/AgCl-электрода. Изображения Pt-нанонитей получены на просвечивающем электронном микроскопе (**ПЭМ**) JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка веса нанесенных нанонитей производилась исходя из их среднего диаметра и экспериментально найденной величины их общей площади, которая определялась из ЦВА по количеству электричества, затраченного на десорбцию монослоя водорода на поверхности Pt, путем интегрирования соответствующего пика [6–8]. В результате вес нанонитей, находящихся на поверхности стеклоуглеродного электрода диаметром 5 мм, был оценен как 150–180 нг (см. рис. 2а).

Результаты вольт-амперных измерений композитного (**Pt-СУ**) электрода, полученные мето-

дом вращающегося дискового электрода (**ВДЭ**) в недеаэрированном растворе 0.1 М КОН при v = = 10 мВ/с и ω = 2000 об/мин, представлены на рис. 2б. В настоящее время общепринято, что при использовании содержащих платину катализаторов РВК протекает по 4-электронному механизму, что соответствует полному восстановлению кислорода до воды (схема 1). В этом случае энергия адсорбции как молекул кислорода, так и всех интермедиатов на маршруте его 4-электронного восстановления на поверхности платины достаточно велика, чтобы обеспечить преимущественное протекание электродных реакций (см. например, [9]).

$$O_2 \rightarrow O_{2,\,адс};\ O_{2,\,адс} + H_2O + 2e \rightarrow HO^-_{2,\,адс} + OH^-;\quad HO^-_{2,\,адс} + H_2O + 2e \rightarrow 3OH^-. \tag{1}$$

Полученная методом ВДЭ вольт-амперная кривая для Pt-СУ-электрода близка по форме к аналогичной кривой для коммерческого катализатора Pt/Vulcan XC-72 (Pt/C) с массовым содержанием Pt 40%, нанесенного на СУ-электрод (0.3 мг/см^2), но предельный диффузионный ток несколько меньше и формально соответствует переносу ~3.0 электронов (рис. 2б). В то же время зависимости плотности тока РВК при –600 мВ, построенные в координатах Коутецкого–Левича (врезка на рис. 2б), демонстрируют близкие наклоны, соответствующие переносу ~4 электронов. Необходимо отметить, что масса Pt на поверхности Pt/C-электрода примерно в 120–160 раз превосходит аналогичную величину для нанопроволок, в то время как отношение соответствующих площадей составляет ~50. Различие значений отношений масс и площадей обусловлено конечной толщиной покрытия Pt/Vulcan XC-72 на СУ, вследствие чего для электролита доступна только Pt в поверхностном слое катализатора. Различие предельных токов на полностью покрытом Pt/Vulcan XC-72 стеклоуглероде и Pt-СУ-электродах, по-видимому, обусловлено размерным эффектом, заключающимся в соотношении толщины диффузионного слоя (δ) и среднего расстояния между активными центрами РВК, в нашем случае нанонитями. Величина δ по определению соответствует расстоянию от активного центра до условной границы в глубине электролита, на которой концентрация O_2 остается равной объемной за время протекания электродной реакции и при измерениях методом ВДЭ определяется выражением [10]:

$$\delta \approx 1.61 D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}, \tag{2}$$

где $D = 1.9 \times 10^{-5}$ см^2 с$^{-1}$ – коэффициент диффузии O_2 в 0.1 М КОН растворе; $\nu = 0.01$ см^2 с$^{-1}$ – кинематическая вязкость 0.1 М КОН, ω – скорость вращения электрода. Рассчитанная по этой формуле величина δ составляет ~15 мкм. Из этой оценки следует, что расстояние между активными центрами РВК, которыми являются нанонити, в среднем несколько больше, чем толщина диффузионного слоя, и по этой причине ток РВК на таком электроде меньше, чем на Pt/C. Таким образом, в данном случае восстановление кислорода происходит на электрохимически неоднородном композитном электроде, где большая часть поверхности работает аналогично массивному платиновому электроду, а оставшаяся часть – СУ. С размерным эффектом, по-видимому, связано и заметное различие величин перенапряжения РВК для Pt/C- и Pt-СУ-электродов ~80 мВ. Аналогичный эффект наблюдался и при низких загрузках Pt/C-катализатора в [11].

Предварительные ресурсные испытания продемонстрировали относительно высокую стабильность предельного тока и формы ВА на Pt-СУ-электроде: изменения этих параметров не превышали 5–10% после 500-кратного циклирования в диапазоне E –1–0.05 В. Можно предположить, что такая относительно высокая стабильность может быть обусловлена затрудненностью как ухода в объем электролита протяженных объектов, так и их агломерации на поверхности стеклоуглерода. Таким образом, можно констатировать, что установление наиболее реалистичных причин замедления деградации электрокаталитических характеристик нанонитей в РВК требует дальнейшего исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что сетчатые структуры, образованные нанонитями платины, нанесенными на поверхность стеклоуглеродного электрода, демонстрируют высокую удельную каталитическую активность и стабильность характеристик в реакции восстановления кислорода.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по теме Государственного задания АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li, D., Wang, C., Strmcnik, D.S., Tripkovic, D.V., Sun, X., Kang, Y., Chi, M., Snyder, J.D., van der Vliet, D., Tsai, Y., Stamenkovic, V.R., Sun, S., and Markovic, N.M., Functional links between Pt single crystal morphology and nanoparticles with different size and shape: the ox-

ygen reduction reaction case, *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, p. 4061.
https://doi.org/10.1039/c4ee01564a

2. Sandbeck, D.J.S., Brummel, O., Mayrhofer, K.J.J., Libuda, J., Katsounaros, I., and Cherevko, S., Dissolution of Platinum Single Crystals in Acidic Medium, *ChemPhysChem.*, 2019, vol. 20, p. 2997.
https://doi.org/10.1002/cphc.201900866
3. Gordon, E.B., Karabulin, A.V., Matyushenko, V.I., Sizov, V.D., and Khodos, I.I., Structure of metallic nanowires and nanoclusters formed in superfluid helium, *JETP*, 2011, vol. 112, p. 1061.
https://doi.org/10.1134/s1063776111040182
4. Liu, Z., Yin, Y., Yang, D., Zhang, C., Ming, P., Li, B., and Yang, S., Efficient synthesis of Pt–Co nanowires as cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 6287.
https://doi.org/10.1039/d0ra00264j
5. Khudhayer, W.J., Shaikh, A.U., and Karabacak, T., Platinum Nanorod Arrays with Preferred Morphological and Crystal Properties for Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Sci. Lett.*, 2011, vol. 4, p. 3551.
https://doi.org/10.1166/asl.2011.1867
6. Frumkin, A.N., in *Delahay, P., Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, N.Y.: Wiley-Interscience, 1963, vol. 3, p. 287.
7. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, 1992, vol. 327, p. 353.
https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80162-W
8. Podlovchenko, B.I., Maksimov, Yu.M., and Maslakov, K.I., Electrocatalytic properties of Au electrodes decorated with Pt submonolayers by galvanic displacement of copper adatoms, *Electrochim. Acta,* 2014, vol. 130, p. 351.
https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.02.148
9. Muthukrishnan, A. and Nabae, Y., Estimation of the Inherent Kinetic Parameters for Oxygen Reduction over a Pt-Free Cathode Catalyst by Resolving the Quasi-Four-Electron Reduction, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 22515.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07905
10. Opekar, F. and Beran, P., Rotating disk electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, 1976, vol. 69, p. 1.
https://doi.org/10.1016/s0022-0728(76)80129-5
11. Zhong, G., Xu, S., Liu, L., Zheng, C.Z., Dou, J., Wang, F., Fu, X., Liao, W., and Wang, H., Effect of Experimental Operations on the Limiting Current Density of Oxygen Reduction Reaction Evaluated by Rotating Disk Electrode, *ChemElectroChem*, 2020, vol. 7, p. 1107.
https://doi.org/10.1002/celc.201902085