

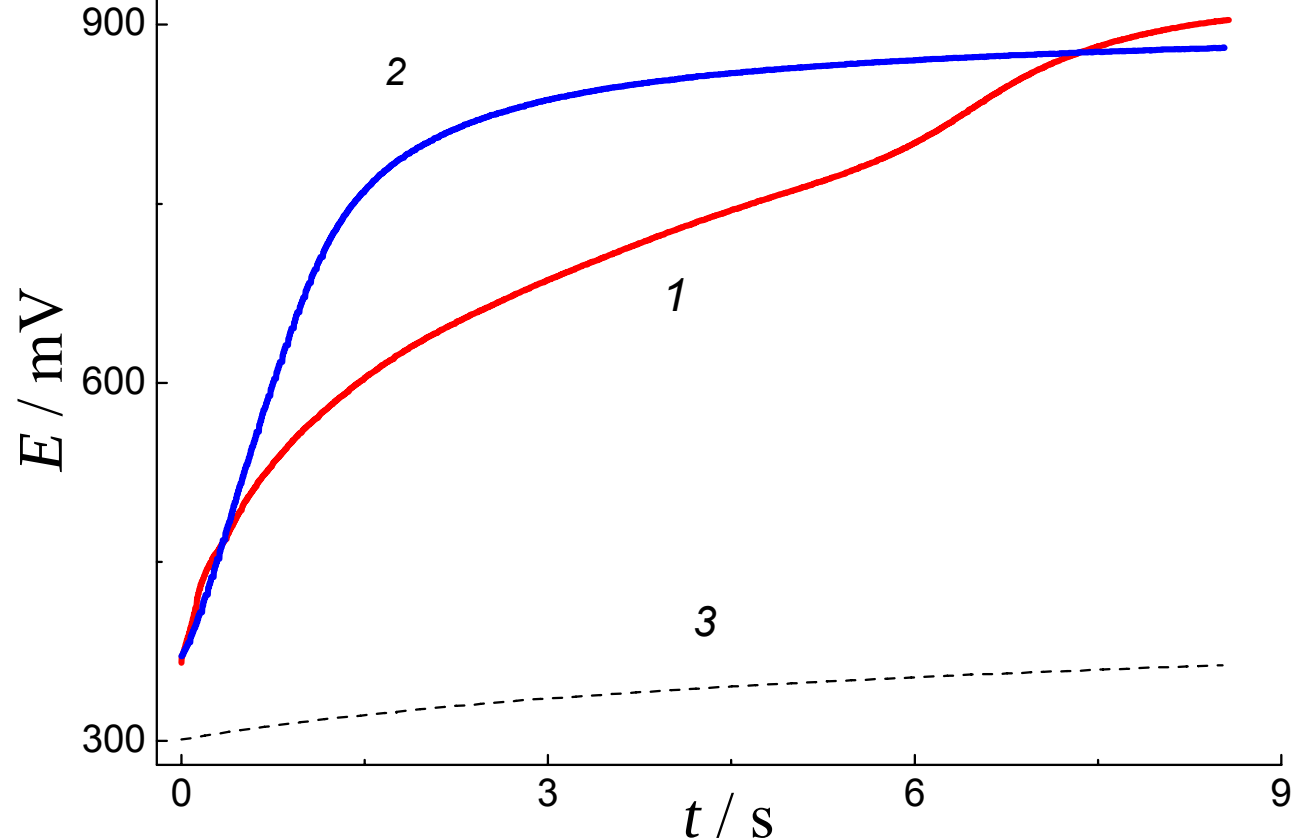
Отчет 2010 г.

Тема :

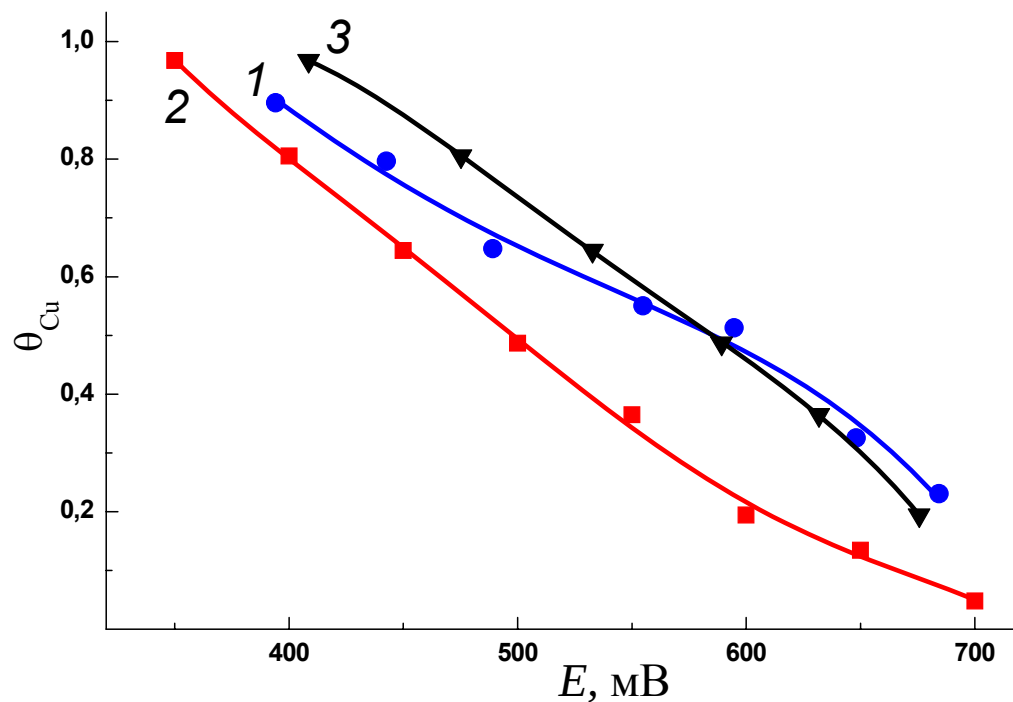
Закономерности формирования нанокомпозитных структур
электрокатализаторов (катализаторов) методом гальванического вытеснения

Цель (2010 г.):

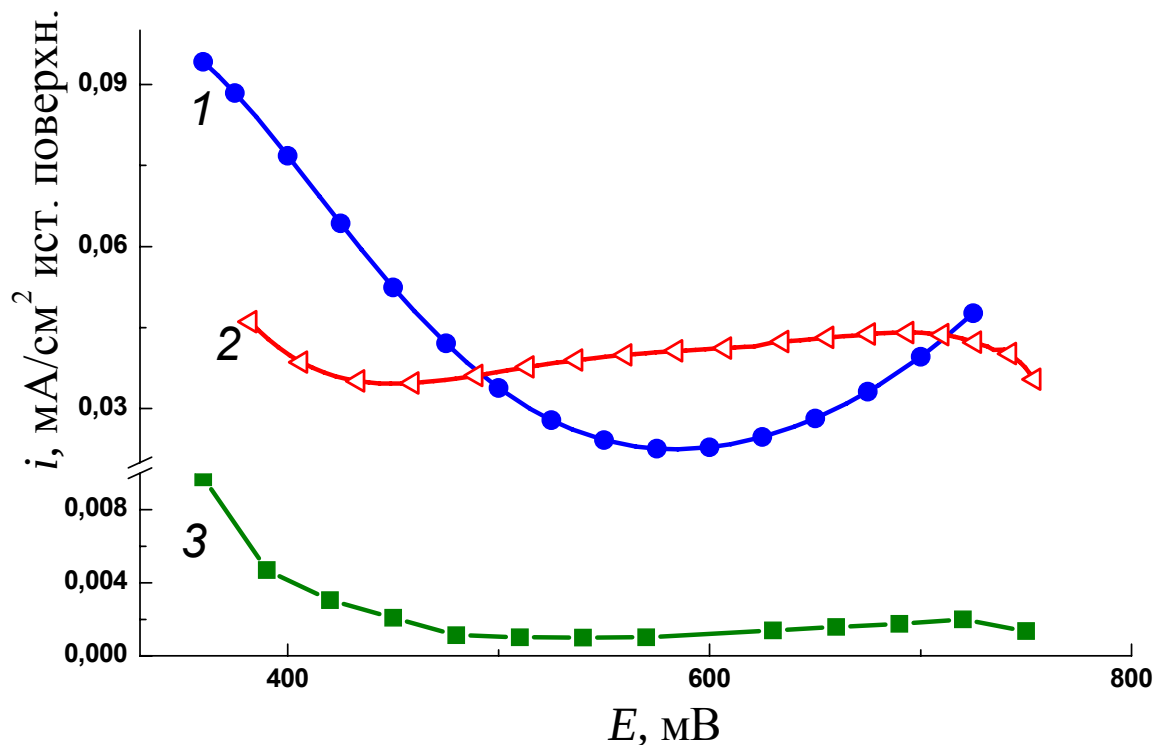
Разработка методик исследования и получение результатов, позволяющих сделать выводы о кинетике и механизме процессов в выбранных модельных системах.



(1) Транзиент бестокового потенциала (ТБП), обусловленный замещением $\text{Cu}_{\text{ад}}$ атомами Pt в растворе $0.1\text{мМ K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{мМ CuSO}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$; (2) ТБП в растворе $0.1\text{мМ K}_2\text{PtCl}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$. (3) Изменение потенциала в контрольном эксперименте при смене раствора в рабочей части ячейки.

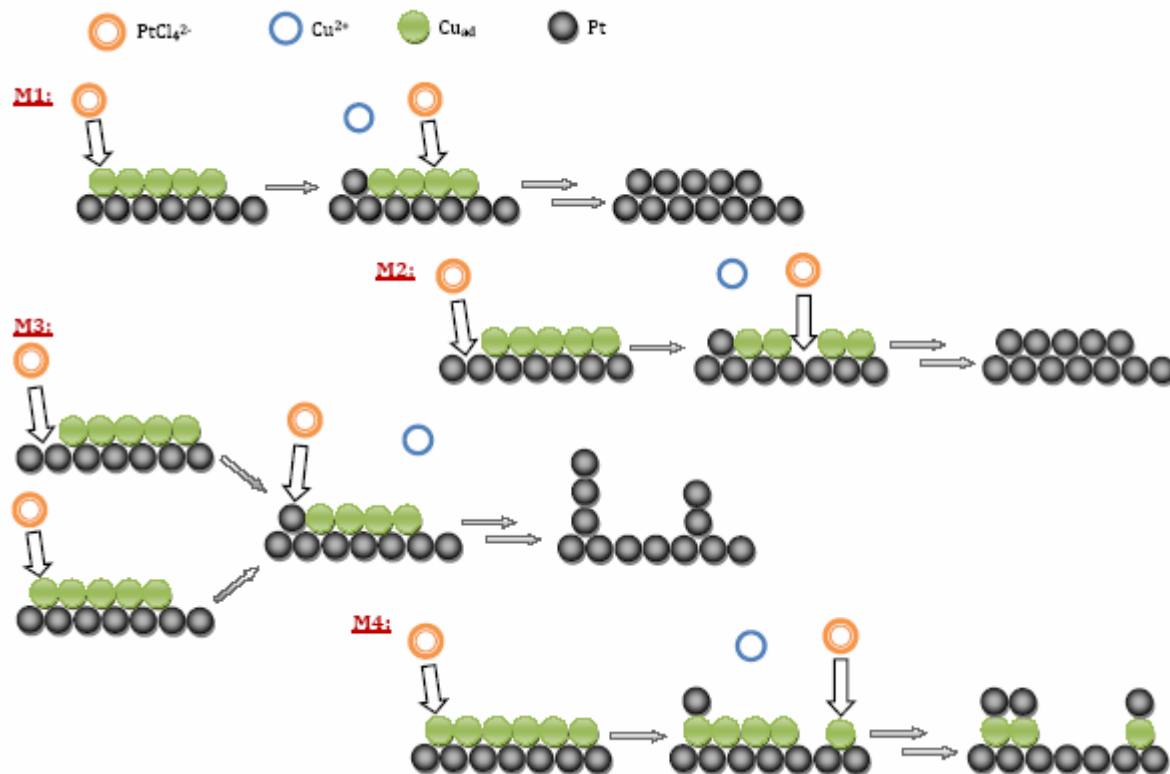


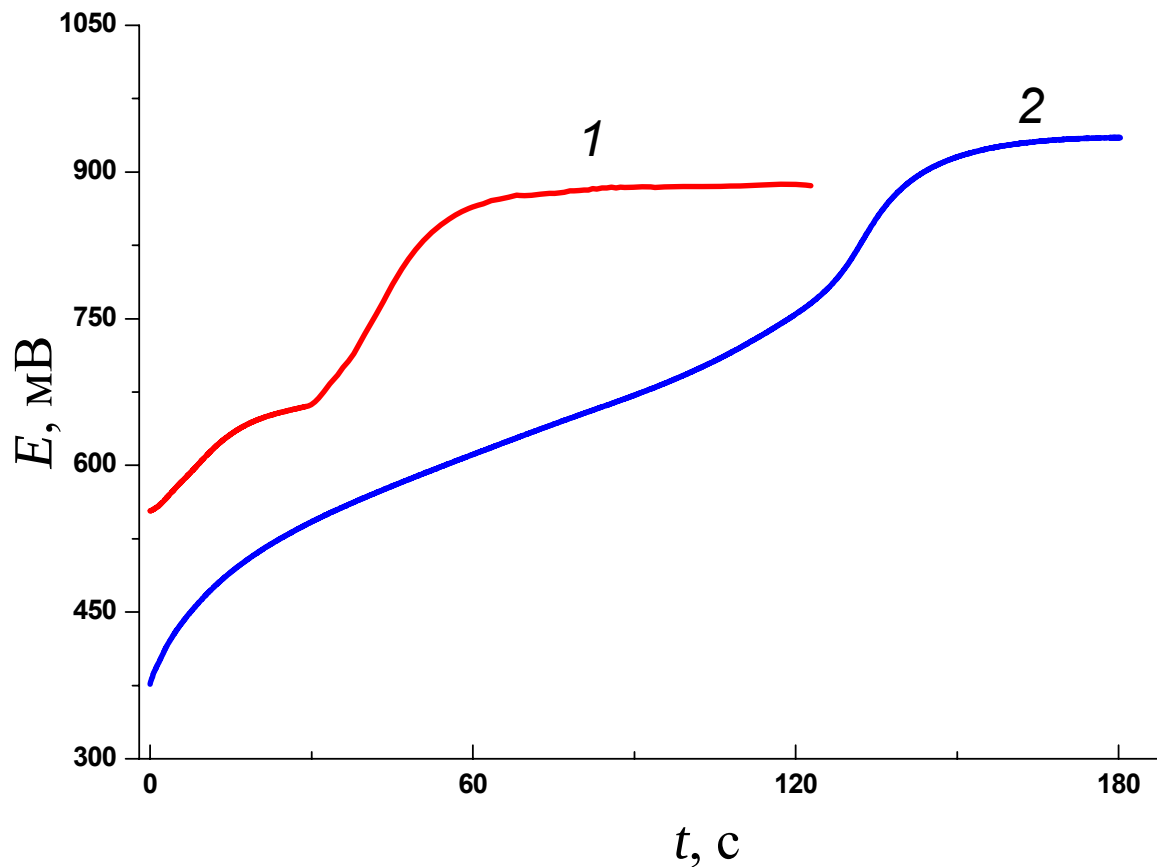
Зависимости θ_{Cu} от потенциала: (1) “равновесная” в растворе 2мМ $CuSO_4$ + 0.5М H_2SO_4 ;
 (2) в процесс вытеснения Cu_{ad} платиной в растворе 0.1мМ K_2PtCl_4 + 2мМ $CuSO_4$ + 0.5М H_2SO_4
 в условиях разомкнутой цепи; (3) рассчитанная на основе данных по токам обмена
 $Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu_{ad}$ в растворе 2мМ $CuSO_4$ + 0.5М H_2SO_4 .



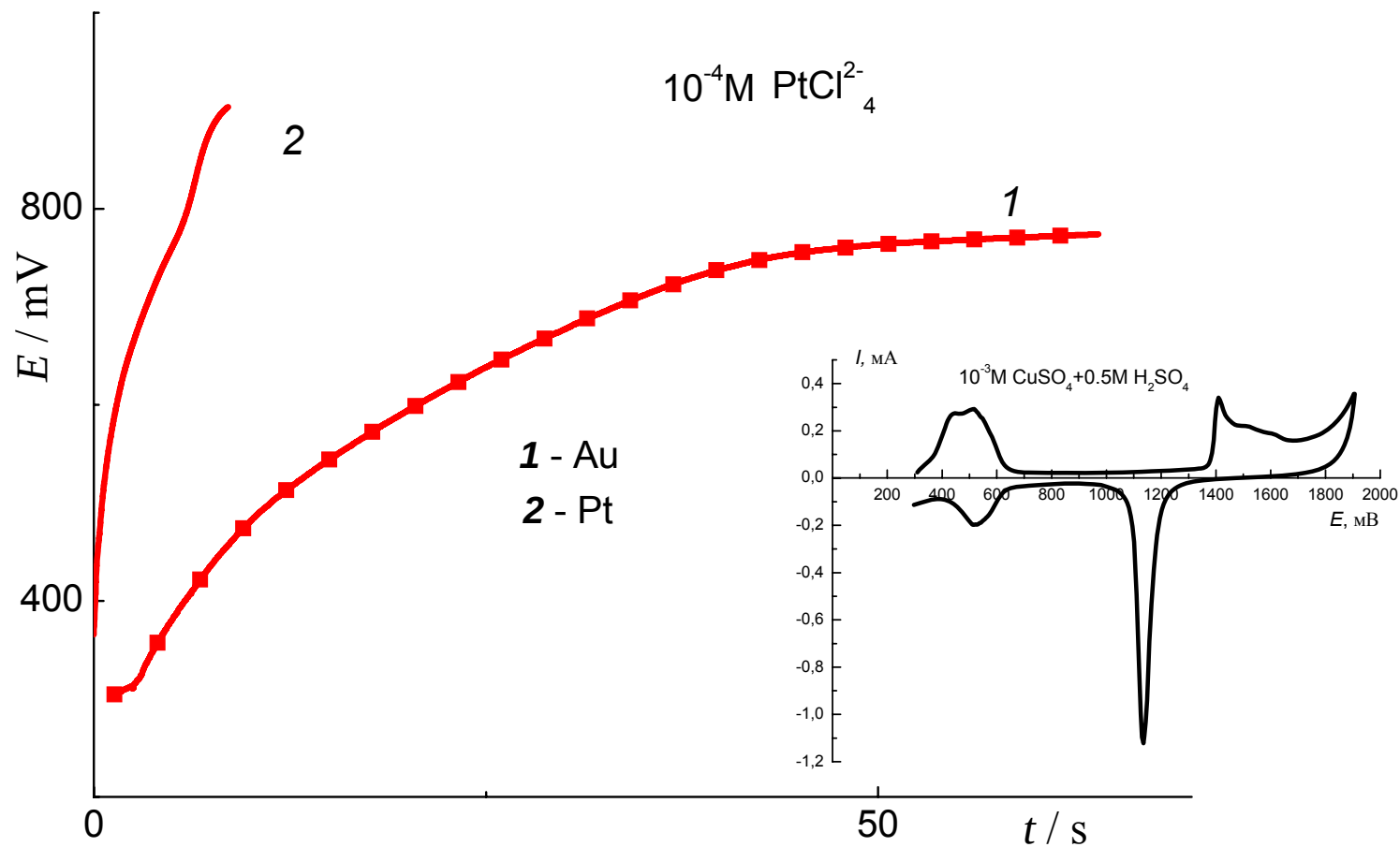
- Зависимости от потенциала: (1) скрытого тока замещения $\text{Cu}_{\text{ад}}$ платиной в растворе $0.1\text{мМ K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{мМ CuSO}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$;
- (2) тока осаждения платины из раствора $0.1\text{мМ K}_2\text{PtCl}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$ при разомкнутой цепи;
- (3) тока обмена $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}_{\text{ад}}$ в растворе $2\text{мМ CuSO}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$.

Схемы возможных механизмов вытеснения $\text{Cu}_{\text{ад}}$ платиной с поверхности Pt электродов.

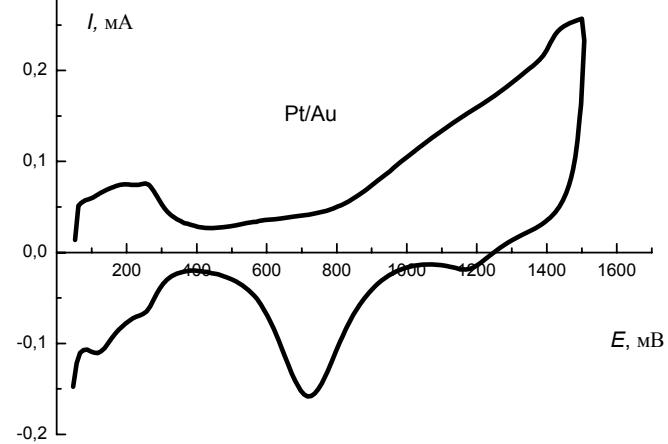
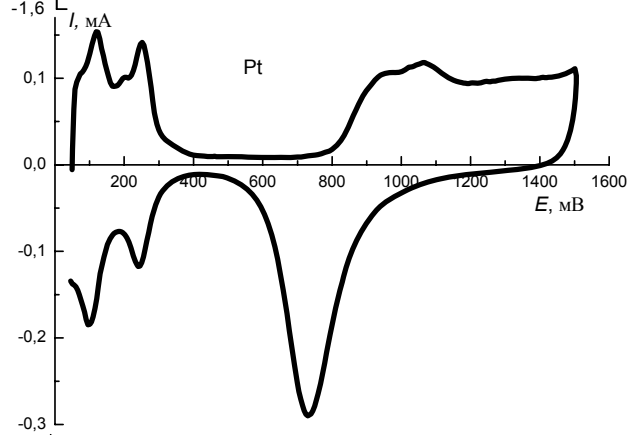
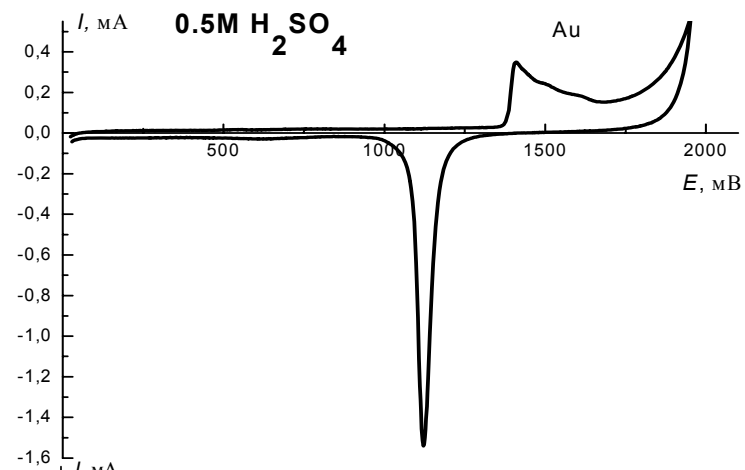


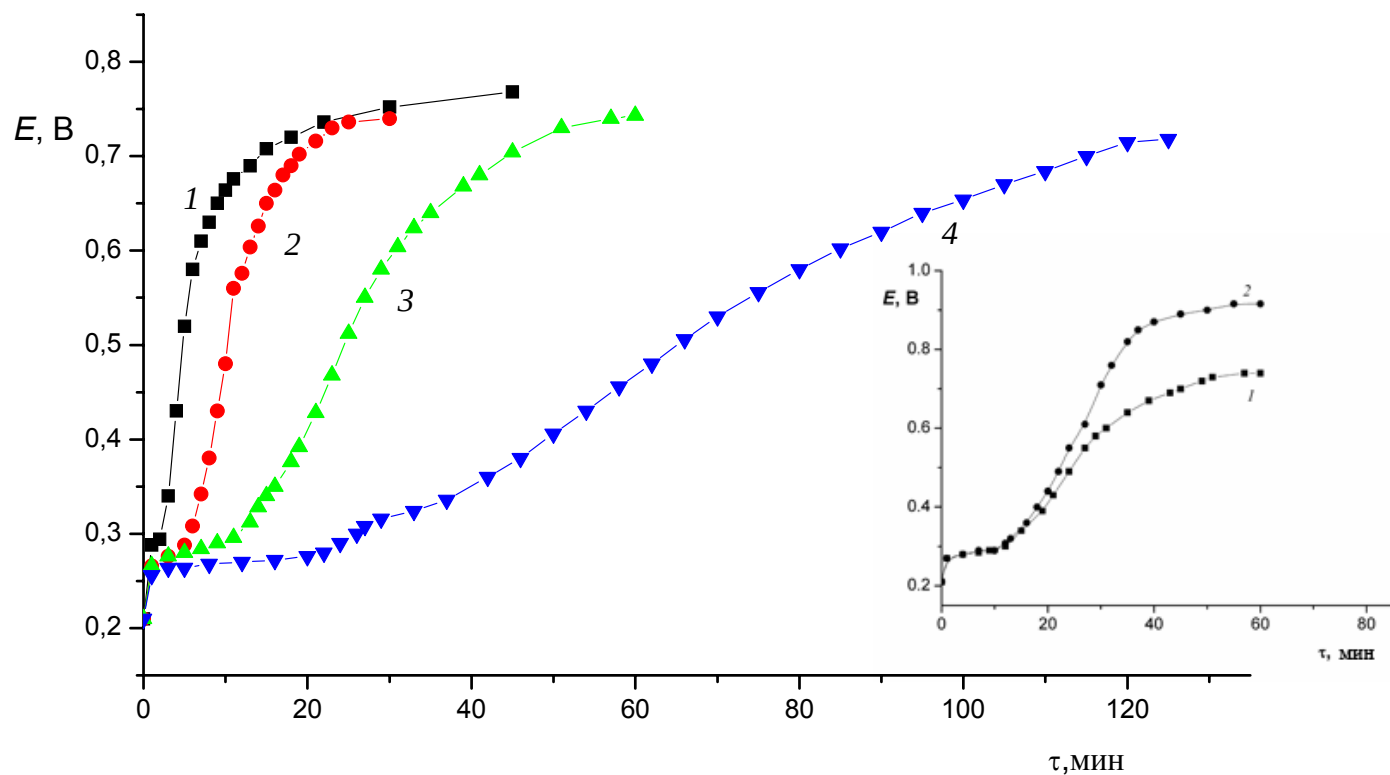


- ТБП, наблюдаемые при замещении $\text{Cu}_{\text{ад}}$ атомами Pt в растворе 0.1мМ $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{мМ CuSO}_4 + 0.5\text{М H}_2\text{SO}_4$ на (1) Pt(111) и (2) пк Pt. Измерения “в мениске раствора”.

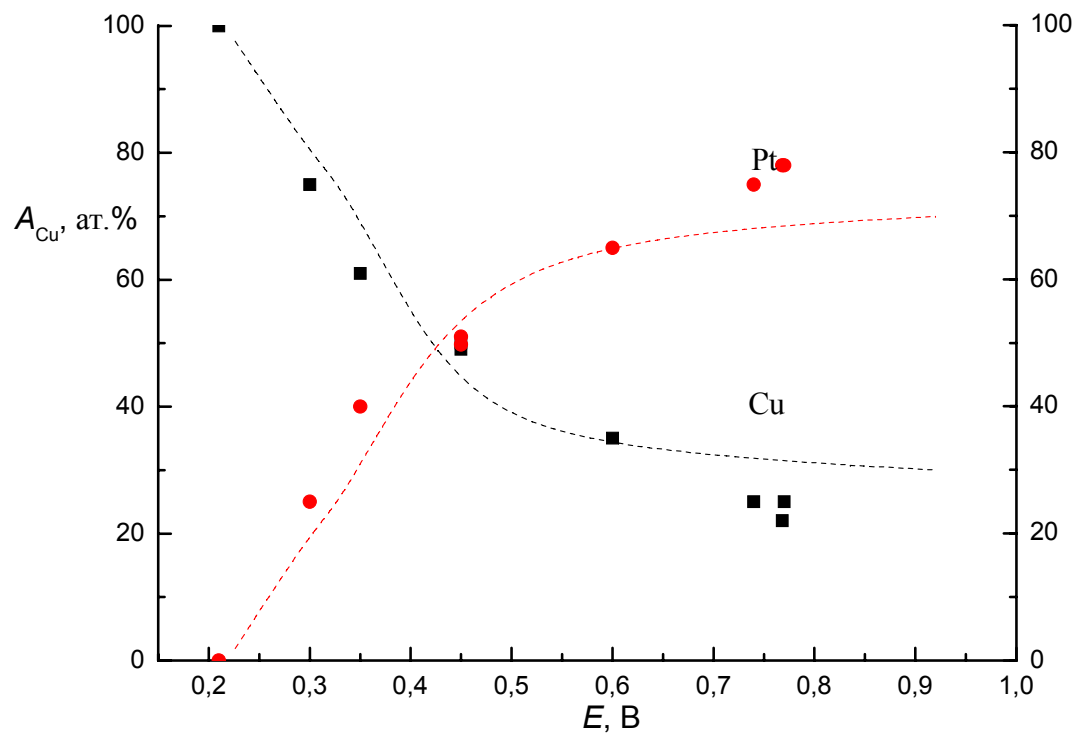


Транзиенты бестокового потенциала при замещении адатомов меди на атомы платины на гладких Au- и Pt-электродах.

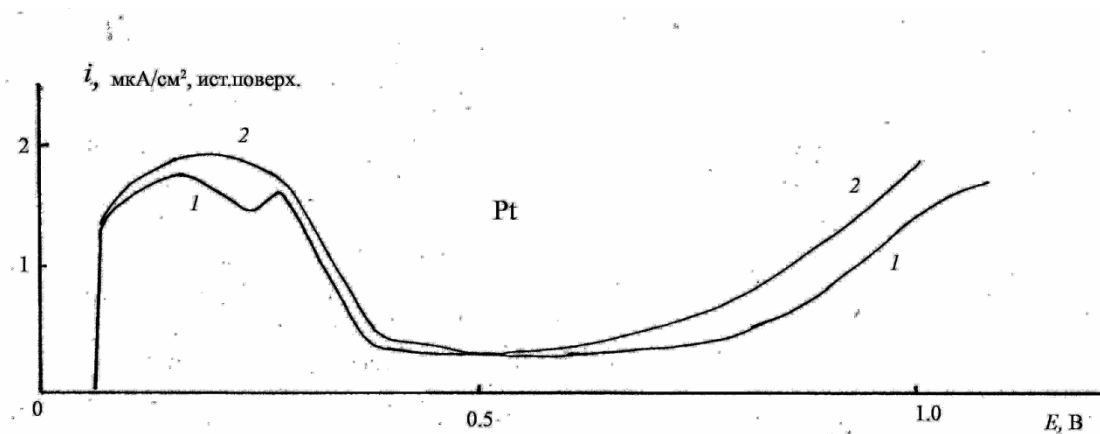




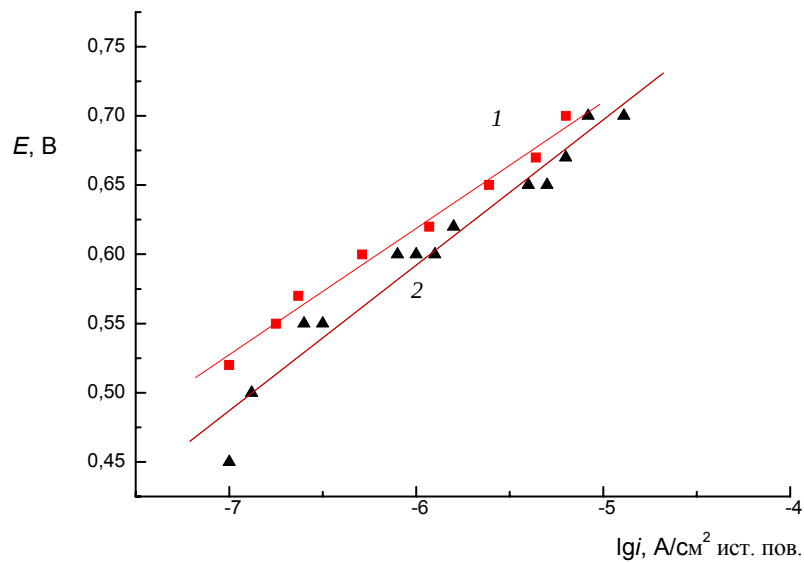
Транзиенты бестокового потенциала после введения Си/С-электрода в контакт с растворами H_2PtCl_4 . $c_{\text{Pt}^{2+}}$, М: 1- 10^{-2} , 2 – $3 \cdot 10^{-3}$; 3 - 10^{-3} ; 4 – 10^{-3} . На врезке: 1 - $2 \cdot 10^{-3}$ М H_2PtCl_4 ; 2 - 10^{-3} М H_2PtCl_4 .



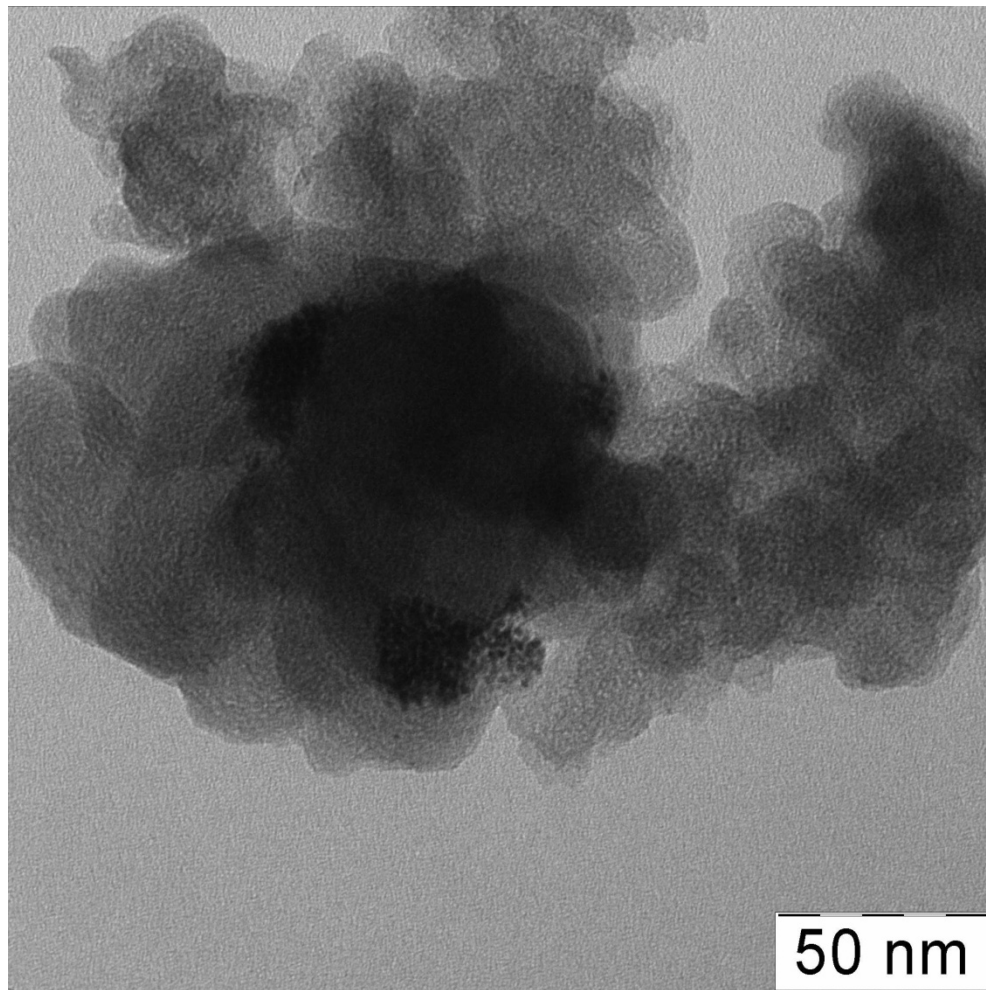
Зависимости содержания меди A_{Cu} и платины A_{Pt} от потенциала в ходе вытеснения меди в 2мМ H_2PtCl_4 + 0.5М H_2SO_4 . Пунктир - 1мМ H_2PtCl_6 + 0.5М H_2SO_4 .



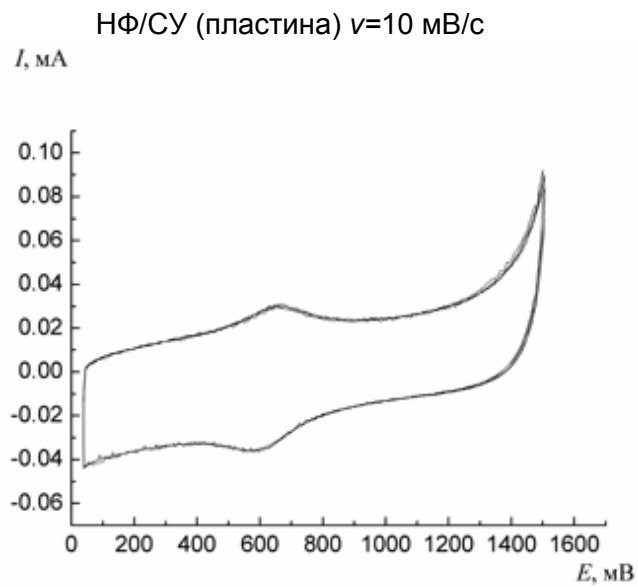
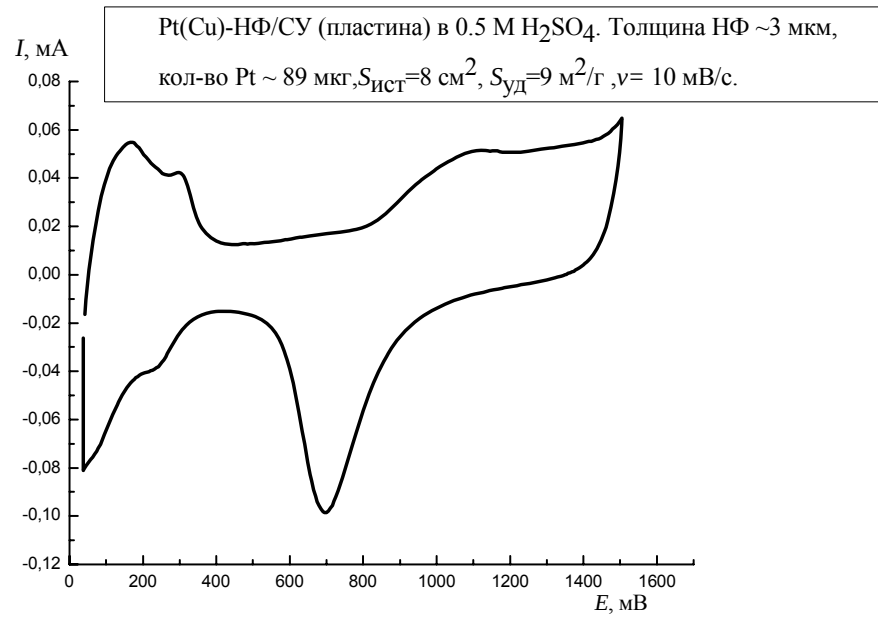
Анодные потенциодинамические кривые в 0.5M H₂SO₄: 1 – Pt/C; 2 -Pt(Cu)_{ст}/C (из PtCl₄²⁻).

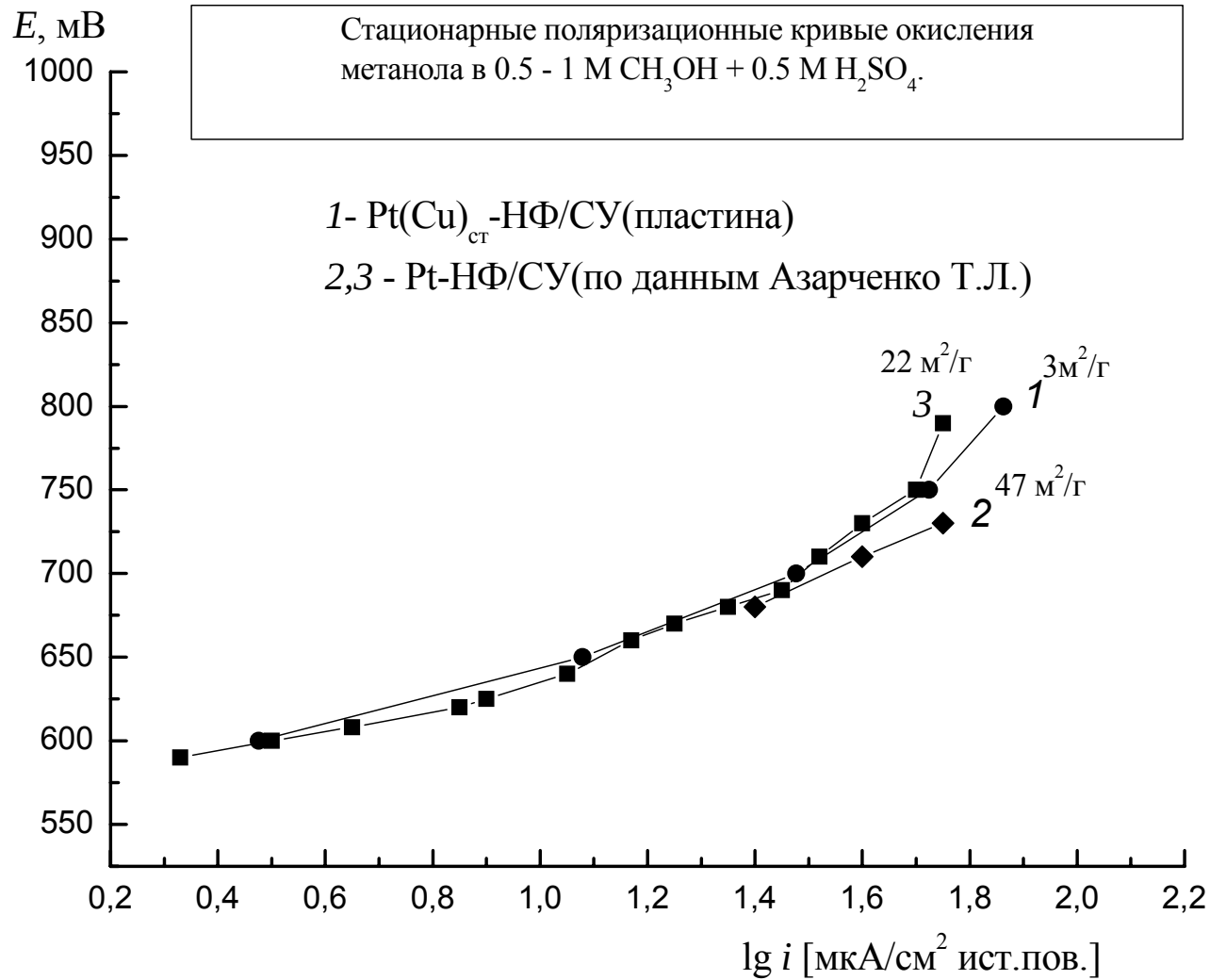


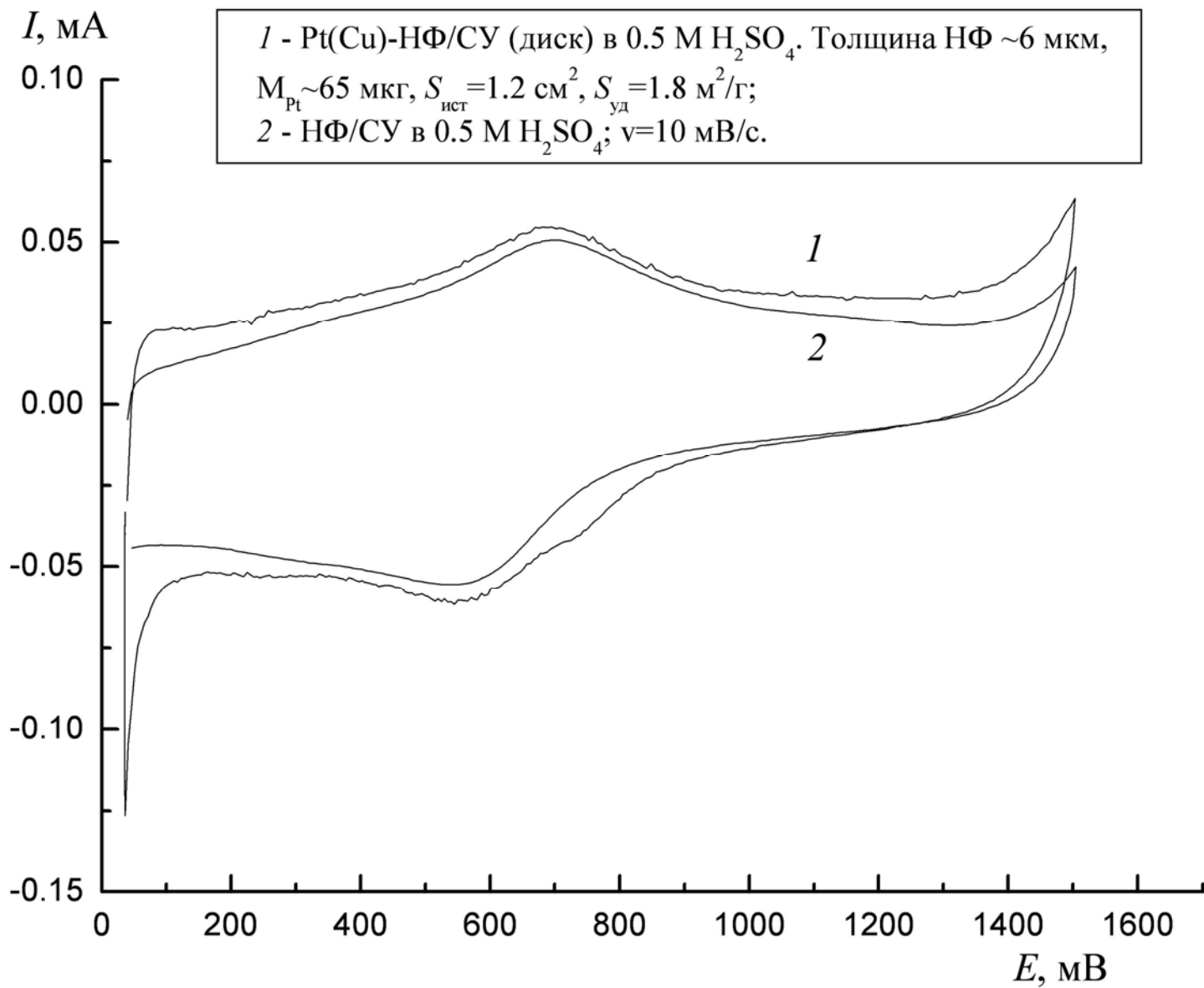
Стационарные поляризационные кривые в 0.5M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ на Pt(Cu)_{ст}/C-электродах. Вытесняющий агент: 1 - PtCl₄²⁻, 2 - PtCl₆²⁻.



Снимок ПЭМ для $\text{Pt}(\text{Cu})_{\text{ст}}/\text{C}$ -электрода.
Вытесняющий агент – PtCl_4^{2-} .







Основные результаты:

- Получены количественные данные по кинетике гальванического вытеснения $\text{Cu}_{\text{ад}}$ на пк Pt в растворах H_2PtCl_4 . Предложен механизм процесса.
- Проведены измерения «в мениске раствора» на Pt(111) и пк Pt. Показано, что в этих условиях процесс гальванического вытеснения $\text{Cu}_{\text{ад}}$ лимитируется диффузией PtCl_4^{2-} .
- Установлено 2D-замещение монослоя $\text{Cu}_{\text{ад}}$ атомами Pt на подложке из пк Au при разомкнутой цепи в растворах H_2PtCl_4 .
- Сопоставлены закономерности формирования структур «оболочка (Pt) – ядро (Cu, Pt)» при гальваническом вытеснении меди (углеродная подложка) в растворах H_2PtCl_4 и H_2PtCl_6 .
- Обнаружено преимущественное формирование частиц $\text{Pt}(\text{Cu})_{\text{ст}}/\text{УНС}$ на ребрах УНС.
- Разработана методика получения наноразмерных осадков Pd на молибден в условиях разомкнутой цепи. Рассмотрены особенности электрокаталитического поведения частиц Pd(Mo).

СПИСОК

печатных научных работ, опубликованных в 2010 году

Статьи

1. Tveritina E.A., Maksimov Yu.M., Zhitnev Yu.N., Lunin V.V. Use of galvanic displacement method in synthesis of a Pd(Cu) hydrodechlorination catalyst. Mendelev Communication. 2010. V.20. P.10-11.
2. Подловченко Б.И., Гладышева Т.Д., Филатов А.Ю., Яшина Л.В. Использование гальванического вытеснения для получения Pt(Cu)-катализатора со структурой «ядро-оболочка». Электрохимия. 2010. Т.46. С.1272.
3. Кузнецов В.В., Подловченко Б.И., Кавыршина К.В., Максимов Ю.М. Окисление метанола на Pt(Mo)-электродах, полученных методом гальванического вытеснения. Электрохимия. 2010. Т.46. С.1446.
4. Смолин А.В., Подловченко Б.И. Влияние длины углеводородной цепи нормальных алифатических спиртов на их взаимодействие с адсорбированным кислородом на поликристаллическом платиновом электроде. Электрохимия. 2010. Т.46. С.367.

Тезисы

1. Podlovchenko B.I., Filatov A.Yu., Gladysheva T.D., Yashina L.V. Formation of nanostructured electrocatalysts by replacement (as exemplified by Pt–Cu–carbon support system). 9th International Symposium. Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century. Abstracts/ Moscow 24-29 October, 2010. P.123.
2. Kuznetsov V.V., Podlovchenko B.I., Kavyrshina K.V., Kurbatov A.Yu., Maksimov Yu.M. Electrooxidation of methanol at Pt(Mo)-electrodes. 9th International Symposium. Electrochemical Technologies and Materials for XXI Century. Abstracts/ Moscow 24-29 October, 2010. P.90.
3. V. A. Krivchenko, Yu. M. Maksimov, A. T. Rakhimov, N.V. Suetin, M. A. Timofeyev. Nanocrystalline graphite as a material for electrochemical supercapacitors. The Annual World Conference Carbon. Carbon 2010. Clemson. South Carolina. USA. July 11-16, 2010. P.393.
4. Гладышева Т.Д., Подловченко Б.И. Нарушение принципа аддитивности токов при совместном восстановлении кислорода и окислении метанола на электродах катализаторов. Тезисы Евразийский симпозиум по инновациям в катализе и электрохимии. Алматы. 2010. С.29.

Статьи, принятые к печати.

1. B.I.Podlovchenko, U.E.Zhumaev, Yu.M.Maksimov. Galvanic displacement of copper adatoms platinum in PtCl_4^{2-} solutions. J.Electroanal.Chem.2011.V.651.
2. Ulmas E. Zhumaev, Yuri M. Maksimov and Boris I. Podlovchenko. Galvanic replacement of copper adatoms from Pt/Pt electrode surface in H_2PtCl_6 solutions. Mendelev Communication. 2011.V.21.№1-2.