

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ ПЛАТИНЫ

© 2015 С. В. Беленов<sup>1</sup>, В. Й. Гебретсадик<sup>2</sup>, В. Е. Гутерман<sup>2</sup>, Л. М. Скибина<sup>2</sup>, Н. В. Лянгузов<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, химический факультет, ул. Зорге, 7, 344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>3</sup>Южный федеральный университет, физический факультет, ул. Зорге, 5, 344090 Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: sbelenov@sfsedu.ru

Поступила в редакцию 18.11.2014 г.

**Аннотация.** Методами хронопотенциометрии на вращающемся дисковом электроде и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология, размер и активная площадь поверхности частиц платины, электроосажденных на углеродном носителе Vulcan XC-72 из водных и водно-этиленгликолевых растворов в режимах стационарного и импульсного тока. Из результатов хронопотенциометрии и анализа сканов поверхности образцов следует, что переход к водно-органическим электролитам увеличивает перенапряжение электроосаждения платины, что в режиме постоянного тока обуславливает изменение формы частиц осадка от сферической к хлопьевидной. Установлено, что для получения Pt/Vulcan электрода с максимальной электрохимически активной площадью поверхности 37 м<sup>2</sup>/г (Pt) наиболее эффективным режимом электроосаждения является режим импульсного тока. Полученные результаты демонстрируют возможность применения электроосаждения для получения Pt/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов.

**Ключевые слова:** электроосаждение, платина, этиленгликоль, топливные элементы, катализатор.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Возможности управления морфологией металлических осадков ранее подробно изучались с целью обеспечения высокого качества металлических покрытий (сплошных пленок). При этом в качестве носителей использовались, как правило, металлические и неметаллические материалы, характеризующиеся высокой адгезией к покрытию. При изучении процессов электроосаждения металлов на углеродные (стеклоуглеродные) электроды, как правило, решались другие задачи, связанные с изучением механизма и кинетики начальных стадий нуклеации новой фазы [1, 2].

В последнее время вырос интерес к использованию электроосаждения для формирования массива металлических наночастиц на поверхности микрочастиц различных инородных носителей [2, 3]. Причина подобного интереса состоит в том, что метод электроосаждения имеет целый ряд по-

тенциальных преимуществ: возможность контроля характеристик получаемых объектов, высокая технологичность, экологичность производства, высокие выходы продукта и др. Реализация этих преимуществ при получении дисперсных металлуглеродных материалов представляет существенный интерес для электрокатализа.

Нано- и микроструктурные металлуглеродные материалы используются в качестве катализаторов в различных химических и электрохимических реакциях [4—6]. Особый интерес вызывает получение Pt/C наноструктурных композитов, перспективных для использования в качестве катализаторов в низкотемпературных топливных элементах [7—9]. Закрепление наночастиц Pt на микрочастицах углерода повышает их устойчивость, обеспечивая свободный доступ электронов к частицам платины. При получении таких материалов усилия исследователей направлены на формирование си-

стем с высокой каталитической активностью и стабильностью.

Известно, что природа носителя может существенно влиять на такие характеристики осажденного металла, как средний размер частиц, их размерное и пространственное распределение, стабильность и другие [10—14]. К материалу, используемому в качестве носителя для платинового катализатора, предъявляют целый ряд требований: высокая площадь поверхности и хорошая электронная проводимость, высокая коррозионная стабильность в условиях работы топливного элемента, оптимальная пористость для обеспечения доступа реагентов к наночастицам металла, хорошая смачиваемость, а также возможность легкого извлечения платины из отработанных катализаторов [15—17]. В различных исследованиях осаждение платины, как правило, методами химического восстановления, проводилось на различных типах носителей, таких как стеклоуглерод [18, 19], углеродные нанотрубки [20, 21], проводящие полимеры [18], углеродная сажа [22, 23] и др. Углеродный носитель Vulcan XC-72 является наиболее распространенным носителем для катализаторов, используемых в низкотемпературных топливных элементах, поскольку демонстрирует хороший компромисс между электронной проводимостью, высокой площадью поверхности и коррозионной стабильностью в процессе эксплуатации [24, 25].

Одним из наиболее простых способов получения Pt/C электрокатализаторов является пропитка углеродного носителя прекурсором платины с последующим восстановлением Pt (IV) в водородсодержащей атмосфере при высокой температуре. Однако при использовании этого метода, возможности контроля размера частиц и их распределения по размерам весьма ограничены [7, 26]. Химические методы восстановления при более низкой температуре с использованием различных восстанавливающих агентов также широко используется для получения металлических катализаторов [8, 9, 27]. В то же время, образующиеся при химическом взаимодействии примеси могут загрязнять получаемый материал, приводя к снижению его каталитической активности. Кроме того, метод химического восстановления является сложным процессом, включающим несколько последовательных этапов, каждый из которых может оказать существенное влияние на конечный результат. Это сказывается на воспроизводимости результатов синтеза [27].

В последнее время получение платиносодержащих наноструктурированных катализаторов

методом электрохимического восстановления привлекает большое внимание в связи с рядом потенциальных преимуществ такого подхода. Среди важных достоинств метода можно отметить простоту процесса осаждения, снижение стоимости за счет высокого выхода чистого продукта электроосаждения, возможность контроля характеристик получаемого осадка за счет подбора режимов электроосаждения, возможность использования органических добавок для оптимизации структуры осадка [23, 28—30]. Позитивное влияние смешанных водно-органических систем на микроструктуру Pt/C катализаторов, получаемых методами химического восстановления, продемонстрировано в ряде работ. В исследованиях [31—35] показано, что состав водно-диметилсульфоксидного растворителя влияет на микроструктуру наночастиц платины, формируемых на углеродном носителе: при увеличении доли диметилсульфоксида в растворе меняется форма, уменьшается средний размер и сужается дисперсия размерного распределения частиц платины [32]. В работах [33—35] сообщается, что водно-органические среды на основе этиленгликоля могут быть эффективно использованы для получения Pt/C и PtMe/C катализаторов. Изучено влияние на микроструктуру электролитических осадков добавок разнообразных органических веществ [36—43]: лимонной кислоты или ее солей [36], тартратов [42], поливинилпирролидона [38]. Эффекты влияния были изучены в процессе электроосаждения различных металлов: Ag [36], Co [37], Pt и Pt-Ru [38, 39], Cu и Sn [40—42], Zn [43] и др. Согласно работам [36—43], использование органических молекул может повысить степень кристаллизации металла, изменить кинетику его осаждения, морфологию поверхности металла, площадь электрохимически активной поверхности, а также размер, форму и другие структурные характеристики осадков. К сожалению, поверхностно-активные добавки, традиционно используемые при электроосаждении металлов, в случае синтеза платиносодержащих электрокатализаторов использовать нежелательно, так как они с трудом удаляются из полученных материалов, могут отравлять катализатор и снижать его удельные характеристики в процессе работы топливного элемента.

На наш взгляд, интересной органической добавкой (соразтворителем), уже апробированной при «химических» способах синтеза Pt/C, является этиленгликоль. Использование этиленгликоля (ЭГ) в процессе электроосаждения Pt на углеродный носитель привлекательно в связи с тем, что

этиленгликоль является легко окисляемым спиртом. Этиленгликоль может быть легко удален из Pt/C материала электрохимическим окислением или термообработкой без изменения свойств полученных материалов. Т. Мацумото [44] и С. Бок [45] успешно использовали ЭГ в качестве восстановителя в процессе жидкофазного синтеза. Результаты исследований Мин-Чи Цай и др. [46], показали перспективность использования ЭГ для уменьшения агломерации наночастиц платины, получаемых в процессе электроосаждения, что важно для получения высокоэффективных катализаторов. Существует ограниченное число работ по изучению влияния этиленгликоля на площадь электрохимически активной поверхности, размер и морфологию поверхности электроосажденных наночастиц Pt [46].

Цель данной работы: получение платиновых катализаторов на углеродном носителе из водных и водно-органических сред посредством электроосаждения в стационарном и импульсном режимах тока, а также исследование методами циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) влияния состава среды и режима электролиза на структурные характеристики осадков, такие как средний размер, форма и поверхностное распределение частиц, площадь электрохимически активной поверхности осадков.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Приготовление электродов

Углеродная сажа Vulcan XC-72 (Cabot Corporation, удельная площадь поверхности  $270 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ ) использовалась в качестве углеродного носителя. Гомогенную суспензию получали путем смешения 6 мг углерода Vulcan XC-72, 900 мкл изопропанола и 100 мкл 0.5% водного раствора Nafion, диспергирования ультразвуком в течение 10 мин, после чего непрерывно перемешивали на магнитной мешалке для сохранения однородности суспензии. Рабочий стеклоуглеродный электрод (с геометрической поверхностью  $0.196 \text{ см}^2$ ) полировали пастой из оксида алюминия, промывали этанолом и бидистиллированной водой, сушили при комнатной температуре. Затем 6 мкл полученной суспензии наносили на торец стеклоуглеродного электрода и высушивали 5 минут при комнатной температуре. Для улучшения адгезии к стеклоуглероду наносили 7 мкл 0.05% раствора полимерного связующего Nafion и высушивали еще 5 минут при комнатной температуре.

### 2.2. Электрохимическое осаждение Pt

Электроосаждение платины на углерод проводили в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре с использованием, в качестве рабочего электрода, стеклографитового вращающегося дискового электрода с нанесенным слоем углеродного порошка. Для снижения вклада диффузионных процессов электроосаждение проводили в условиях вращения электрода со скоростью 1000 об/мин, как это описано в [47].

В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный. Измерения проводили на потенциостате AFCBP1 с использованием установки для вращения AFMSRE (Pine Research Instrumentation, Inc., USA). Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). Для стандартизации поверхности углерода перед началом электроосаждения электрод выдерживали в растворе в течение 20 минут. Электроосаждение проводили в водном и водно-этиленгликольном (с объемным соотношением 1:1) растворах, содержащих 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавкой 5 мМ  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , при пропускании постоянного или импульсного тока. Условия электролиза более подробно описаны в разделе 3. Для снижения вклада побочных реакций значения токов подобраны с учетом результатов ранее проведенных исследований [48, 49]. При расчете массы осажденной на электрод платины исходили из предположения о 100% выходе по току, что в данном случае ( $Q \sim 21 \text{ мКл}$ ) соответствовало 10.78 мкг осадка платины.

### 2.3. Характеризация Pt/C материала

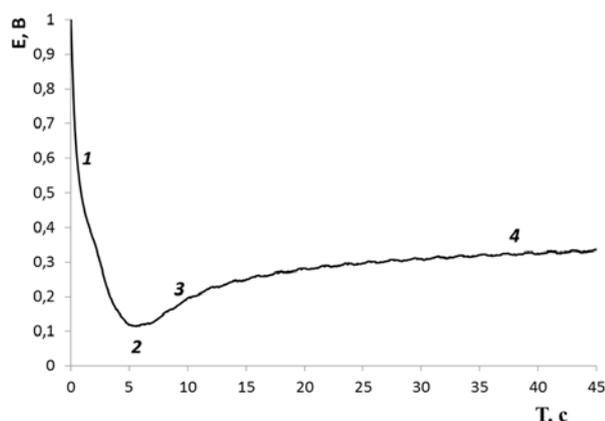
Морфология и размер полученных в результате электроосаждения частиц Pt изучены с помощью сканирующей электронной микроскопии (Zeiss Supra 25, ускоряющее напряжение 20 кэВ). Для анализа размерного распределения частиц Pt полученные микрофотографии были обработаны и проанализированы с привлечением программы ImageJ.

После завершения электроосаждения платины исследуемый электрод промывали бидистиллированной водой и погружали в 0.1 М раствор  $\text{HClO}_4$ . 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 стандартизации поверхности платины на первом этапе измерений проводили 100 циклов сканирования потенциала в диапазоне от  $-0.04$  до 1.2 В со скоро-

стью сканирования потенциала  $\nu = 0.2 \text{ Вс}^{-1}$ . Затем, для определения электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) платины регистрировали циклические вольтамперограммы (2 цикла) при  $\nu = 0,02 \text{ Вс}^{-1}$  в том же диапазоне потенциалов. Величина ЭХАП оценена путем измерения заряда, пошедшего на адсорбцию/десорбцию атомарного водорода, в области потенциалов от  $-0.03$  до  $0.3 \text{ В}$  за вычетом вклада заряда заряжения двойного слоя, как это описано в [9, 24, 50].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Катодная хронопотенциограмма при постоянном токе (рис. 1) имеет вид, характерный для процесса электроосаждения платины на поверхность инородного носителя, в том числе и углеродного порошка Vulcan XC-72 [47]. На кривой наблюдаются четыре характерные области, которые соответствуют различным стадиям процесса электрокристаллизации [47]:



**Рис. 1.** Хронопотенциограмма процесса электроосаждения платины на поверхности углеродного носителя Vulcan XC-72, закрепленного на вращающемся дисковом стеклографитовом электроде. Электролит — водный раствор  $5\text{ мМ H}_2\text{PtCl}_6$  на фоне  $1\text{ М H}_2\text{SO}_4$ . Сила тока —  $0.47 \text{ мА}$

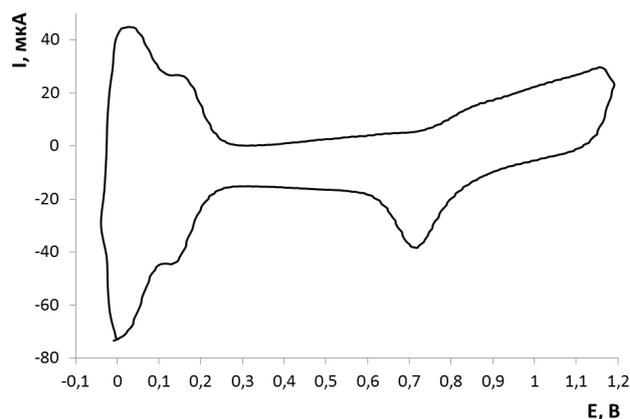
— адсорбция хлоридных комплексов Pt (IV) на поверхности электрода и образование адсорбированных ионов (1);

— разряд адсорбированных ионов с образованием атомов, а затем формирование большого количества центров кристаллизации (2);

— формирование платиновых микрочастиц в процессе роста зародышей (3);

— образование макрокластеров и их рост, вплоть до полного заполнения поверхности электрода (4).

В предыдущих работах [48, 49] величина тока  $I$ , используемого для электроосаждения в водном электролите в условиях постоянства пропущенного количества электричества и оптимизированная для получения осадка платины с максимальным значением ЭХАП, составила  $1.42 \text{ мА}$  (табл. 1). Типичная циклическая вольтамперограмма для полученного в режиме постоянного тока (величина тока —  $1.42 \text{ мА}$ ) Pt/C образца представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Циклическая вольтамперограмма Pt/C электрода, полученного при  $\nu = 0.02 \text{ В}$  в результате электроосаждения платины (постоянный ток) при силе тока  $1.42 \text{ мА}$  и продолжительности электролиза  $15 \text{ с}$ . Электролит — водный раствор  $5\text{ мМ H}_2\text{PtCl}_6$  на фоне  $1\text{ М H}_2\text{SO}_4$

**Таблица 1.** Параметры процесса электроосаждения платины и характеристики получаемых материалов: время осаждения (Т), величина катодного тока (I), содержание Pt в полученном Pt/C катализаторе (% масс), ЭХАП платиновых частиц ( $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ )

Т (с)	I (мА)	Pt (% масс)	ЭХАП ( $\text{м}^2\text{г}^{-1}$ Pt)
1	2	3	4
5	4.27	24	$17 \pm 1$
7.5	2.84	26	$17 \pm 1$
15	1.42	24	$19 \pm 1$

Окончание табл. 1

1	2	3	4
20	1.07	29	14±1
30	0.71	23	8±1
75	0.28	22	4±1

В случае использования импульсного тока (рис. 3) количество электричества  $Q$ , затраченного на процесс электроосаждения, рассчитывали по формуле [47]:

$$Q = I_p \cdot t_{\text{tot}} \cdot (t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}}))$$

или

$$Q = I_p \cdot t_{\text{on}} \cdot N,$$

где:  $I_p$  — величина импульсного тока,  $t_{\text{tot}}$  — суммарное время осаждения,  $t_{\text{on}}$  — длительность импульса,  $t_{\text{off}}$  — время между двумя импульсами,  $N$  — число импульсов тока.

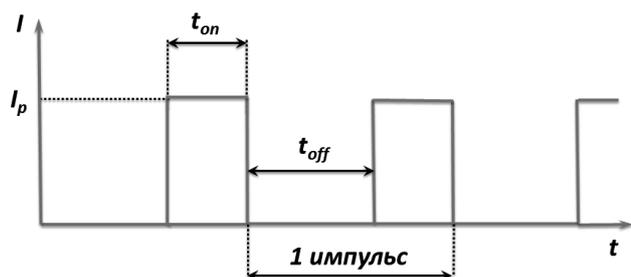


Рис. 3. Схема режима изменения катодного тока в процессе импульсного электроосаждения

В данной работе значения  $I_p = 1.42$ ,  $t_{\text{tot}} = 45$  с,  $t_{\text{on}} = 0.5$  с,  $t_{\text{off}} = 1.0$  с,  $N = 30$ .

Электроосаждение платины проводили в режиме как постоянного (рис. 4а), так и импульсного тока (рис. 4б); в обоих случаях, общее количество пропущенного электрического заряда  $Q \sim 21$  мКл. Параметры процесса электроосаждения и некоторые характеристики полученных материалов представлены в табл. 2.

Результаты исследования показывают, что для Pt/C образца, полученного в импульсном режиме из водного электролита, значение ЭХАП ( $37 \text{ м}^2\text{г}^{-1}(\text{Pt})$ ) заметно выше, чем для остальных изученных материалов ( $\sim 20 \text{ м}^2\text{г}^{-1}(\text{Pt})$ , табл. 2). Данный результат хорошо согласуется с данными электронно-микроскопического исследования (рис. 5). Наименьший средний размер частиц платины ( $\sim 30$  нм) характерен для Pt/C электрода, полученного в режиме импульсного тока в водном электролите (рис. 5с, 6с), что и обуславливает наибольшее значение ЭХАП для данного материала.

При анализе хронопотенциограмм электроосаждения платины (рис. 4) заметно, что как в стационарном, так и в импульсном режимах величина

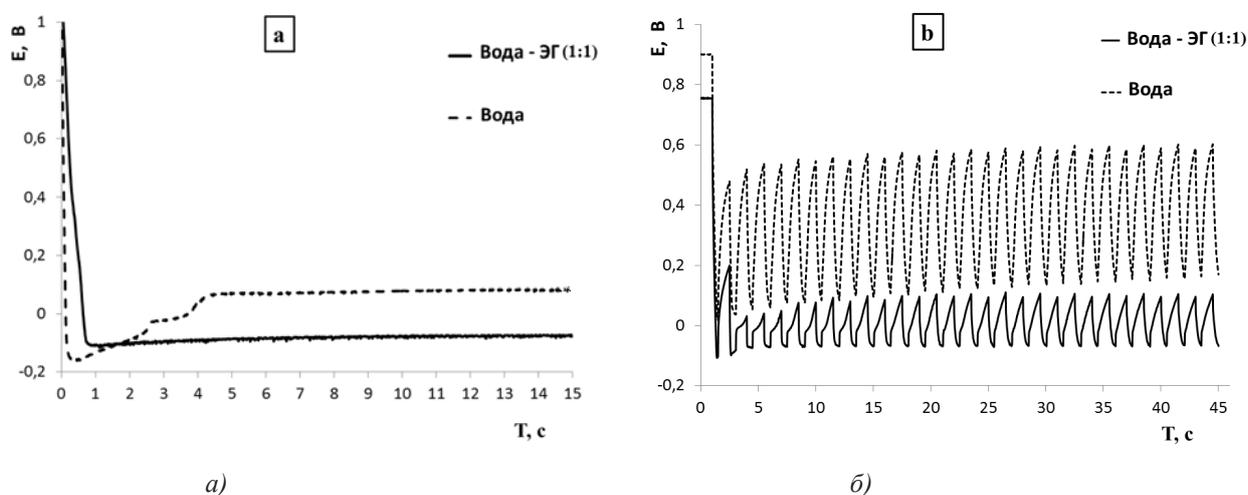


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые электроосаждения Pt на углеродный носитель Vulcan XC-72 в режимах: а — постоянного тока; б — импульсного тока. Состав электролита: 5mM  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на фоне 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

поляризации процесса осаждения платины выше в водно-этиленгликольном растворе. Данный факт может быть связан с адсорбцией этиленгликоля на поверхности углерода и растущих наночастиц платины. Кроме того, следует отметить большую вязкость электролита в случае использования среды вода — этиленгликоль по сравнению с чистой водой. Это может затруднять доставку ионов платины к поверхности электрода, что особенно заметно в случае использования стационарного тока. По-видимому, добавка этиленгликоля увеличивает

перенапряжение электроосаждения платины за счет блокировки поверхности и диффузионных затруднений. Аналогичные эффекты наблюдали и другие авторы при изучении способов регулирования микроструктуры электролитического осадка платины. Например, в [51], где в процессе электроосаждения Pt на углеродных нанотрубках в качестве органической добавки использовали глицерин, показано, что увеличение вязкости раствора электролита приводит к уменьшению размера частиц платины.

**Таблица 2.** ЭХАП и средний диаметр ( $D_{cp}$ , нм) частиц Pt, сформировавшихся после электроосаждения. Время осаждения 15 с, величина катодного тока 1.42 мА,  $Q = 21$  мКл, масса электроосажденной Pt — 10.78 мкг

Режим электроосаждения	Растворитель	ЭХАП, ( $m^2 \cdot g^{-1}$ Pt)	$D_{cp}$ , (нм)
Постоянный ток	Вода	19±1	150
	Вода — ЭГ	20±1	50*
Импульсный ток	Вода	37±2	30
	Вода — ЭГ	17±1	130

\* частицы не являются сферическими, поэтому указана их средняя длина — 50 нм. При этом средняя ширина частиц составляет примерно 30 нм, а сами частицы имеют хлопьевидную форму.

Отметим, что при электроосаждении платины в режиме постоянного тока, добавка этиленгликоля влияет не столько на размер частиц, сколько на их форму, а также микроструктуру осадка. Если для материала, полученного в водной среде, частицы платины имеют сферическую форму с довольно большим средним диаметром 120—180 нм (рис. 5а, 6а), то в среде вода-ЭГ их размер в 2—3 раза меньше, и частицы платины приобретают хлопьевидную форму (рис. 5б, 6б). При электроосаждении в режиме постоянного тока наличие ЭГ в растворе электролита улучшает дисперсию пространственного распределения частиц платины на углеродном носителе Vulcan XC-72 за счет снижения их агломерации, что также было отмечено и в работе [46].

К сожалению, уменьшение размера, благоприятное, казалось бы, изменение формы и повышение равномерности распределения частиц платины в случае использования водно-этиленгликольных растворов в процессе электроосаждения в режиме постоянного тока не привело к росту величины ЭХАП. По-видимому, сферические микрочастицы осадка, состоящие из наночастиц платины размером 3—5 нм (рис. 5а), в случае водного электролита характеризуются высокой шероховатостью. В результате величина ЭХАП определяется не

столько размером и формой микрочастиц осадка, сколько морфологией их поверхности.

При использовании режима импульсного тока в водной среде получаемый материал характеризуется меньшим размером сферических наночастиц по сравнению с режимом постоянного тока (рис. 6а и 6с). Отметим, что в режиме импульсного тока форма частиц осадка платины не зависит от состава раствора (рис. 6с и 6д). В этом случае частицы платины, полученные из водного раствора электролита, характеризуются меньшим размером (~30 нм) и более равномерным распределением по поверхности углерода, по сравнению с материалом, полученным в среде вода — ЭГ (~130 нм). Таким образом, при использовании импульсного режима электролиза ЭГ не проявил себя в качестве ингибитора формирования и роста зародышей платины. Очевидно, что в случае применения импульсного режима тока вклад диффузионных ограничений при электроосаждении существенно снижается.

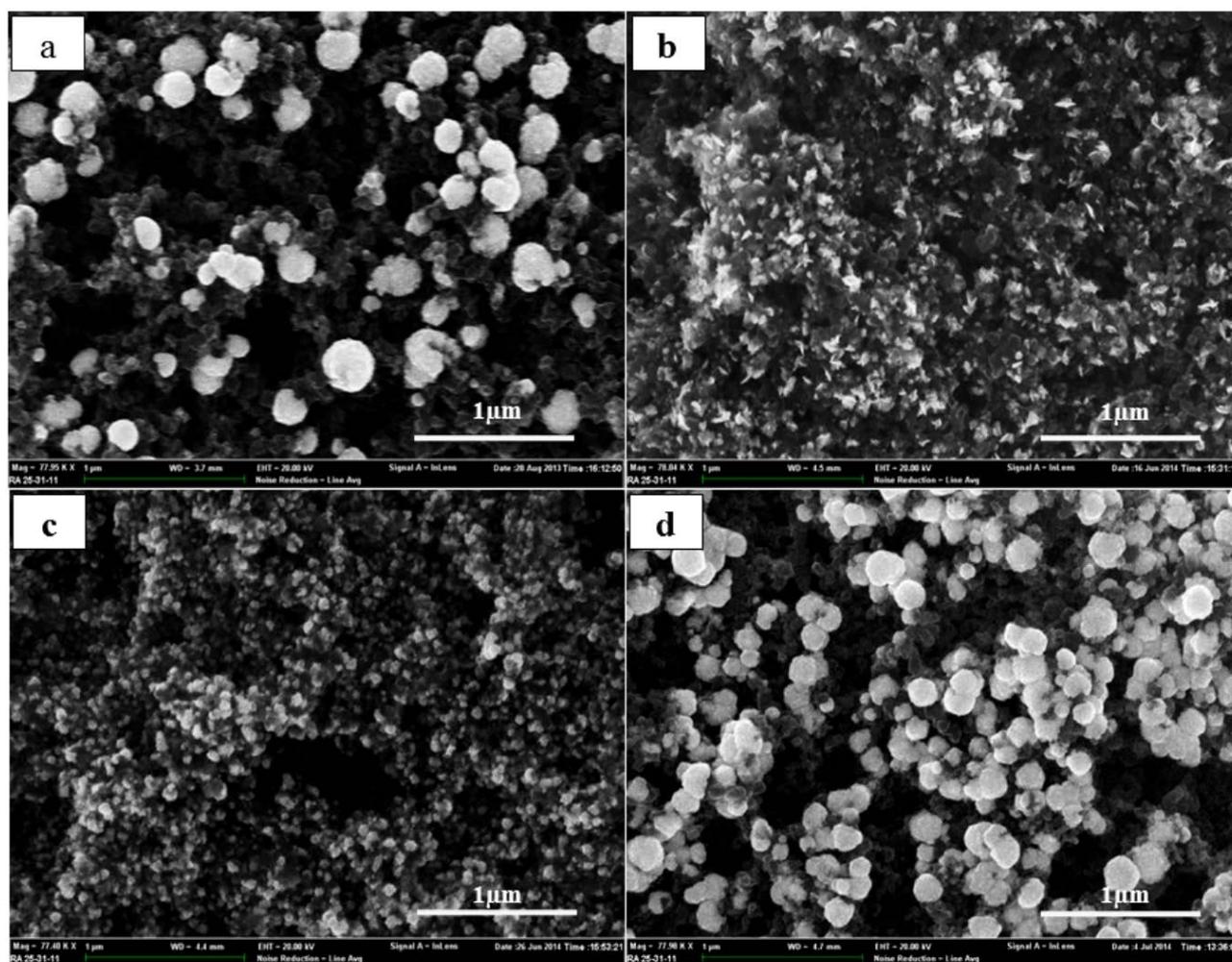
Применение метода сканирующей электронной микроскопии позволило исследовать не только рельеф поверхности полученных материалов в режиме детектирования вторичных электронов, но и проанализировать распределение различных элементов в образце за счет детектирования отра-

женных электронов (так называемый режим Z-контраста). Исследование полученных осадков платины в режиме Z-контраста (рис. 7a', b', c', d') позволило установить, что независимо от условий электроосаждения частицы платины формируются на поверхности слоя углеродного носителя, но не в глубине пористого углеродного слоя. Особенно четко этот факт заметен при сопоставлении изображений одного и того же участка поверхности катализатора, полученных в режиме детектирования вторичных электронов и в режиме детектирования отраженных электронов (рис. 7a и 7a'). При использовании Pt/C в качестве электрокатализатора для низкотемпературных топливных элементов это явление, конечно же, должно снижать масс-активность электроосажденной платины. Необходимы дальнейшие исследования по оптимизации состава электролита и условий электроосаждения,

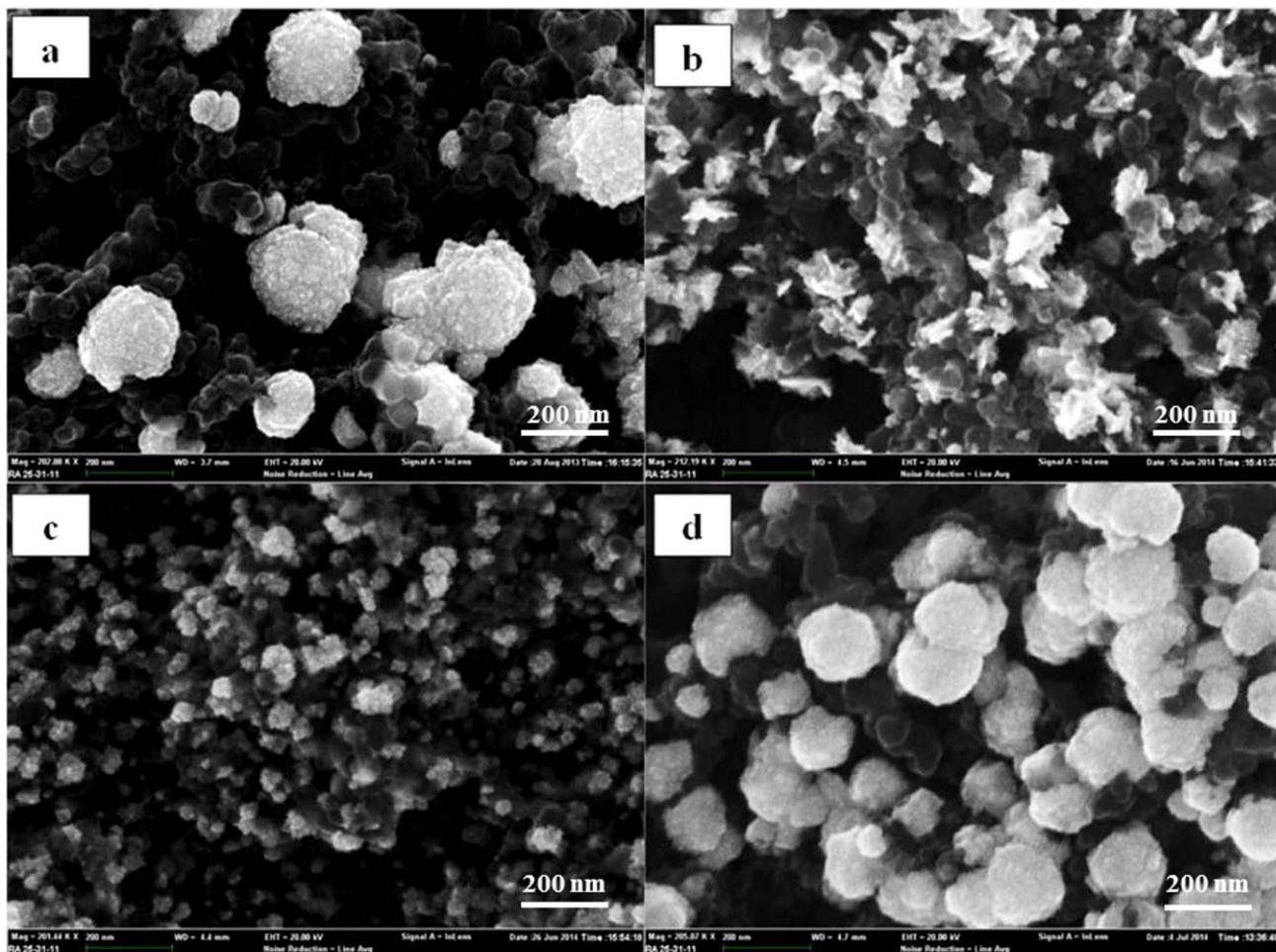
позволяющие формировать осадок наночастиц Pt во всем объеме углеродного слоя.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурные частицы Pt могут быть успешно сформированы на поверхности дисперсного углеродного носителя Vulcan XC-72 методом электроосаждения из разбавленных водного и водно-этиленгликольного растворов платинохлороводородной кислоты и 1M раствора  $H_2SO_4$  с использованием режимов как постоянного, так и импульсного тока. Наибольшей величиной ЭХАП — около  $37 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$  (Pt), характеризуется Pt/C электрод, полученный в водном растворе электролита в импульсном режиме тока. Высокое значение ЭХАП этого материала, скорее всего, обусловлено наименьшим размером микрочастиц платины в сочетании с их равномерным распределением по поверхности носителя.



**Рис. 5.** СЭМ изображения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном (a) и водно-этиленгликолевом растворе (b); импульсного тока в водном (c) и водно-этиленгликолевом растворе (d)



**Рис. 6.** СЭМ изображения высокого разрешения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном (*a*) и водно-этиленгликолевом растворе (*b*); импульсного тока в водном (*c*) и водно-этиленгликолевом растворе (*d*)

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что при переходе от водного к водно-этиленгликольному растворителю форма частиц платины, полученных в режиме электроосаждения постоянным током, изменяется от сферической к хлопьевидной. При этом средний размер частиц платины значительно уменьшается при электроосаждении в среде  $H_2O$ -ЭГ, по сравнению с водным электролитом. Вместе с тем, при электроосаждении в импульсном режиме тока влияния состава используемого электролита на форму и размер наночастиц не наблюдалось. Таким образом, с точки зрения контроля размера и морфологии частиц Pt, полученных электроосаждением в режиме постоянного тока, добавление ЭГ может быть перспективным.

Для уточнения причин и механизма влияния, оптимизации количества этиленгликоля, используемого в процессе электроосаждения платины, не-

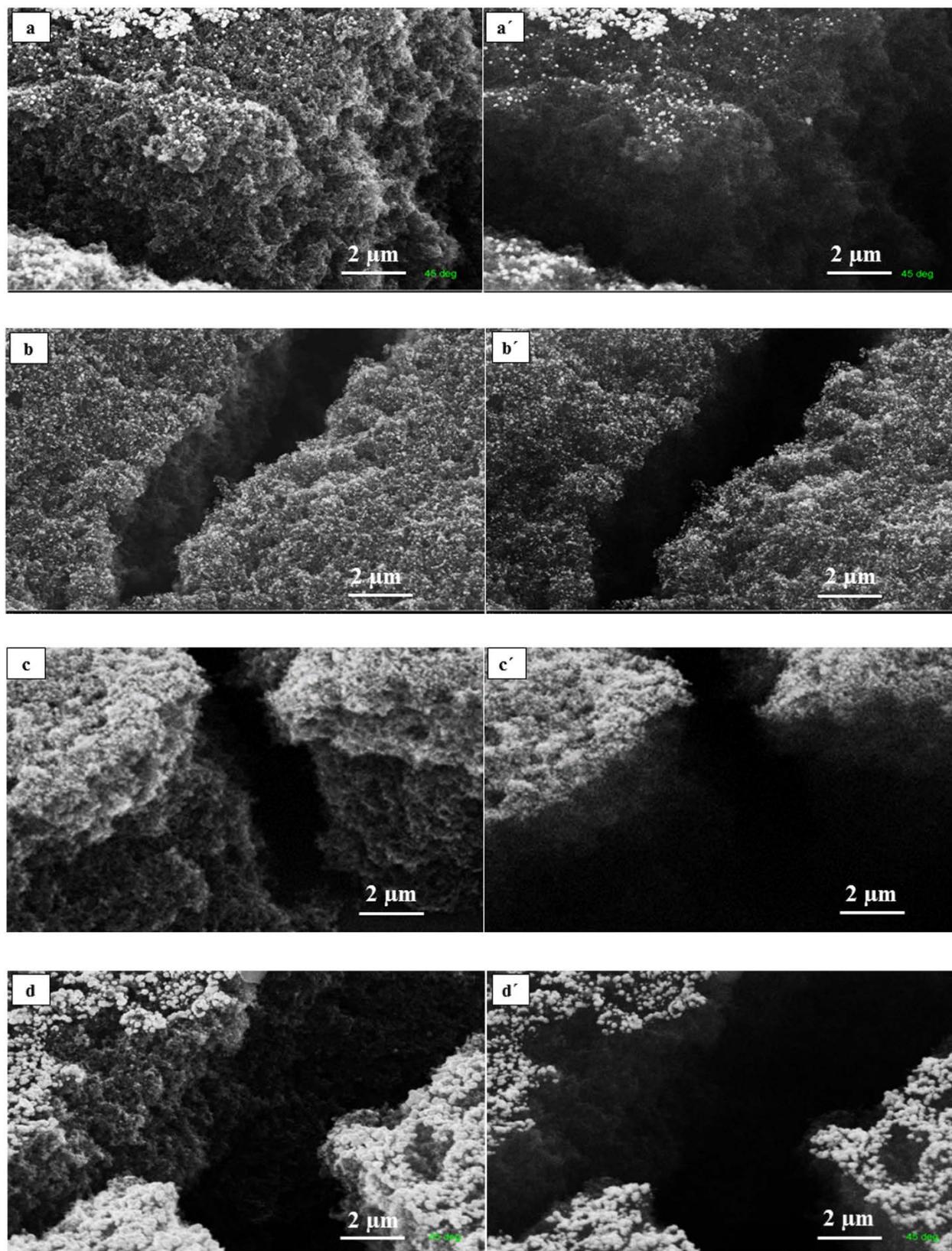
обходимы дальнейшие исследования в водно-органических электролитах разных составов. Кроме того, для получения эффективных электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов, необходимо разработать методику осаждения наночастиц платины во всем объеме слоя углеродного носителя, что планируется осуществить далее.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Южного федерального университета (грант 213.01.-07.2014/10ПЧВГ).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамбург Ю. Д. *Электрокристаллизация металлов и сплавов*. Москва, Янус, 1997, 384 с.
2. Милчев А. // *Электрохимия*, 2008, т. 44, № 6, с. 669—697.
3. Zhang C., Yu H., Li Y., Song W., Yi B., Shao Z. // *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 80, p. 1—6.



**Рис. 7.** СЭМ изображения частиц Pt, полученных электроосаждением на углеродном носителе в режиме постоянного тока в водном (*a*) и водно-этиленгликолевом растворе (*b*); импульсного тока в водном (*c*) и водно-этиленгликолевом растворе (*d*). Изображения получены в режимах детектирования вторичных электронов (*a-d*) и отраженных электронов (режим Z-контраста) (*a'-d'*)

4. Чайка М. Ю., Новикова В. В., Кравченко Т. А., Стародубова С. П. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2012, т. 14, № 4, с. 500—507.
5. Гринберг В. А., Кулова Т. Л., Майорова Н. А., Доброхотова Ж. В., Пасынский А. А., Скудин А. М., Хазова О. А. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, с. 77—86.
6. Habibi V., Pournaghiazar M., Razmi H., Abdolmohammadzadeh H. // *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, p. 2668—2678.
7. Shen P. K., Tian Z. Q. // *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 3107—3111.
8. Li W., Liang C., Zhou W., Qiu J., Zhenhua, Sun G., Xin Q. // *J. Phys. Chem*, 2003, vol. 107, p. 6292—6299.
9. Paulus U. A., Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J. // *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2001, vol. 495, p. 134—145.
10. Ye F., Hu W., Zhang T., Yang J., Ding Y. // *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, p. 383—386.
11. Ярославцев А. Б., Добровольский Ю. А., Шаглаева Н. С., Фролова Л. А., Герасимова Е. В., Сангинов Е. А. // *Успехи химии*, 2012, vol. 81, с. 191—220.
12. Frelink T., Visscher W., Van Veen J. A.R. // *J. Electroanal Chem*, 1995, vol. 382, p. 65—72.
13. Gasteiger H. A., Kocha S. S., Bhaskar S., Wagner F. T. // *Appl Catal B Environ*, 2005, vol. 56, p. 9—35.
14. Guo S., Wang E. // *Nano Today*, 2011, vol. 6, p. 240—264.
15. Antolini E. // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 88, p. 1—24.
16. Баготский В. С., Осетрова Н. В., Скудин А. М. // *Электрохимия*, 2003, т. 39, с. 919—934.
17. Shao, Yuyan, Jun Liu, Yong Wang, and Yuehe Lin. // *J. of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, p. 7995—7800.
18. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardilla J., Berenguer-Murcia Á., Morallón E., Cazorla-Amorós D. // *J. of Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, p. 259—268.
19. Jiu-Ju F., Li A., Wang A., Lei Z., Chen J. // *Microchimica Acta*, 2011, vol. 173, p. 383—389.
20. Tang H., Chen J. H., Huang Z. P., Wang D. Z., Ren Z. F., Nie L. H., Kuang Y. F., Yao S. Z. // *Carbon*, 2004, vol. 42, p. 191—197.
21. Li Z., Fang Z., Zhao G. — C., Wei X. — W. // *Int. J. Electrochem. Sci*, 2008, vol. 3, p. 746—754.
22. Wei Z. D., Chan S. H., Li L. L., Cai H. F., Xia Z. T., Sun C. X. // *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, p. 2279—2287.
23. Santiago D., Rodríguez-Calero G.G., Rivera H., Tryk D. A., Scibioh M. A., Cabrera C. R. // *J. Electrochem. Soc*, 2010, vol. 157, p. 189—195.
24. Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenkovic V., Markovic N. M., Ross P. N. // *Electrochimica Acta*, 2002, vol. 47, p. 3787—3798.
25. Misoon O., Seok K. // *Electroplating*, 2012, vol. 166, p. 1—28.
26. Jianhuang Z., Lee J. Y., Zhou W. // *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 308, p. 99—104.
27. Рыжонков Д. И., Левина В. В., Дзидзигури Э. Л. *Наноматериалы: Учебное пособие* // Москва, Бинوم, Лаборатория знаний, 2008, 365 с.
28. Kim H., Subramanian N. P., Popov V. N. // *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, p. 14—24.
29. He Z., Chen J., Liu D., Zhou H., Kuang Y. // *Diam. Relat. Mater*, 2004, vol. 13, p. 1764—1770.
30. Harald N., Hempelmann R. // *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 49, p. 51—61.
31. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y. // *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, p. 113—120.
32. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A., Dkhil B. // *The J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, p. 5429—5434.
33. Гутерман В. Е., Беленов С. В., Дымникова О. В., Ластовина Т. А., Константинова Я. Б., Пруцакова Н. В. // *Неорганические материалы*, 2009, т. 45, с. 552—559.
34. Беленов С. В., Суджанская И. В. // *Научное обозрение*, 2012, т. 5, с. 210—217.
35. Гутерман В. Е., Пустовая Л. Е., Гутерман А. В., Высочина Л. Л. // *Электрохимия*, 2007, т. 43, с. 1147—1152.
36. Zarkadas G., Stergiou A., Papanastasiou G. // *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, p. 5022—5031.
37. Ryuta F., Katayama Y., Miura T. // *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, p. 1190—1196.
38. Feng Ye, Weiwei Hu, Tierui Zhang, Jun Yang, Yulong Ding // *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 83, p. 383—386.
39. Sieben J. M.; Duarte M. M. Mayer C. E. // *J. of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, p. 4002—4009.
40. Quinet M., Lallemand F., Ricq L., Hihn J.-Y., Delobelle P., Arnould C., Mekhalif Z. // *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, p. 1529—1536.
41. Tzeng G. S., Lin S. H., Wang Y. Y., Wan C. C. // *J. of Applied Electrochemistry*, 1996, vol. 26, p. 419—423.
42. Carlos I. A., Souza C. A.C., Pallone E. M.J.A., Francisco R. H.P., Cardoso V., Lima-Neto B.S. // *J. of Applied Electrochemistry*, 2000, vol. 30, p. 987—994.
43. Jae-Woo K., Lee J.-Y., Park S.-M. // *Langmuir*, 2004, vol. 20, p. 459—466.
44. Matsumoto T., Komatsu T., Nakano H., Arai K., Nagashima Y., Yoo E., Yamazaki T., et al. // *Catalysis Today*, 2004, vol. 90, p. 277—281.
45. Bock C., Paquet C., Couillard M., Botton G. A., MacDougall B. R. // *J. of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, p. 8028—8037.
46. Ming-Chi T., Yeh T.-K., Tsai C.-H. // *Electrochemistry Communications*, 2006, vol. 8, p. 1445—1452.
47. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York, Wiley, 1980, 339 p.
48. 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, pp. 161—172.
49. Беленов С. В., Гебретсадик Велдегебриэль И., Гутерман В. Е., Скибина Л. М., Лянгузов Н. В. // *Инженерный вестник Дона*, 2014, т. 3, с. 26.

50. Гудко О. Е., Ластовина Т. А., Смирнова Н. В., Гутерман В. Е. // *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, с. 68—72.

51. Chen X., Li N., Eckhard K., Stoica L., Xia W., Assmann J., Muhler M., Schuhmann W. // *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, pp. 1348—1354.

## INFLUENCE OF THE SOLVENT ETHYLENE GLYCOL ON THE PROPERTIES OF Pt/C CATALYSTS

© 2015 S. V. Belenov<sup>1</sup>, Weldegebriel Yohannes<sup>2</sup>, V. E. Guterman<sup>2</sup>, L. M. Skibina<sup>2</sup>, N. V. Lyanguzov<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>*Southern Federal University, Chemistry Department, Zorge st., 7, 344090 Rostov-on-Don, Russia*

<sup>3</sup>*Southern Federal University, Physical Department, Zorge st., 5, 344090 Rostov-on-Don, Russia*  
e-mail: sbelenov@sfnedu.ru

Received 18.11.2014

**Abstract.** Constant and pulsed current electrodeposition techniques were employed to successfully deposit Pt particles on a highly dispersed Nafion-bonded carbon support Vulcan XC-72 from precursor electrolyte solutions of chloroplatinic acid. Electrochemical methods and scanning electron microscopy techniques were used to characterize the electrodeposited platinum particles. Analysis of the results obtained from these techniques indicated that a transition from aqueous to two-component organic (water-ethylene glycol) solutions of the electrolyte resulted in an increase in the overpotential of Pt electrodeposition and a change from spherical to non-regular petal shape of Pt deposits under constant current electrolysis. In addition, the platinum nanoparticles are deposited only on the surface of the carbon layer but not deeper in the porous Vulcan XC-72 carbon layer. The maximum electrochemically active surface area of 37 m<sup>2</sup>/g (Pt) was obtained by employing pulse electrodeposition method from aqueous solution of the electrolyte. The results obtained allow specifying the range of tasks that need to be addressed for the successful implementation of such techniques.

**Keywords:** electro-deposition, platinum, constant current, ethylene glycol, fuel cells, catalyst.

### REFERENCES

- Gamburg Yu. D. *Elektrokristallizatsiya metallov i splavov*. Moscow, Yanus, 1997, 384 p.
- Milchev A. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, vol. 44, no. 6, pp. 619—645.
- Zhang C., Yu H., Li Y., Song W., Yi B., Shao Z. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 80, pp. 1—6. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.162
- Chaika M. Yu., Novikova V. V., Kravchenko T. A., Starodubova S. P. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2012, vol. 14, no. 4, pp. 500—507. Available at: [http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t\\_14\\_4\\_2012\\_017.pdf](http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_14_4_2012_017.pdf)
- Grinberg V. A., Kulova T. L., Maiorova N. A., Dobrokhotova Zh. V., Pasynskii A. A., Skundin A. M., Khazova O. A. *Russian J. of Electrochemistry*, 2007, vol. 43, pp. 75—84.
- Habibi B., Pournaghiazar M., Razmi H., Abdolmohammadzadeh H. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 2008, vol. 33, pp. 2668—2678. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.014
- Shen P. K., Tian Z. Q. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 3107—3111. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.02.024
- Li W., Liang C., Zhou W., Qiu J., Zhenhua, Sun G., Xin Q. *J. Phys. Chem.* 2003, vol. 107, pp. 6292—6299. DOI: 10.1021/jp022505c
- 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
- Ye F., Hu W., Zhang T., Yang J., Ding Y. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 383—386. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.022
- Yaroslavtsev A. B., Dobrovolsky Yu. A., Frolova L. A., Gerasimova E. V., Sanginov E. A., Shaglaeva N. S. *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol. 81, № 3, pp. 191—220. DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290
- Frelink T., Visscher W., Van Veen J. A. R. *J. Electroanal Chem*, 1995, vol. 382, pp. 65—72. DOI: 10.1016/0022-0728(94)03648-M
- Gasteiger H. A., Kocha S. S., Bhaskar S., Wagner F. T. *Appl Catal B Environ*, 2005, vol. 56, pp. 9—35. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
- Guo S., Wang E. *Nano Today*, 2011, vol. 6, pp. 240—264. DOI: 10.1016/j.nantod.2011.04.007
- Antolini E. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, vol. 88, pp. 1—24. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030
- Bagotzky V. S., Osetrova N. V., Skundin A. M. *Russian J. of Electrochemistry*, 2003, vol. 39, № 9, pp. 919—934.

17. Shao, Yuyan, Jun Liu, Yong Wang, and Yuehe Lin. *J. I of Materials Chemistry*, 2009, vol. 19, pp. 7995—7800. DOI:10.1039/B912104H
18. Domínguez-Domínguez S., Arias-Pardilla J., Berenguer-Murcia Á., Morallón E., Cazorla-Amorós D. *J. of Applied Electrochemistry*, 2008, vol. 38, pp. 259—268. DOI: 10.1007/s10800—007—9435—9
19. Jiu-Ju F., Li A., Wang A., Lei Z., Chen J. *Microchimica Acta*, 2011, vol. 173, pp. 383—389. DOI: 10.1007/s00604-011-0566-7
20. Tang H., Chen J. H., Huang Z. P., Wang D. Z., Ren Z. F., Nie L. H., Kuang Y. F., Yao S. Z. *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 191—197. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.10.023
21. Li Z., Fang Z., Zhao G.-C., Wei X.-W. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2008, vol. 3, pp. 746—754. Available at: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3060746.pdf>
22. Wei Z. D., Chan S. H., Li L. L., Cai H. F., Xia Z. T., Sun C. X. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, pp. 2279—2287. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.10.054
23. Santiago D., Rodríguez-Calero G.G., Rivera H., Tryk D. A., Scibioh M. A., Cabrera C. R. *J. Electrochem. Soc*, 2010, vol. 157, pp. 189—195. DOI: 10.1149/1.3489948
24. 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
25. Misoon O., Seok K. *Electroplating*, 2012, vol. 166, pp. 1—28. Available at: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/35382.pdf>
26. Jianhuang Z., Lee J. Y., Zhou W. *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 308, pp. 99—104. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.04.019
27. Ryzhonkov D. I., Levina V. V., Dzidziguri E. L. *Nanomaterialy. Uchebnoe posobie*. Moscow, Binom Publ., Laboratoriya znanii, 2008, 365 p.
28. Kim H., Subramanian N. P., Popov B. N. *J. Power Sources*, 2004, vol. 138, pp. 14—24. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.012
29. He Z., Chen J., Liu D., Zhou H., Kuang Y. *Diam. Relat. Mater*, 2004, vol. 13, pp. 1764—1770. DOI: 10.1016/j.diamond.2004.03.004
30. Harald N., Hempelmann R. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 49, pp. 51—61. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.04.004
31. Guterman V. E., Pakharev A. Y., Tabachkova N. Y. *Applied Catalysis A: General*, 2013, vol. 453, pp. 113—120. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.11.041
32. Leontyev I. N., Belenov S. V., Guterman V. E., Haghi-Ashtiani P., Shaganov A., Dkhil B. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 5429—5434. DOI: 10.1021/jp1109477
33. Guterman V. E., Belenov S. V., Dymnikova O. V., Lastovina T. A., Konstantinova Y. B., Prutsakova N. V. *Inorganic Materials*, 2009, vol. 45, № 5, pp. 498—505. DOI: 10.1134/S0020168509050082
34. Belenov S. V., Sudzhanskaya I. V. *Nauchnoe obozrenie*, 2012, vol. 5, pp. 210—217.
35. Guterman V. E., Pustovaya L. E., Guterman A. V., Vysochina L. L. *Russian J. of Electrochemistry*, 2007, vol. 43, № 9, pp. 1091—1096. DOI: 10.1134/S1023193507090133
36. Zarkadas G., Stergiou A., Papanastasiou G. *Electrochimica Acta*, 2005, vol. 50, pp. 5022—5031. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.081
37. Ryuta F., Katayama Y., Miura T. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, pp. 1190—1196. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.10.074
38. 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
39. Sieben J. M.; Duarte M. M. Mayer C. E. J. of Alloys and Compounds, 2011, vol. 509, pp. 4002—4009. DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.01.003
40. Quinet M., Lallemand F., Ricq L., Hihn J.-Y., Delobelle P., Arnould C., Mekhalif Z. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 1529—1536. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.09.052
41. Tzeng G. S., Lin S. H., Wang Y. Y., Wan C. C. *J. of Applied Electrochemistry*, 1996, vol. 26, pp. 419—423. DOI: 10.1007/BF00251327
42. Carlos I. A., Souza C. A.C., Pallone E. M.J.A., Francisco R. H.P., Cardoso V., Lima-Neto B.S. *J. of Applied Electrochemistry*, 2000, vol. 30, pp. 987—994. DOI: 10.1023/A:1004047110057
43. Jae-Woo K., Lee J. — Y., Park S. — M. *Langmuir*, 2004, vol. 20, pp. 459—466. DOI: 10.1021/la0347556
44. Matsumoto T., Komatsu T., Nakano H., et al. *Catalysis Today*, 2004, vol. 90, pp. 277—281. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.04.038
45. Bock C., Paquet C., Couillard M., Botton G. A., MacDougall B. R. *J. of the American Chemical Society*, 2004, vol. 126, pp. 8028—8037. DOI: 10.1021/ja0495819
46. Ming-Chi T., Yeh T.-K., Tsai C.-H. *Electrochemistry Communications*, 2006, vol. 8, pp. 1445—1452. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.07.003
47. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York, Wiley, 1980, 339 p.
48. 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, pp. 161—172.
49. Belenov S. V., Gebretsadik Veldegebriel I., Guterman V. E., Skibina L. M., Lyanguzov N. V. *Inzhenernyi vestnik Dona*, 2014, vol. 3, p. 26.
50. Gudko O. E., Smirnova N. V., Lastovina T. A., Guterman V. E. *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, № 5—6, pp. 309—318. DOI: 10.1134/S1995078009050085
51. Chen X., Li N., Eckhard K., Stoica L., Xia W., Assmann J., Muhler M., Schuhmann W. *Electrochemistry Communications*, 2007, vol. 9, pp. 1348—1354. DOI: 10.1016/j.elecom.2007.01.034

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

*Гебретсадик Велдегебриэль Йоханнес* — аспирант химического факультета Южного федерального университета; тел.: +7 (863) 2975151, e-mail: wyohannes2001@gmail.com

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

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

*Лянгузов Николай Владимирович* — к. ф.-м. н., научный сотрудник, Южный федеральный университет; e-mail: n.lianguzov@mail.ru

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

*Gebretsadik Weldegebriel Yohannes* — Ph. D. 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 of Southern Federal University; ph.: +7 (863) 2975151, e-mail: guter@sfedu.ru

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

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