

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА МОРФОЛОГИЮ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ПЛАТИНЫ

© 2016 С. В. Беленов¹, В. Й. Гебретсадик², В. Е. Гутерман²,
В. В. Волочаев², Л. М. Скибина², Н. В. Лянгузов³

¹Южный федеральный университет, научно-исследовательский институт физической и органической химии, пр. Стачки, 194/2, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

²Южный федеральный университет, химический факультет, Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

³Южный федеральный университет, физический факультет, Зорге, 5, 344090 Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: sbelenov@sfnu.ru

Поступила в редакцию 02.11.2015 г.

Аннотация. Методами рентгенографии, сканирующей электронной микроскопии и хронопотенциометрии на вращающемся дисковом электроде изучено влияние добавок цитрата калия, Nafion, поливинилиденфторида (PVDF) в процессе электроосаждения платины на микроструктуру и каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода полученного осадка. Установлено, что ведение добавок поверхностно-активных веществ повышает перенапряжение на стадии роста частиц электролитического осадка, следствием чего является уменьшение размеров частиц и увеличение электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) платины от 19 до 34 (Nafion, цитрат калия) — 43 (PVDF) м²/г(Pt). В ряду исследованных добавок наибольшее влияние на микроструктуру осадка, ЭХАП и каталитическую активность оказывает PVDF.

Ключевые слова: электроосаждение, платина, поверхностно-активные добавки, топливные элементы, катализатор.

1. ВВЕДЕНИЕ

Управление микроструктурой электролитических осадков платины с развитой поверхностью возможно за счет вариации параметров электролиза и состава электролита [1]. Поскольку наночастицы металлов термодинамически неустойчивы и склонны к агломерации, при их получении часто используют стабилизирующие агенты [2—6]. Известно, что добавки ПАВ позволяют эффективно влиять на структуру осадков платины, в частности, получать наночастицы меньших размеров и с более узким размерным распределением за счет ограничения их роста и агломерации. Для удаления ПАВ из полученных материалов, как правило, требуется термическая и/или окислительная обработка. Жесткие условия постобработки могут привести к агломерации наночастиц, в то время как мягкие — к неполному удалению ПАВ, обуславливающему последующее снижение каталитической активности полученного материала [7]. Тем не менее, в целом ряде работ было показано, что некоторые виды постобработки Pt/C материала, такие как: промы-

вание в спирте, центрифугирование или термообработка, приводят к полному удалению ПАВ и получению высокоэффективных катализаторов, сопоставимых или даже несколько превышающих по активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК) коммерческие электрокатализаторы [8—10].

В качестве добавки, влияющей на процесс формирования наночастиц платины при химическом восстановлении Pt (IV), часто используется лимонная кислота и ее соли. Цитраты характеризуются низкой стоимостью, высокой эффективностью в качестве стабилизирующего агента и простотой удаления остатка добавки из готового продукта. Например, в работе [11] показано, что добавка лимонной кислоты в процессе электроосаждения позволила повысить активность электролитических осадков платины и твердого раствора платина-рутений на поверхности углеродных нанотрубок в реакции электроокисления метанола (РЭОМ) в 1.5—2.5 раза, по сравнению с катализаторами, полученными без добавки. Авторы пола-

гают, что в процессе синтеза, лимонная кислота играет роль как стабилизатора, так и восстановителя. В результате формируются меньшие по размеру наночастицы с более высокой ЭХАП.

Некоторые добавки, такие как поливинилпирролидон (PVP), позволяют влиять не только на размер, но и на форму наночастиц платины [4, 6, 12]. В работе [4] было показано, что при изменении соотношения PVP/Pt меняется не только средний размер наночастиц (от 0.8 нм при соотношении PVP/Pt — 30 : 1 до 7.7 нм при соотношении PVP/Pt — 5 : 1), но и их форма. Авторы [6] продемонстрировали, что адсорбируясь на некоторых гранях растущих кристаллов платины за счет кетонных групп, PVP затрудняет осаждение атомов платины именно на этих гранях, что и обуславливает значительное изменение морфологии полученного осадка платины. Это приводит к увеличению ЭХАП и каталитической активности в реакции окисления метанола по сравнению с катализатором, полученным без добавки PVP. В [12] установлено, что материал, полученный в процессе электроосаждения платины в присутствии добавки PVP, характеризуется большей долей граней Pt(100) по сравнению с катализатором, полученным без добавки. Увеличение доли наиболее каталитически активных граней Pt (100) приводит к увеличению активности катализатора и в РВК, и в РЭОМ [12].

Протонопроводящий полимер Nafion традиционно используют в качестве связующего материала при нанесении на электрод пористых слоев дисперсных Pt/C материалов, а также при формировании каталитически активных слоев в МЭБ. Однако в ряде случаев Nafion используют как стабилизатор при синтезе наночастиц платины. Так, Zengcai Liu и др. [13], добавляя Nafion в процессе химического синтеза, получили НЧ Pt размером 2—4 нм. В зависимости от соотношения Nafion/Pt полученные наночастицы платины характеризовались различной активностью. В частности, при добавлении небольшого количества Nafion (соотношение Nafion/Pt 1 : 2—1 : 1) электрокатализаторы проявляли несколько более высокую активность в РВК, по сравнению с платиновой чернью и коммерческим Pt/C материалом. Напротив, активность таких катализаторов в РЭОМ оказалась очень низкой. При увеличении количества Nafion (соотношение Nafion/Pt 4 : 1—8 : 1) ЭХАП полученных Nafion-Pt материалов уменьшалась, снижая их каталитическую активность в РВК.

Проведенный анализ литературных данных свидетельствует о том, что введение в электролит

платинирования ПАВ и вариация их концентрации оказывают влияние на микроструктуру и каталитическую активность электролитических осадков платины. Однако, несмотря на большое число исследований, остается неясным какая именно добавка в тех или иных условиях является наиболее перспективной с точки зрения оптимизации микроструктуры осадка и повышения каталитической активности материала. Поэтому сравнение влияния ряда различных по своей природе поверхностно-активных добавок на характеристики получаемого материала представляет научный интерес. Целью настоящей работы было изучение влияния добавок цитрата калия, Nafion и PVDF на морфологию и активность в РВК получаемого осадка платины.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Электролитическое осаждение Pt

В качестве углеродного носителя для электролитически осажденной платины использовали углеродную сажу Vulcan XC-72 (Cabot Corporation, удельная площадь поверхности $270 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), тонкий (около 4 мкм) слой которой наносили на торец вращающегося дискового электрода. Для этого 6 мкл суспензии углеродной сажи в смеси вода — изопропанол, содержащую добавку полимера Nafion, наносили на торец стеклографитового вращающегося дискового электрода. После сушки для закрепления слоя наносили еще 7 мкл 0.05 % раствора Nafion, после чего электрод высушивали 5 минут при комнатной температуре. Более подробно методика приготовления углеродного слоя описана в [14].

Электроосаждение платины на закрепленный слой углеродной сажи проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в условиях вращения электрода со скоростью 1000 об/мин, как это описано в [15].

В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, электрод сравнения — насыщенный хлоридсерябряный. Измерения проводили на потенциостате AFCBP1 с использованием установки для вращения AFMSRE (Pine Research Instrumentation, Inc., USA). Для стандартизации поверхности углерода перед началом электроосаждения электрод выдерживали в растворе в течение 20 минут. Процесс электроосаждения проводили в водном растворе 5 мМ H_2PtCl_6 на фоне 1 М H_2SO_4 при пропускании постоянного тока. В качестве добавок ПАВ исследовали: 0.01 М цитрат калия, 0.01 % поливинилиден-

фторид (PVDF), 0.01 % водная эмульсия Nafion. Для снижения вклада побочных реакций значения катодного тока были подобраны с учетом результатов исследований [16—17]. При расчете массы осажденной на электрод платины исходили из предположения о 100 % выходе по току, что в данном случае ($Q \sim 21$ мКл) соответствовало 10.78 мкг осадка платины. Значения потенциалов в работе приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

2.2. Характеризация Pt/C материалов

Рентгенограммы всех образцов были получены на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'TRA (фокусируемый пучок, система по Брэггу—Брентано, тета-тета установка с горизонтальным расположением образца, радиус 260 мм) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda_{\text{cp}} = 1.5418 \text{ \AA}$). Типичные параметры съёмки рентгенограмм: 40 кВ, 30 мА; шаг 0.02 градуса; скорость съёмки 0.5 градуса в минуту.

Расчет среднего размера кристаллитов для всех полученных катализаторов проводили с использованием формулы Шеррера [18] (1) по полной ширине на половине высоты (FWHM) характерного дифракционного пика (111), соответствующего значению 2θ около 39.90° :

$$D = \frac{Kx\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta}, \quad (1)$$

где D — средний размер (диаметр) кристаллитов в нм, K — константа Шеррера, значение которой зависит от формы частицы (кристаллита, домена) и от индексов (hkl) дифракционного отражения, в данном случае $K = 0.95$; λ — длина волны рентгеновского излучения, в данном случае $\lambda = 0.154056$ нм; $\beta_{2\theta}$ (или FWHM) — полная ширина на половине высоты максимума (полуширина отражения) в радианах; θ — угол отражения (Брэгговский угол) в радианах.

Морфологию Pt/C катализаторов и размер частиц Pt, полученных в результате электроосаждения, изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Supra 25, ускоряющее напряжение 20 кэВ).

После завершения электроосаждения платины исследуемый электрод промывали бидистиллированной водой и погружали в 0.1 М раствор HClO_4 . Перед началом (и в процессе проведения) вольтамперометрических измерений электролит продували аргоном в течение 30 мин для удаления кислорода из раствора. Для очистки от примесей и стандар-

тизации поверхности платины на первом этапе измерений проводили 100 циклов сканирования потенциала в диапазоне от -0.04 до 1.2 В со скоростью развертки потенциала $\nu = 0.2 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Затем, для определения ЭХАП платины, регистрировали циклические вольтамперограммы (2 цикла) при $\nu = 0.02 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$ в том же диапазоне потенциалов. Величину ЭХАП оценивали путем измерения заряда, пошедшего на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода в области потенциалов от -0.03 до 0.3 В за вычетом вклада заряда заряжения двойного слоя, как это описано в [19—21].

Для оценки активности материала в РВК электролит продували кислородом при атмосферном давлении в течение 1 часа, после чего, не прекращая продувку, регистрировали потенциодинамическую кривую в диапазоне потенциалов от 1.2 до 0 В при вращении дискового электрода со скоростью 1000 об/мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

С целью получения осадков платины с наибольшим значением ЭХАП величина катодного тока, соответствующего процессу электроосаждения платины, была оптимизирована с учетом результатов [16—17] и составила 1.42 мА.

Добавка ПАВ увеличивает перенапряжение процесса осаждения платины (рис. 1), по-видимому, вследствие адсорбции ПАВ на поверхности углерода и растущих частиц платины. Существенных отличий в характере влияния исследуемых ПАВ на потенциал электрода на стадии роста частиц платины ($t > 2$ с) не наблюдается.

На рентгенограммах катализаторов, полученных в присутствии различных добавок, наблюдаются отражения, характерные для фазы чистой платины (рис. 2). В тоже время полная ширина на половине высоты отражений платины для материалов, полученных в различных условиях, заметно отличается — при добавке ПАВ отражения уширяются, что наиболее выражено в случае добавки цитрата калия. Действительно, расчет по формуле Шеррера (см. методика п. 2.2) показывает, что добавка цитрата калия уменьшает средний размер кристаллитов платины от 10 до 7 нм (табл. 1). Другие добавки также уменьшают средний размер кристаллитов платины, но в меньшей степени. Уменьшение размера кристаллитов платины в данном случае обусловлено адсорбцией ПАВ на растущих зародышах платины и, как следствие, затруднением их роста, что хорошо согласуется с литературными данными [4—6, 11—13].

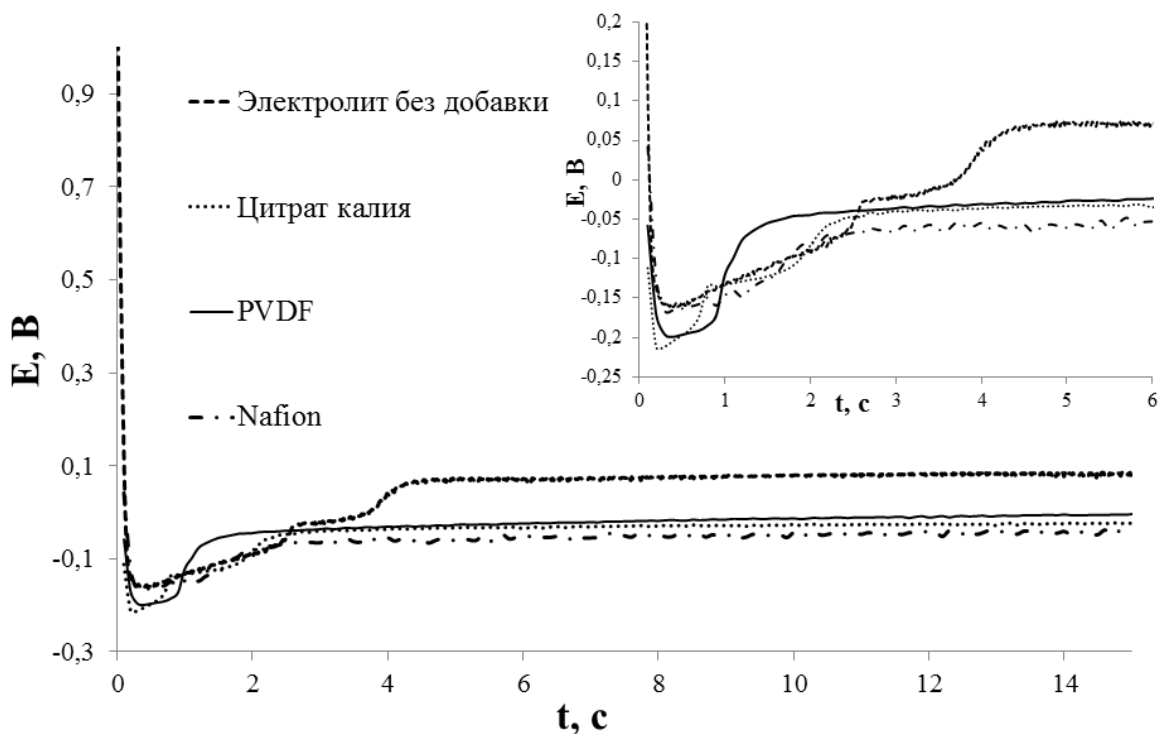


Рис. 1. Хронопотенциограммы процесса электроосаждения платины на поверхность углеродного носителя Vulcan XC72. Сила катодного тока — 1.42 мА. Скорость вращения дискового электрода 1000 об/мин. Электролит водный раствор 5 мМ H_2PtCl_6 на фоне $1M H_2SO_4$ в присутствии добавок различных стабилизаторов: 0.01 М цитрат калия, 0.01 % поливинилиденфторид (PVDF), 0.01 % Nafion

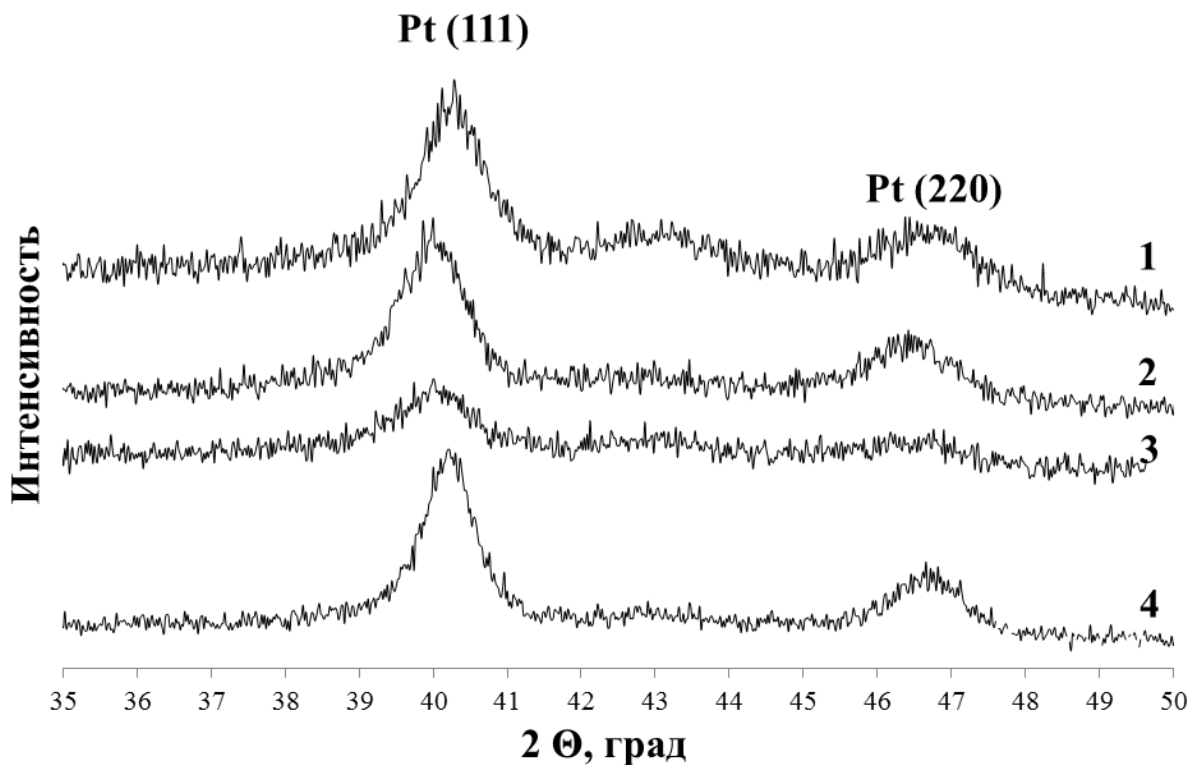


Рис. 2. Рентгенограммы полученных Pt/C материалов. Внесенная в электролит добавка: 1 — 0.01 % Nafion; 2 — 0.01 % поливинилиденфторид; 3 — 0.01 М цитрат; 4 — без добавок

Таблица 1. Характеристики электролитических осадков платины, полученных в водных электролитах с добавками различных ПАВ. Время осаждения 15 с, величина катодного тока — 1.42 мА, $Q \approx 21$ мКл, масса электроосажденной платины ≈ 10.78 мкг

Добавка	Средний размер кристаллитов Pt, D_{cp} , нм (по данным РФА)	ЭХАП ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ Pt)	Средний размер наночастиц Pt, $D_{нч}$, нм (по данным СЭМ)
Без добавки	10 ± 0.5	19 ± 1	150
Цитрат калия	7 ± 0.5	34 ± 2	85
Nafion	8 ± 0.5	35 ± 2	115
PVDF	9 ± 0.5	43 ± 2	135

Полученные на Vulcan XC72 частицы платины (рис. 3, 4) представляют собой крупные сферолиты с широким диапазоном размерного распределения (преимущественно — от 50 до 200 нм), состоящие из сросшихся кристаллитов (наночастиц), размером 7—10 нанометров.

По результатам СЭМ добавление в электролит исследуемых ПАВ уменьшает средний размер осаждаемых частиц платины (табл. 1, рис. 3). Наиболее заметно этот эффект проявляется в присутствии цитрата калия: средний размер частиц платины уменьшается от 150 нм до 85 нм. Средние размеры частиц платины для материалов, полученных с добавкой различных ПАВ, определенные по данным СЭМ, коррелируют со средними размерами кристаллитов платины, рассчитанными по результатам рентгенографии, однако значительно отличаются по абсолютной величине. Так, для электрокатализатора, полученного в электролите, не содержащем добавок ПАВ, по данным СЭМ (рис. 3а) характерны сферические частицы платины размером 50—250 нм, а средний размер кристаллитов платины в таком материале по данным РФА составляет 10 нм. При рассмотрении фотографий СЭМ с большим увеличением (рис. 4а) заметно, что сферолиты платины состоят из наночастиц малого размера и характеризуются высокой степенью шероховатости. Таким образом, микрочастицы платины в данном случае состоят из множества кристаллитов платины с размером около 10 нм. Добавка исследуемых ПАВ не только уменьшает размер формирующихся при электроосаждении частиц платины, но и оказывает существенное влияние на микро-

структуру осадка. Так, при добавлении в электролит PVDF в осадке присутствуют частицы платины кубической формы (рис. 4d), а при добавлении цитрата натрия частицы имеют характерные острые грани (рис. 4b).

Микроструктура осадка должна оказывать влияние на его электрохимически активную площадь поверхности и каталитическую активность. При введении в электролит платинирования ПАВ величина ЭХАП платины возрастает в 1.5—2 раза по сравнению с электрокатализатором, синтезированным в электролите без добавок (табл. 1, рис. 5). При сопоставлении циклических вольтамперограмм (ЦВА) Pt/C электродов, полученных в присутствии различных ПАВ, заметно, что все они имеют форму типичную для ЦВА Pt/C катализаторов [14]. В то же время величина токов заряжения в двойнослойной области значительно увеличивается для материалов, полученных в присутствии ПАВ, за исключением катализатора, полученного в присутствии добавки Nafion. Наиболее эффективным ПАВ с точки зрения достижения высокой ЭХАП ($43 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$) среди исследованных добавок является PVDF (табл. 1). Отметим, что прямой корреляции между средним размером частиц платины и ЭХАП осадков в данном случае не наблюдается. Наименьшие по размеру частицы платины были получены в случае использования цитрата калия, в то время как величина ЭХАП данного материала — $34 \text{ м}^2/\text{г}(\text{Pt})$ ниже, чем ЭХАП электрокатализатора, полученного с добавкой PVDF. Мы полагаем, что это обусловлено влиянием ПАВ не только на размер, но и на шероховатость поверхности микрочастиц платины.

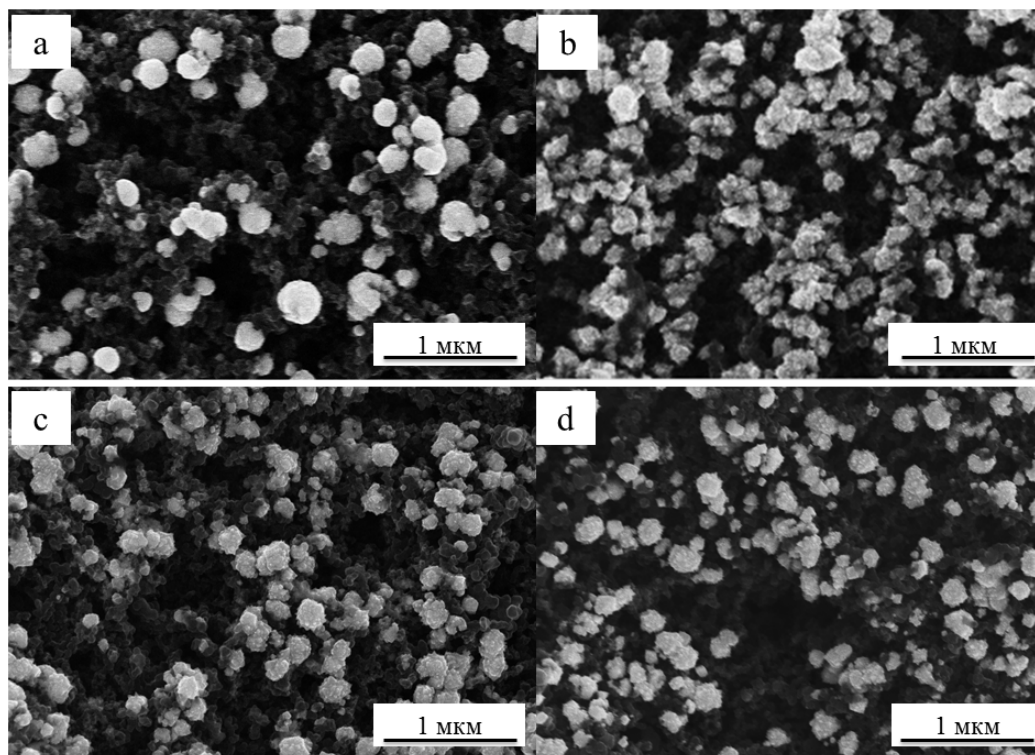


Рис. 3. СЭМ изображения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном электролите: (a) без добавок ПАВ, (b) с добавкой 0.01 М цитрата калия, (c) с добавкой 0.01 % поливинилиденфторида (PVDF), (d) с добавкой 0.01 % Nafion

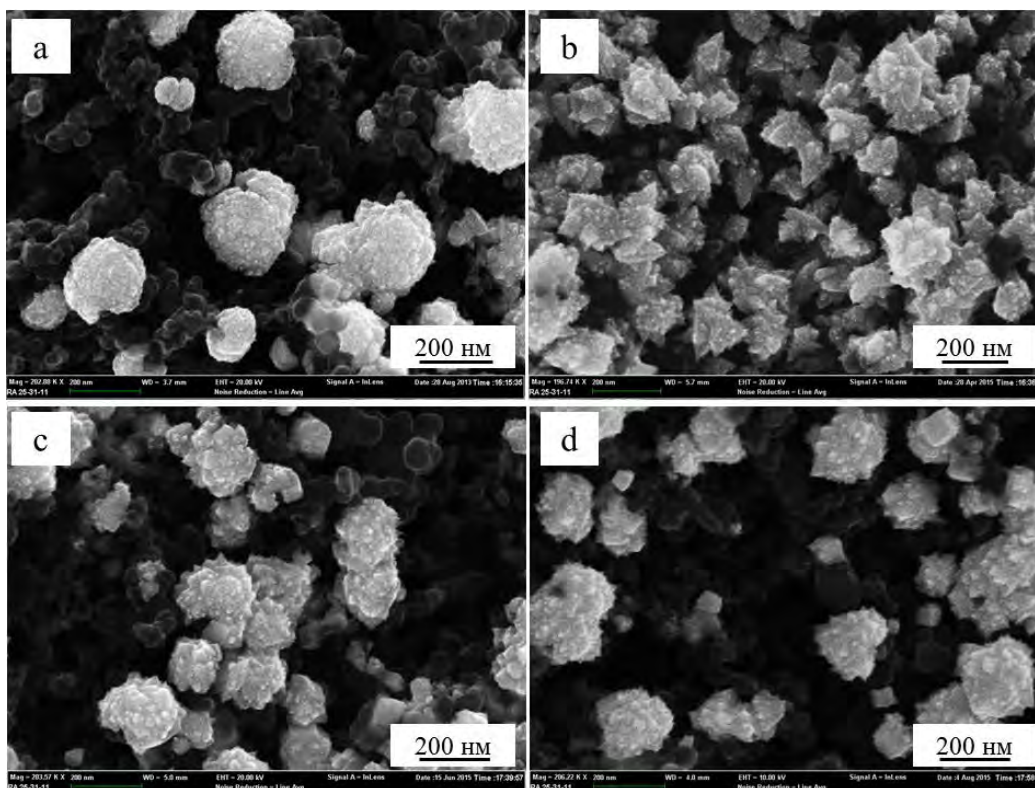


Рис. 4. СЭМ изображения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном электролите (a) без добавок ПАВ, (b) с добавкой 0.01 М цитрата калия, (c) с добавкой 0.01 % поливинилиденфторида (PVDF), (d) с добавкой 0.01 % Nafion

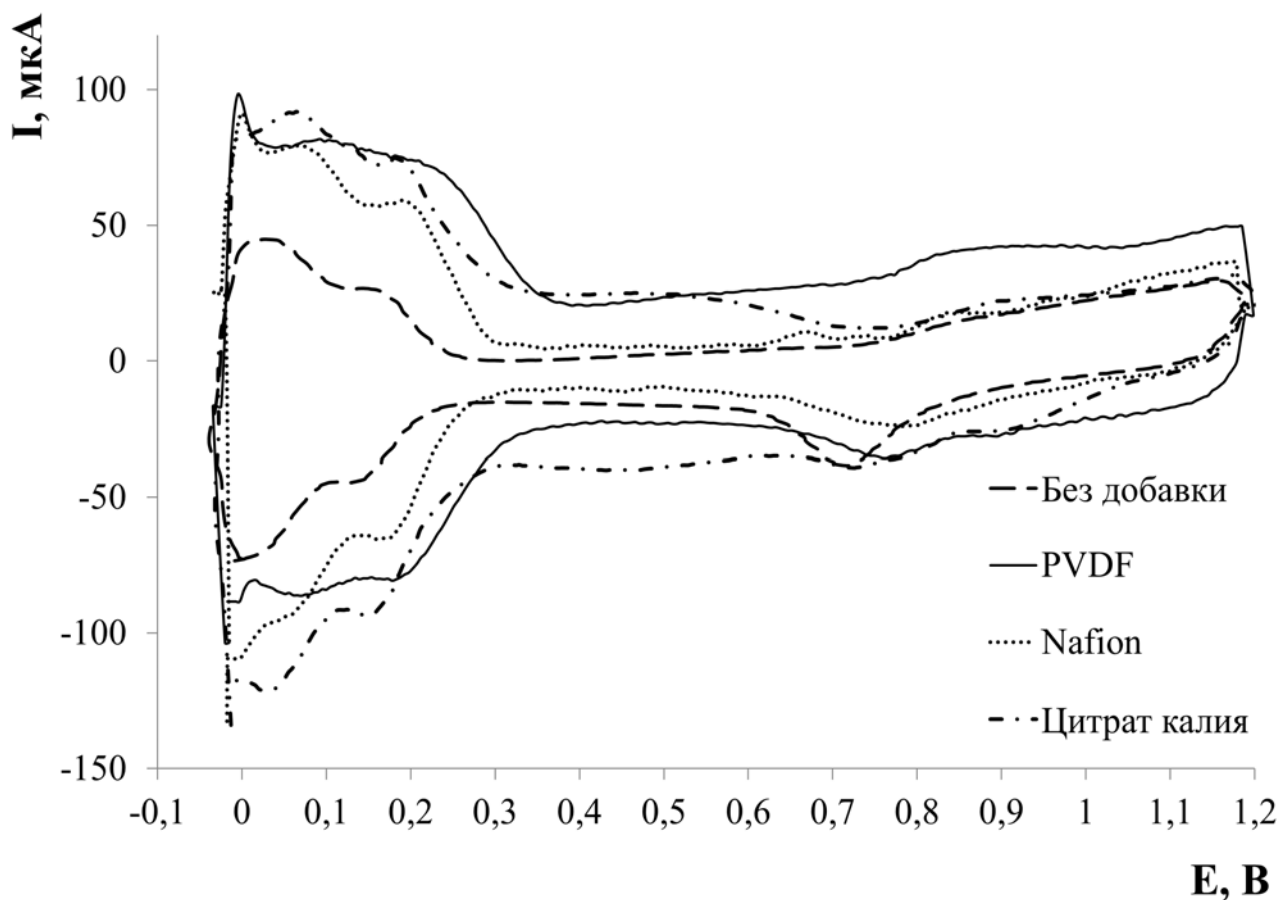


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы Pt/C электродов, полученных при электроосаждении в присутствии добавок различных стабилизаторов: 0.01 М цитрат калия, 0.01 % поливинилиденфторид (PVDF), 0.01 % Nafion. Электролит — 0.1 М HClO₄, насыщенная аргоном при атмосферном давлении, скорость развертки потенциала — 0.02 В/с

Каталитическая активность полученных Pt/C катализаторов в РВК существенно различается (рис. 6). Так, добавка PVDF значительно увеличивает каталитическую активность Pt/C материала, по сравнению с аналогичным катализатором, полученным без использования ПАВ, что может быть связано как с большим значением ЭХАП, так и с большей долей граней платины с высокой каталитической активностью. С другой стороны, добавка цитрата калия, несмотря на увеличение ЭХАП, несколько понижает активность получаемого Pt/C катализатора. Катализатор, полученный в присутствии Nafion, демонстрирует небольшое повышение удельного катодного тока в диапазоне потенциалов 0.7—0.8 В, по сравнению с материалом, полученным без добавки ПАВ. Однако при потенциалах $E < 0.7$ В, каталитическая активность Pt/C, полученного в присутствии Nafion, оказывается значительно ниже, чем для материала, полученного в отсутствие ПАВ. Таким образом, в за-

висимости от типа используемой добавки её введение в электролит платинирования может позитивно или негативно влиять на активность получаемого Pt/C катализатора. Наиболее высокая активность катализатора, полученного в присутствии PVDF, по-видимому, связана не только с высокой ЭХАП, но и с особой формой кристаллитов платины (кубические наночастицы) в этом материале, обуславливающей большую долю каталитически активных граней Pt (100), что хорошо согласуется с данными [12, 22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что введение в электролит платинирования таких добавок, как цитрат калия, Nafion и PVDF повышает перенапряжение процесса электроосаждения и, как следствие, обуславливает уменьшение размера частиц и увеличение ЭХАП осадка платины. В частности, добавление цитрата калия

привело к уменьшению среднего размера частиц платины более чем в 1.5 раза, а присутствие добавки PVDF позволило более чем в 2 раза увеличить ЭХАП платины и повысить активность материала в РВК. Формирующиеся частицы плати-

ны размером 50—250 нм представляют собой сферические агрегаты кристаллитов размером от 7 до 10 нм, кроме материала, полученного в присутствии PVDF, содержащего агрегаты кубической формы.

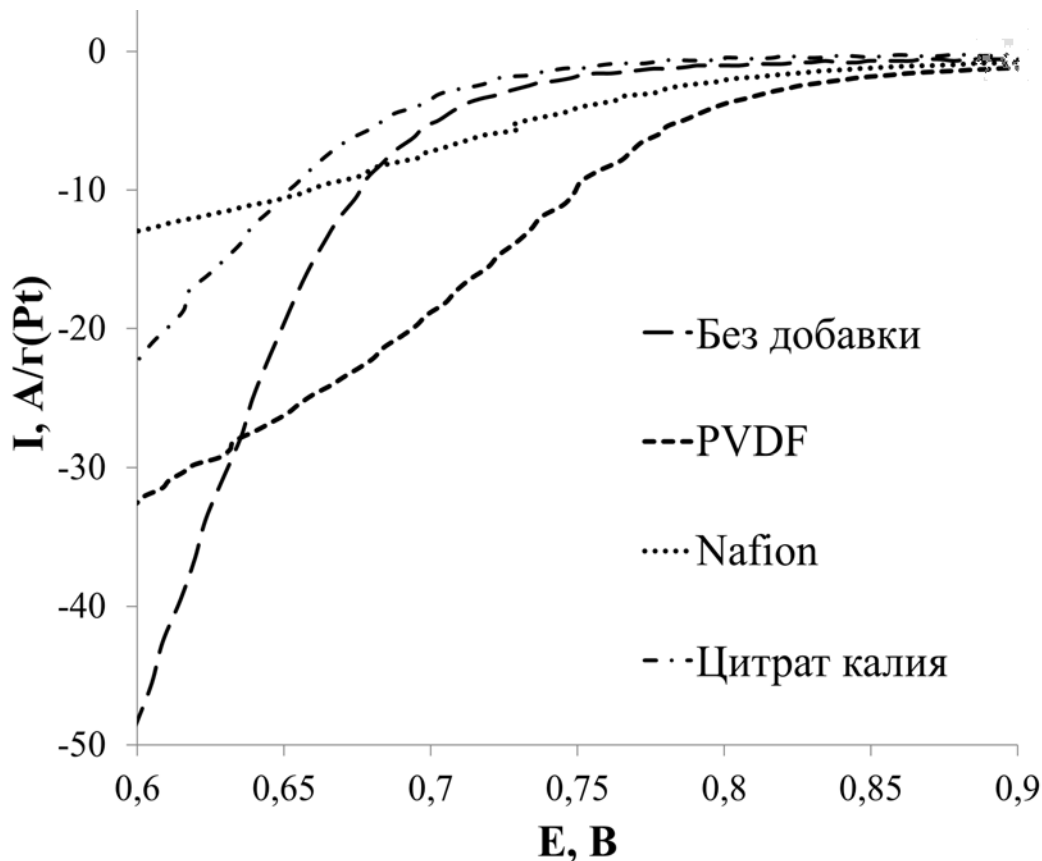


Рис. 6. Потенциодинамические кривые Pt/C электродов полученных при электроосаждении в присутствии добавок различных стабилизаторов: 0.01 М цитрат калия, 0.01 % поливинилиденфторид (PVDF), 0.01 % Nafion. Электролит — 0.1 М HClO_4 , насыщенная кислородом при атмосферном давлении, скорость развертки потенциала — 0.02 В/с

Величина ЭХАП платины в большей степени зависит от шероховатости поверхности частиц металла, чем от их размера. Активность Pt/C катализаторов в РВК, в свою очередь, определяется не столько величиной ЭХАП, сколько удельной активностью поверхности платины, связанной с активностью превалирующего типа граней составляющих сферолиты кристаллитов (наночастиц). Все это обуславливает наблюдаемый сложный характер влияния ПАВ на величину ЭХАП и каталитическую активность Pt/C в РВК.

Получение Pt/C катализаторов методами электроосаждения представляет большой интерес с точки зрения выяснения взаимосвязи разноуровневых микроструктурных характеристик и каталитической активности нанесенных платиноуглеродных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант № 213.01—2014/005ВГ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю. Д. *Электрокристаллизация металлов и сплавов*. Москва, Янус, 1997, 384 с.
2. Young-wook Jun, Jae-Hyun Lee, Jin-sil Choi, and Jinwoo Cheon // *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 14795–14806.
3. Bönnemann H. and Nagabhushana K. S. // *J. of New Materials for Electrochemical Systems*, 2004, vol. 7, pp. 93—108.
4. Zhicheng Tang, Dongsheng Geng, Gongxuan Lu // *J. of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 287, pp. 159—166.
5. Ye F., Chen L., Li J., Li J., & Wang, X. // *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, pp. 476—479.

6. Feng Ye, Weiwei Hu, Tierui Zhang, Jun Yang, Yulong // *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 83, pp. 383—386.
7. Serp P., Figueiredo J. L. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & sons, INC., 2009.
8. Sieben J. M., Duarte M. M., Mayer C. E. // *J. Alloy Compd.*, 2011, vol. 509, pp. 4002—4009.
9. Kuo P., Chen W., Huang H., Chang I., Dai S. A. // *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 3071—3077.
10. Hui C. L., Li X. G., Hsing I. M. // *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, pp. 711—719.
11. Chou, H. Y., Hsieh, C. K., Tsai, M. C., Wei, Y. H., Yeh, T. K., & Tsai, C. H. // *Thin Solid Films*, 2015, vol. 584, pp. 98—102.
12. Raghunandan Sharma, Kamal K. Kar // *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 156, pp. 199—206.
13. Zengcai Liu, Zhi Qun Tian, San Ping Jiang // *Electrochimica Acta*, 2006 vol. 52, pp. 1213—1220.
14. Беленов С. В., Гебретсадик Велдегебриэль И., Гутерман В. Е., Скибина Л. М., Лянгузов Н. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы* 2015, т. 17, № 1, с. 37—49.
15. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Wiley. New York, 1980, p. 339.
16. Weldegebriel Y., Belenov S. V., Guterman V. E., Skibina L. M., Lyanguzov N. V. «*International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials*», Proceedings of ICANM 2014, August 11—13, 2014, Calgary, Alberta, Canada, 2014, pp. 161—172.
17. Беленов С. В., Гебретсадик Велдегебриэль И., Гутерман В. Е., Скибина Л. М., Лянгузов Н. В. // *Инженерный вестник Дона*, 2014, т. 3, с. 26.
18. Langford J. I., Wilson A. J.C. // *J. Appl. Cryst.* 1978, vol. 11, p. 102.
19. Гудко О. Е., Ластовина Т. А., Смирнова Н. В., Гутерман В. Е. // *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, с. 68—72.
20. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenkovic V., Markovic N. M., Ross P. N. // *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, pp. 3787—3798.
21. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. // *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 495, pp. 134—145.
22. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A., Dkhil B. // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, pp. 5429—5434.

INFLUENCE OF SOME SURFACTANTS ON THE MORPHOLOGY AND CATALYTIC ACTIVITY OF PLATINUM ELECTRODEPOSITS

©2016 S. V. Belenov¹, Weldegebriel Yohannes², V. E. Guterman²,
V. A. Volochaev², L. M. Skibina², N. V. Lyanguzov³

¹*Southern Federal University, Institute of Physical and Organic Chemistry, Stachki pr., 194/2, 344090 Rostov-on-Don, Russia*

²*Southern Federal University, Chemistry Faculty, st. Zorge, 7, 344090 Rostov-on-Don, Russia*

³*Southern Federal University, Physics Faculty, st. Zorge, 5, 344090 Rostov-on-Don, Russia*
e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Received 02.11.2015

Abstract. The effect of some surfactants such as potassium citrate, Nafion, polyvinylidene fluoride (PVDF) on the microstructure and electrochemically active surface area (ESA) of electrodeposited platinum was studied using the methods of powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy and chronopotentiometry on a rotating disk electrode. In addition, linear sweep voltammetry was employed to evaluate the catalytic activities of the materials obtained in oxygen electroreduction reactions. It was found that using the surfactants increased the overpotential at the growth stage of the electrodeposited particles, resulting in a decrease of particle size and hence an increase in the ESA of platinum from 19 to 43 m²/g (Pt). Among the studied additives, PVDF showed the highest impact on the microstructure, ESA and catalytic activity of the materials obtained.

Keywords: electro-deposition, platinum, surfactants, fuel cells, catalyst.

REFERENCES

1. Gamburg Yu.D. *Elektrokristallizatsiya metallov i splavov* [Electrocrystallisation metals and alloys]. Moscow, Yanus Publ., 1997, 384 p.
2. Young-wook Jun, Jae-Hyun Lee, Jin-sil Choi, and Jinwoo Cheon. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, pp. 14795—14806. DOI: 10.1021/jp052257v
3. Bönnemann H. and Nagabhushana K. *S. J. of New Materials for Electrochemical Systems*, 2004, vol. 7, pp. 93—108.

4. Zhicheng Tang, Dongsheng Geng, Gongxuan Lu. *J. of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 287, pp. 159—166. DOI:10.1016/j.jcis.2005.01.096.
5. Ye F., Chen L., Li J., Li J., Wang X. *Electrochemistry Communications*, 2008, vol. 10, pp. 476—479. DOI:10.1016/j.elecom.2008.01.011
6. Feng Ye, Weiwei Hu, Tierui Zhang, Jun Yang, Yulong Ding. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 83, pp. 383—386. DOI:10.1016/j.electacta.2012.08.022
7. Serp P., Figueiredo J. L. *Carbon Materials for Catalysis*. John Wiley & sons, INC., 2009.
8. Sieben J. M., Duarte M. M., Mayer C. E. *J. Alloy Compd.*, 2011, vol. 509, pp. 4002—4009. DOI:10.1016/j.jallcom.2011.01.003
9. Kuo P., Chen W., Huang H., Chang I., Dai S. A. *J. Phys. Chem. B*, 2006, vol. 110, pp. 3071—3077. DOI: 10.1021/jp057560a
10. Hui C. L., Li X. G., Hsing I. M. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 51, pp. 711—719. DOI:10.1016/j.electacta.2005.05.024
11. Chou, H. Y., Hsieh, C. K., Tsai, M. C., Wei, Y. H., Yeh, T. K., & Tsai C. H. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 584, pp. 98—102. DOI:10.1016/j.tsf.2014.12.016
12. Raghunandan Sharma, Kamal K. Kar. *Electrochimica Acta*, 2015, vol. 156, pp. 199—206. DOI:10.1016/j.electacta.2015.01.046
13. Zengcai Liu, Zhi Qun Tian, San Ping Jiang. *Electrochimica Acta*, 2006 vol. 52, pp. 1213—1220. DOI:10.1016/j.electacta.2006.07.027
14. Belenov S. V., Weldegebriel Gebretsadik, V. E. Guterman, L. M. Skibina, Lyanguzov N. V. *Konden-*
sirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, 2015, vol. 17, no. 1, pp. 37—49. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_17_1_2015_005.pdf
15. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. Wiley. New York, 1980, p. 339.
16. Weldegebriel Y., Belenov S. V., Guterman V. E., Skibina L. M., Lyanguzov N. V. «*International Conference & Exhibition on Advanced & Nano Materials*», Proceedings of ICANM 2014., 2014, August 11—13, Calgary, Alberta, Canada, 2014, pp. 161—172.
17. Belenov S. V., Gebretsadik Veldegebriel I., Guterman V. E., Skibina L. M., Lyanguzov N. V. *Inzhenernyi vestnik Dona*, 2014, vol. 3, p. 26.
18. Langford J. I., Wilson A. J. C. *J. Appl. Cryst.* 1978, vol. 11, p. 102. DOI: 10.1107/S0021889878012844
19. Gudko O. E., Lastovina T. A., Smirnova N. V., Guterman V. E. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, pp. 309—318.
20. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenkovic V., Markovic N. M., Ross P. N. *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, pp. 3787—3798. DOI:10.1016/S0013-4686(02)00349-3
21. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 495, pp. 134—145. DOI:10.1016/S0022-0728(00)00407-1
22. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P.; Shaganov A., Dkhil B. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, vol. 115, pp. 5429—5434. DOI: 10.1021/jp1109477

Беленов Сергей Валерьевич — к. х. н., н. с., Южный федеральный университет; тел.: +7 (904) 4499483, e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Гибретсадик Велдегебриэль Йоханнес — аспирант химического факультета, Южный федеральный университет; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: wyohannes2001@gmail.com

Гутерман Владимир Ефимович — д. х. н., профессор, декан химического факультета, Южный федеральный университет; тел.: +7(863) 2975151, e-mail: guter@sfedu.ru

Волочаев Вадим Александрович — к. х. н., н. с. химического факультета, Южный федеральный университет; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: v. a.volotchaev@mail.ru

Скибина Лилия Михайловна — к. х. н., доцент, Южный федеральный университет; тел.: +7(863) 2975151, e-mail: skibina@sfedu.ru

Лягузов Николай Владимирович — к. ф.-м. н., н. с., Южный федеральный университет; e-mail: n.lianguzov@mail.ru

Belenov Sergey V. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Southern Federal University; ph.: +7(904) 4499483, e-mail: sbelenov@sfedu.ru

Weldegebriel Yohannes — postgraduate student, Southern Federal University; ph.: +7(863) 2975151, e-mail: wyohannes2001@gmail.com

Guterman Vladimir E. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Dean of the Chemistry Department, Southern Federal University; ph.: +7(863) 2975151, e-mail: guter@sfedu.ru

Volochaev Vadim A. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Southern Federal University; ph.: +7(863) 2975151, e-mail: v. a.volotchaev@mail.ru

Skibina Lilia M. — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, Southern Federal University; ph.: +7(863) 2975151, e-mail: skibina@sfedu.ru

Lyanguzov Nicholay V. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Southern Federal University; e-mail: n.lianguzov@mail.ru