

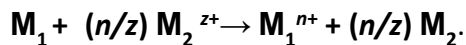
Отчет 2013 г.

Тема :

**Гальваническое вытеснение как метод формирования катализаторов
с малыми количествами платиновых металлов.
Особенности их электрокаталитического поведения**

Цель:

**Установление кинетики и механизма процессов гальванического вытеснения;
выявление оптимальных условий получения высокоактивных электрокатализаторов
(катализаторов)**



M_1 – неблагородный металл, M_2 – металл-катализатор

Выделим три вида гальванического вытеснения как метода синтеза и модификации катализаторов.

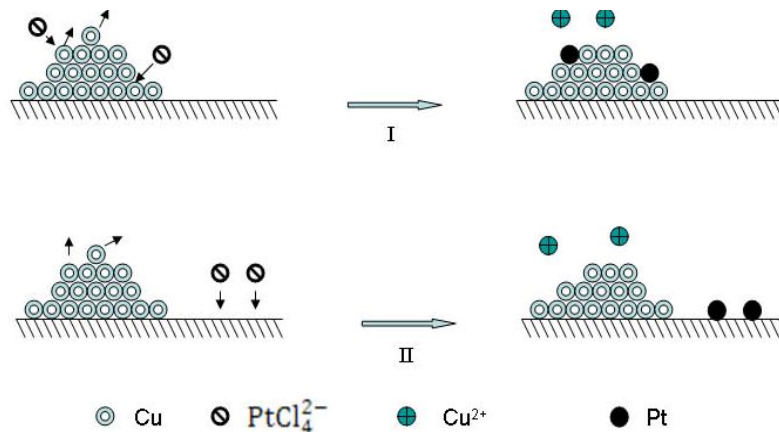
1. Вытеснение адатомов M_1 ($M_{1ад}$) на чужеродной подложке атомами M_2 .

Схема процесса на примере замещения $Cu_{ад}$ в растворе $PtCl_4^{2-}$:

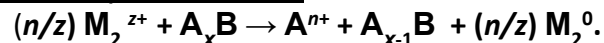


2. Вытеснение m_1 , образующего слой или частицы на инертной подложке.

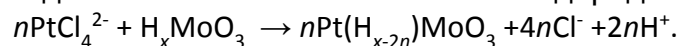
Схемы начальной стадии вытеснения меди в виде частиц на углеродной подложке:



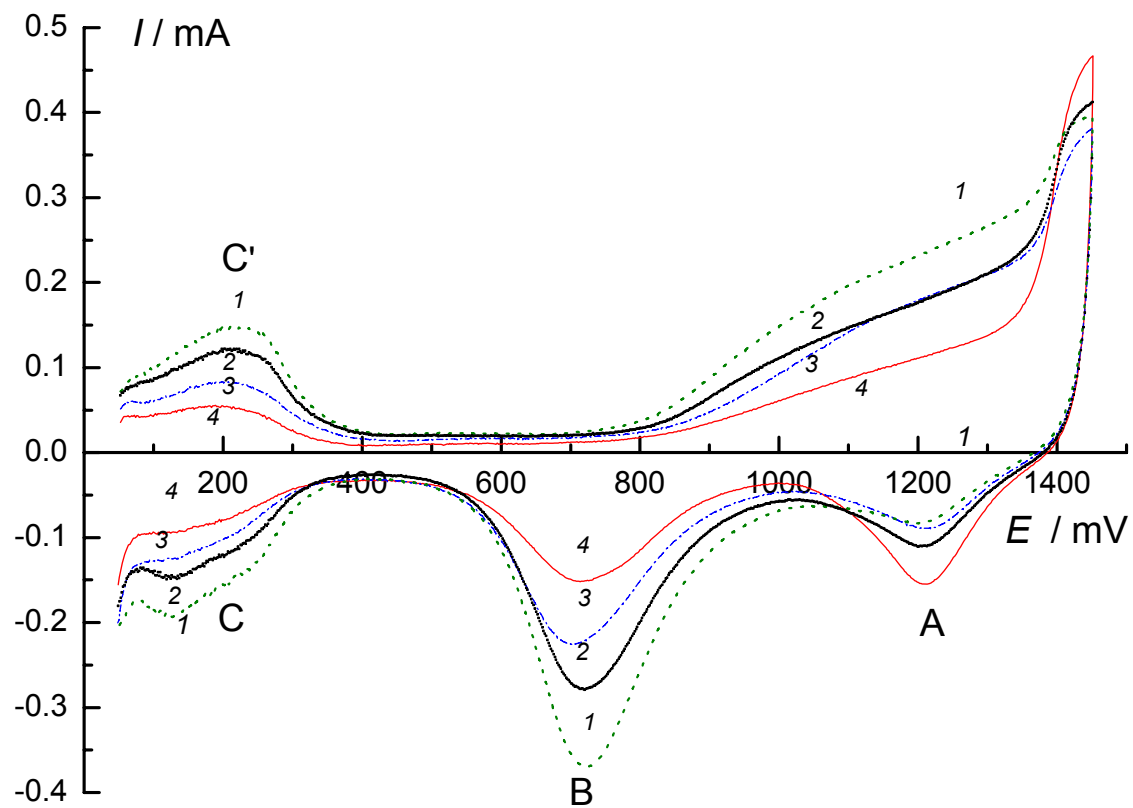
3. Осаждение металла-катализатора M_2 на твердое вещество A_xB за счет частичного окисления этого вещества по реакции типа:



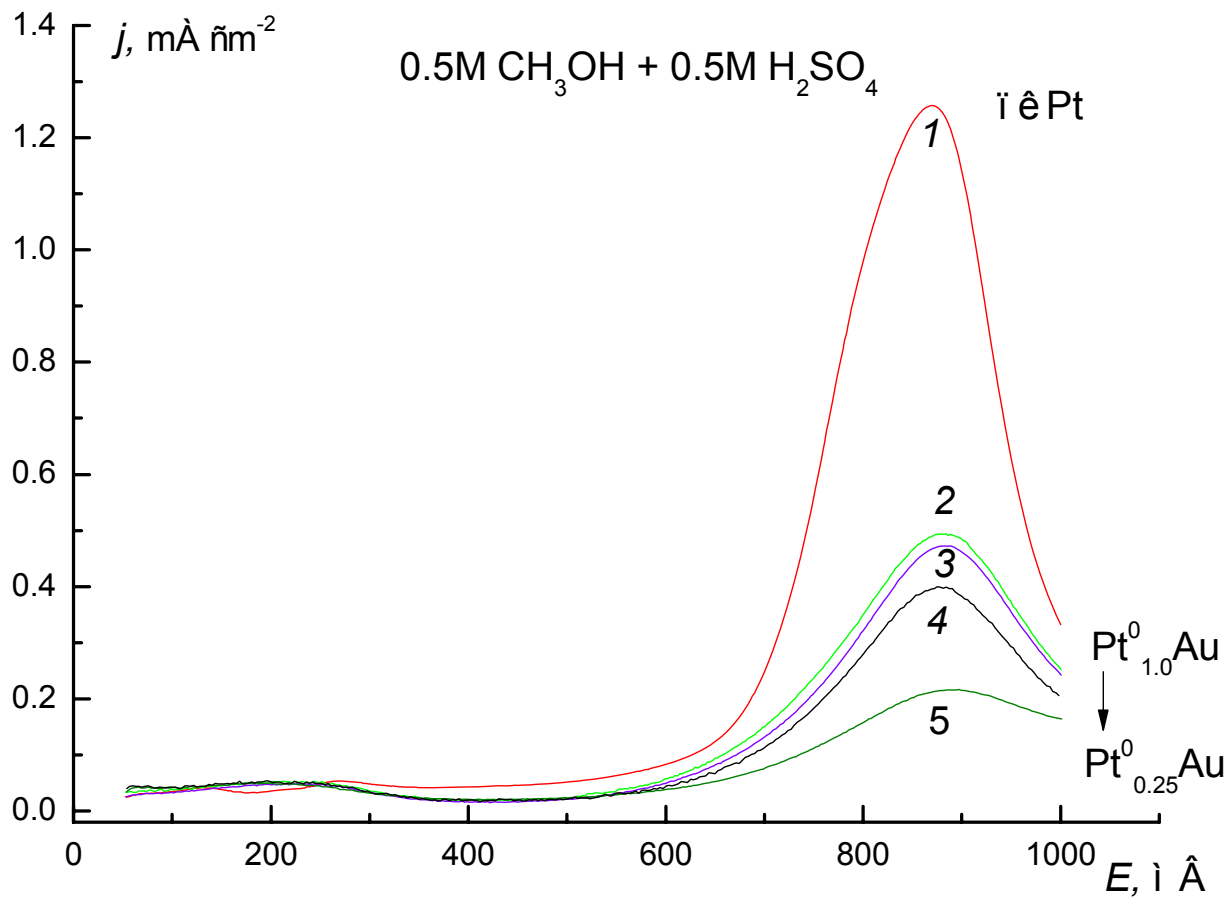
Модельная система – вытеснения водорода из молибденовой бронзы платиной в растворе $PtCl_4^{2-}$:



ЦВА Pt_x^0Au , полученных вытеснением (1) 1MLCu_{ad} , (2) $0.75\text{MLCu}_{\text{ad}}$, (3) $0.5\text{MLCu}_{\text{ad}}$ и (4) $0.25\text{MLCu}_{\text{ad}}$. 0.5M H_2SO_4 , $\nu = 50 \text{ мВ/с}$.

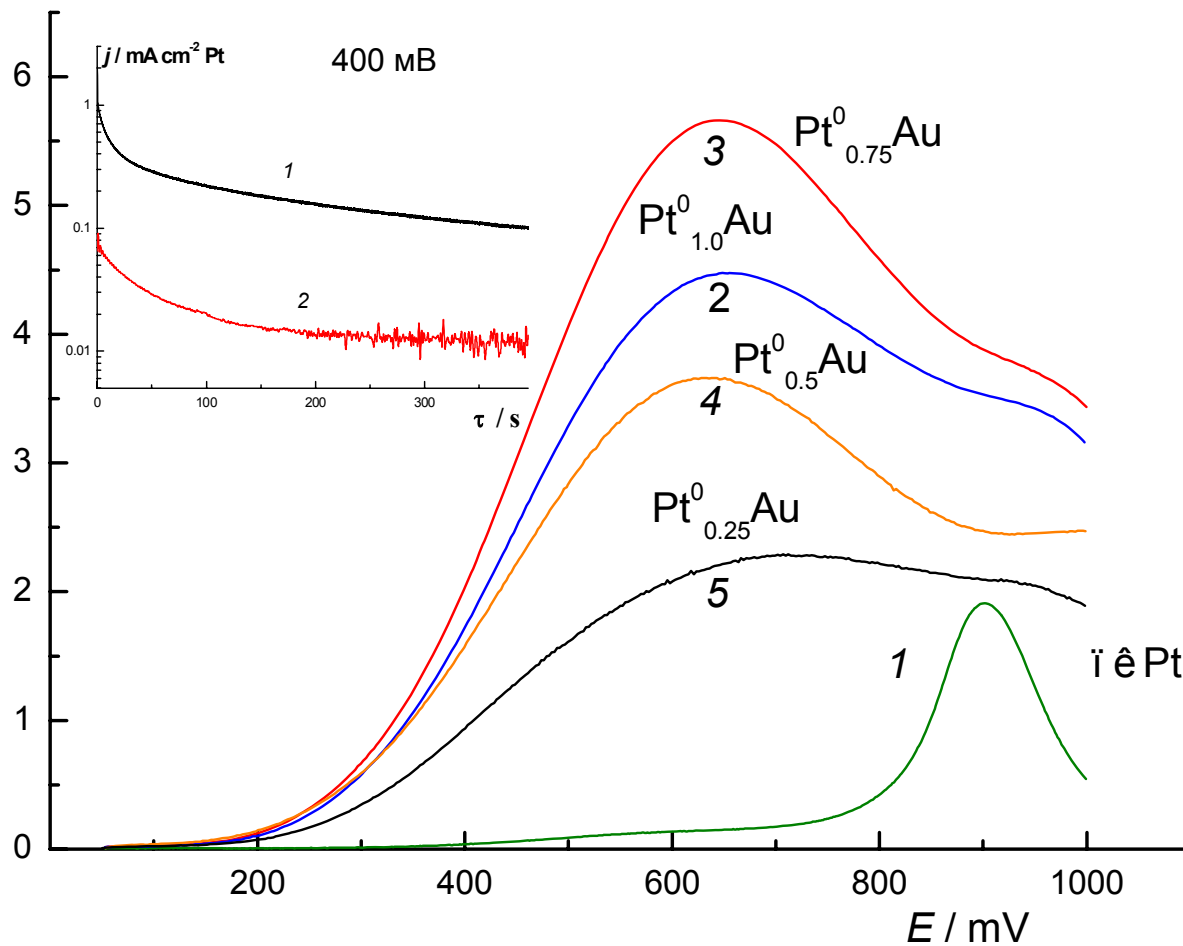


Анодные потенциодинамические кривые в растворе $0.5\text{M CH}_3\text{OH} + 0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$ на (1) пк Pt и Pt_x^0Au электродах при x : (2) 0.75, (3) 0.5, (4) 0.25, (5) 1.0. $\nu = 50 \text{ мВ/с}$.

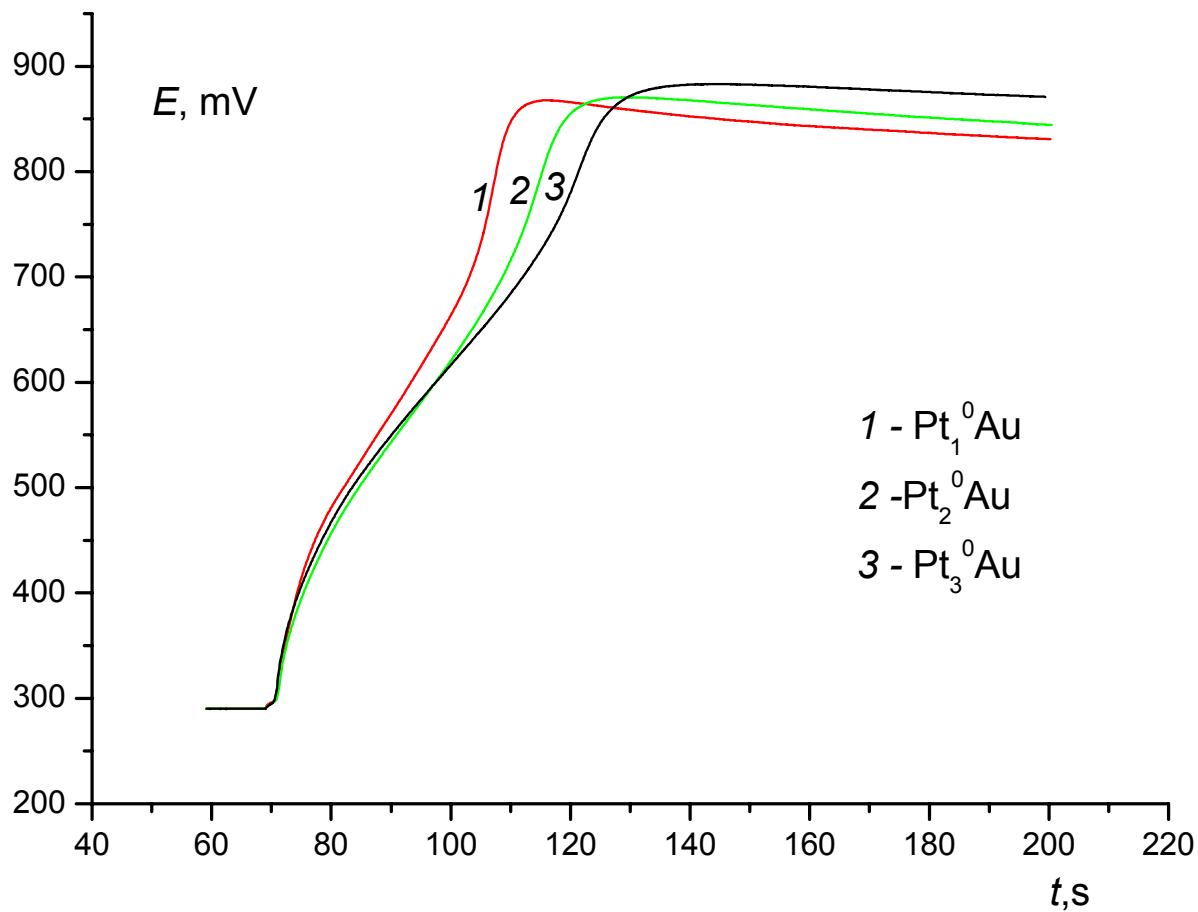


Анодные потенциодинамические кривые в растворе 0.5M HCOOH + 0.5M H₂SO₄ на (1) Pt и Pt⁰Au электродах: (2) Pt⁰₁, (3) Pt⁰_{0.75}, (4) Pt⁰_{0.5}, (5) Pt⁰_{0.25}. $\nu = 50$ мВ/с. На врезке: 1 – Pt_{0.5}Au, 2 – ПК Pt.

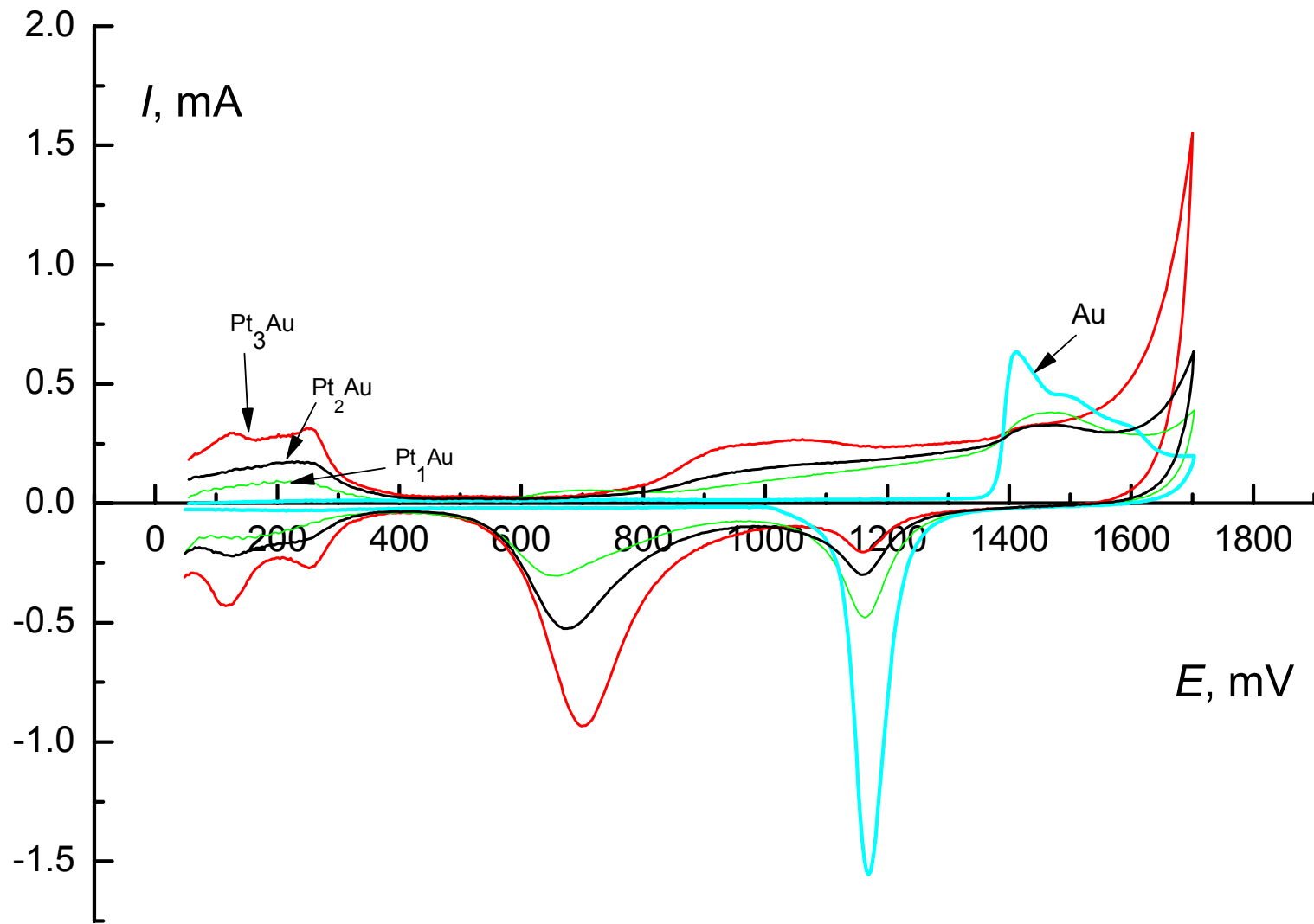
$j / \text{mA cm}^{-2} \text{ Pt}$



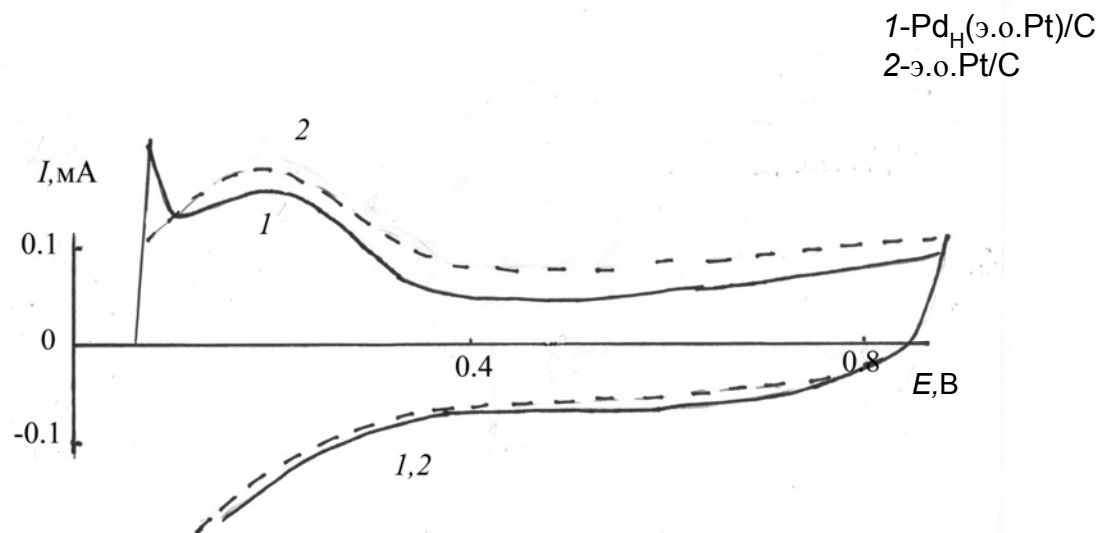
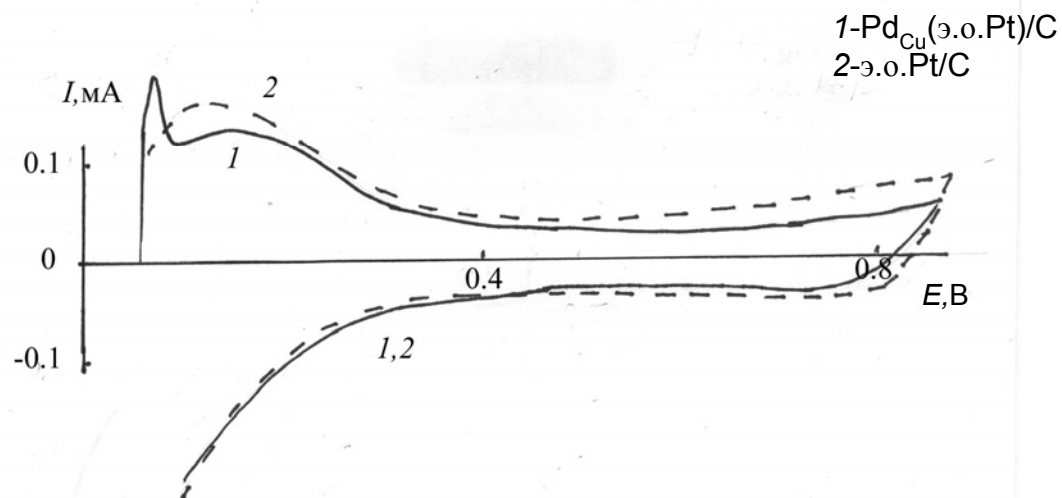
Транзиенты бестокового потенциала в растворе 0.1 мМ K_2PtCl_4 + 0.5М H_2SO_4 на пк Au



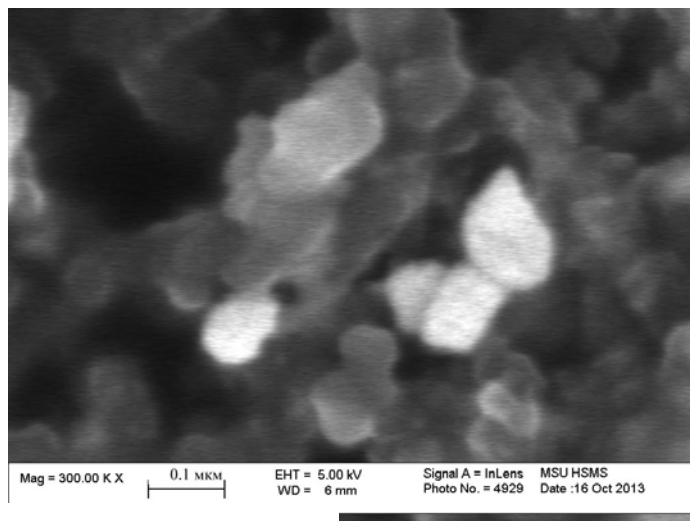
ЦБА Au и Pt_nAu , полученных вытеснением 1MLCu_{ad} ,
 2MLCu_{ad} и 3MLCu_{ad} . $0.5\text{M H}_2\text{SO}_4$.



ЦБА в 0.5 M H₂SO₄

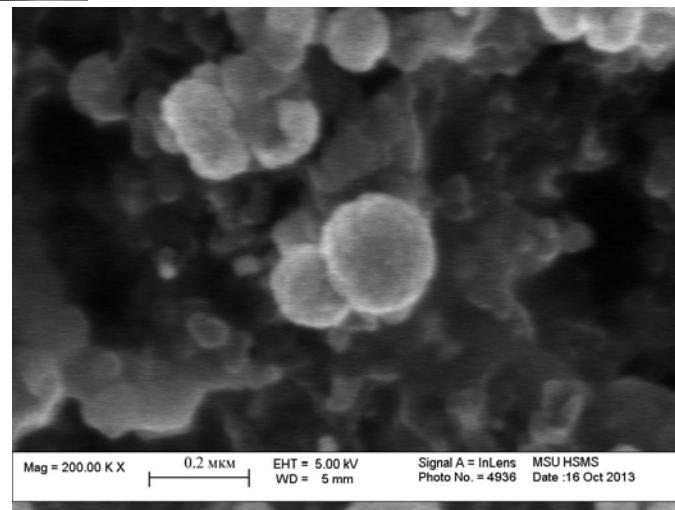
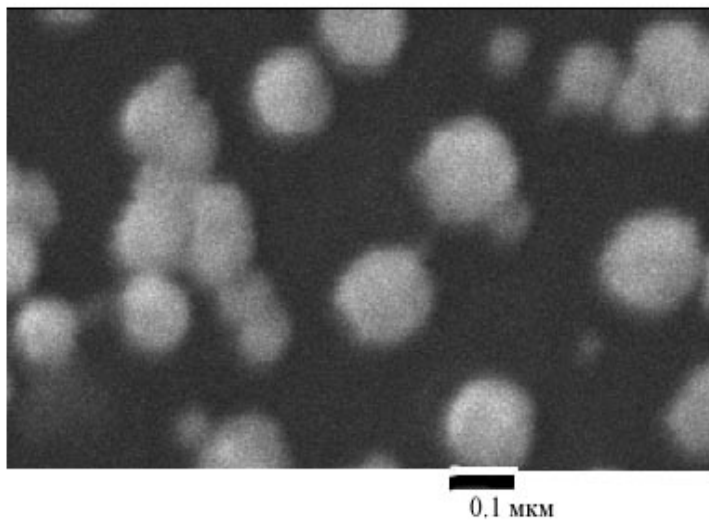


$\text{Pd}_{\text{Cu}}(\text{э.о. Pt})/\text{C}$



э.о. Pt/C

$\text{Pd}_{\text{H}}(\text{э.о. Pt})/\text{C}$

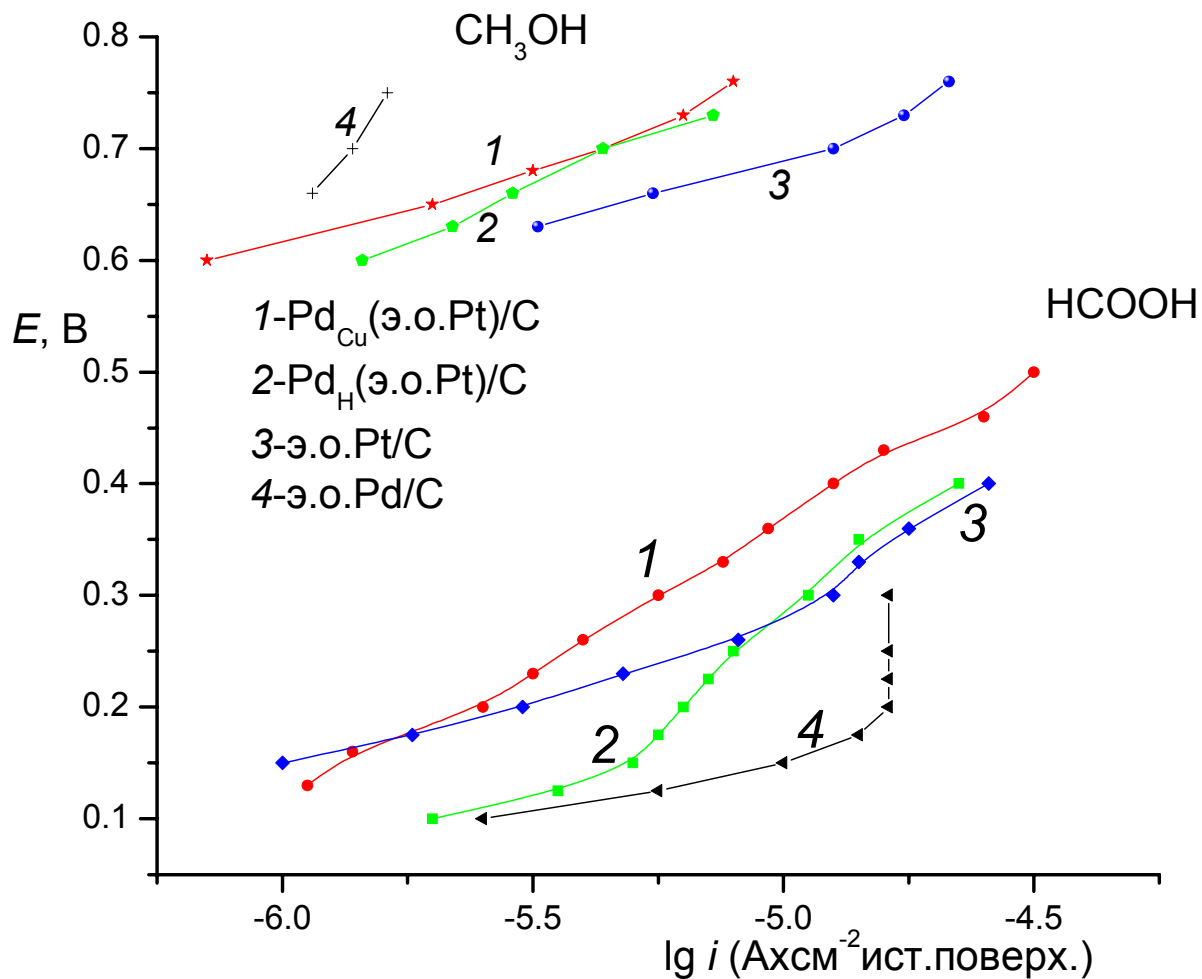


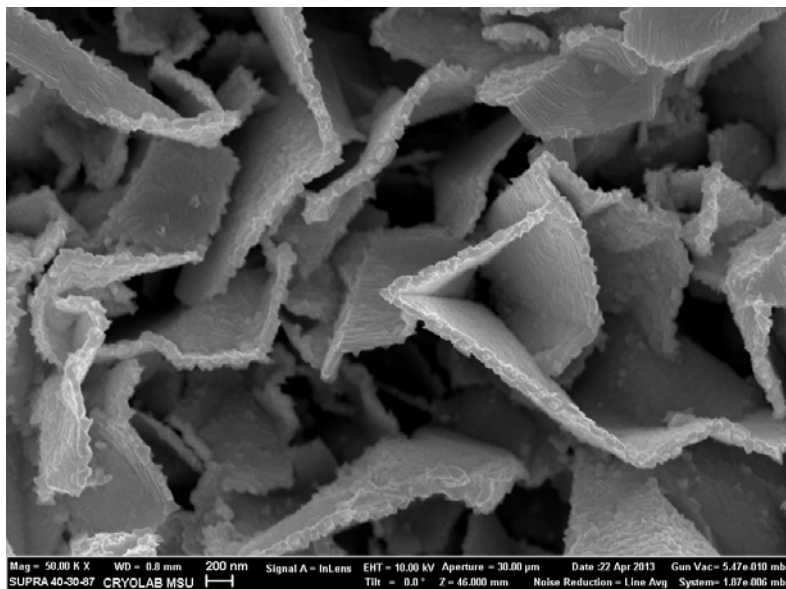
Атомное соотношение Pd/Pt по данным РФЭС

$\text{Pd}_{\text{Cu}}(\text{э.о. Pt})$ 4.5

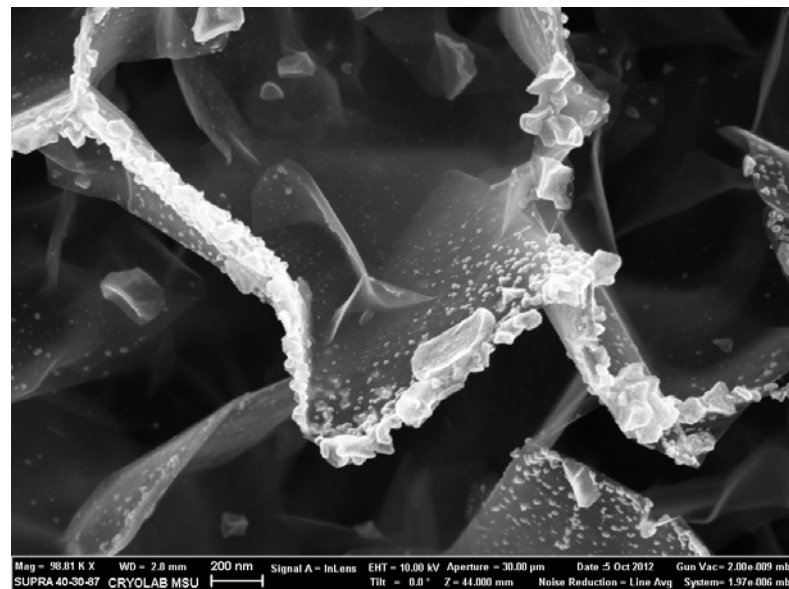
$\text{Pd}_{\text{H}}(\text{э.о. Pt})$ 0.8

Стационарные поляризационные кривые в 0.5M CH₃OH и 1M HCOOH (фон - 0.5M H₂SO₄)

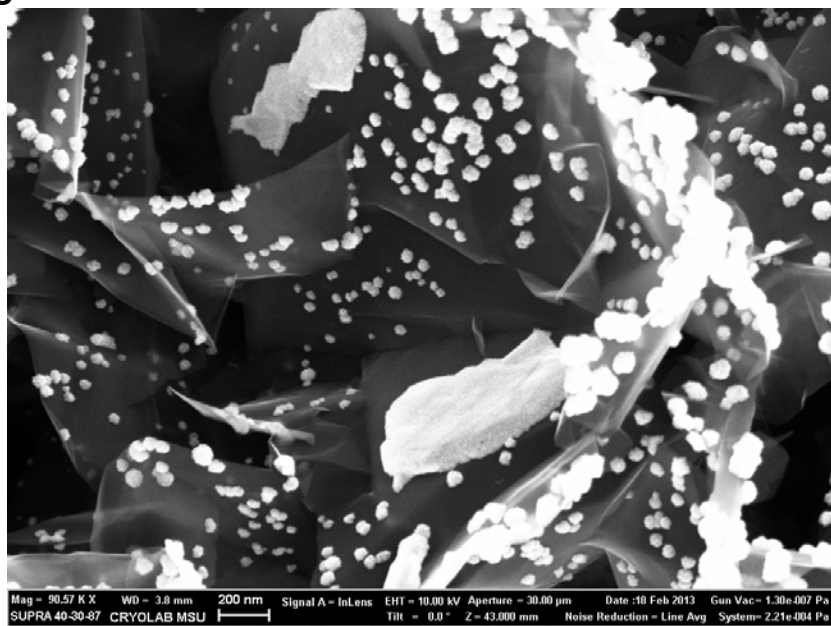




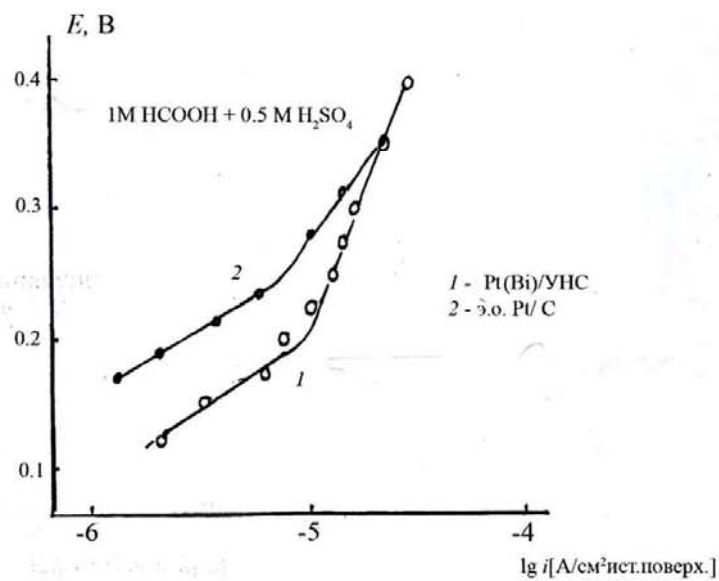
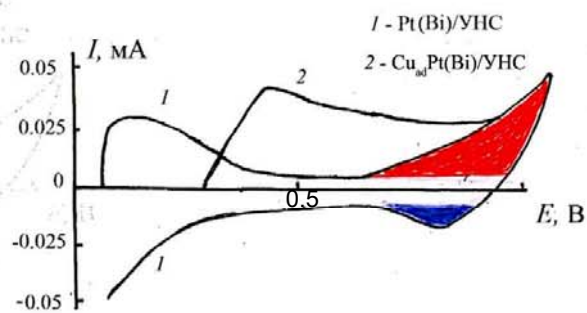
Bi/YHC



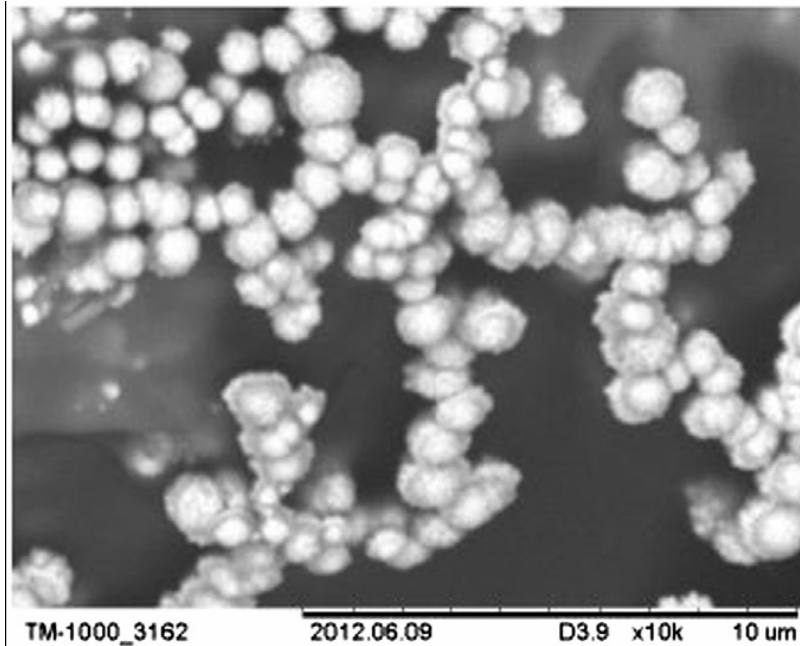
Pt(Bi)/YHC (30 мкг Bi)



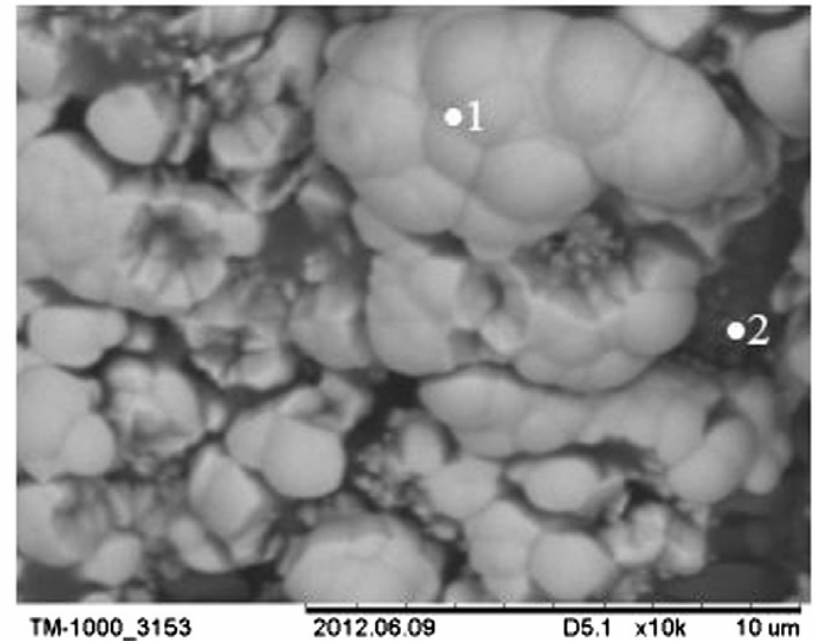
Pt(Bi)/YHC (100 мкг Bi)



SEM-image of the surface $n\text{Pt}^0(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{GC}$ electrodes. The deposition of platinum, h: (a) - 1, (b) - 12.

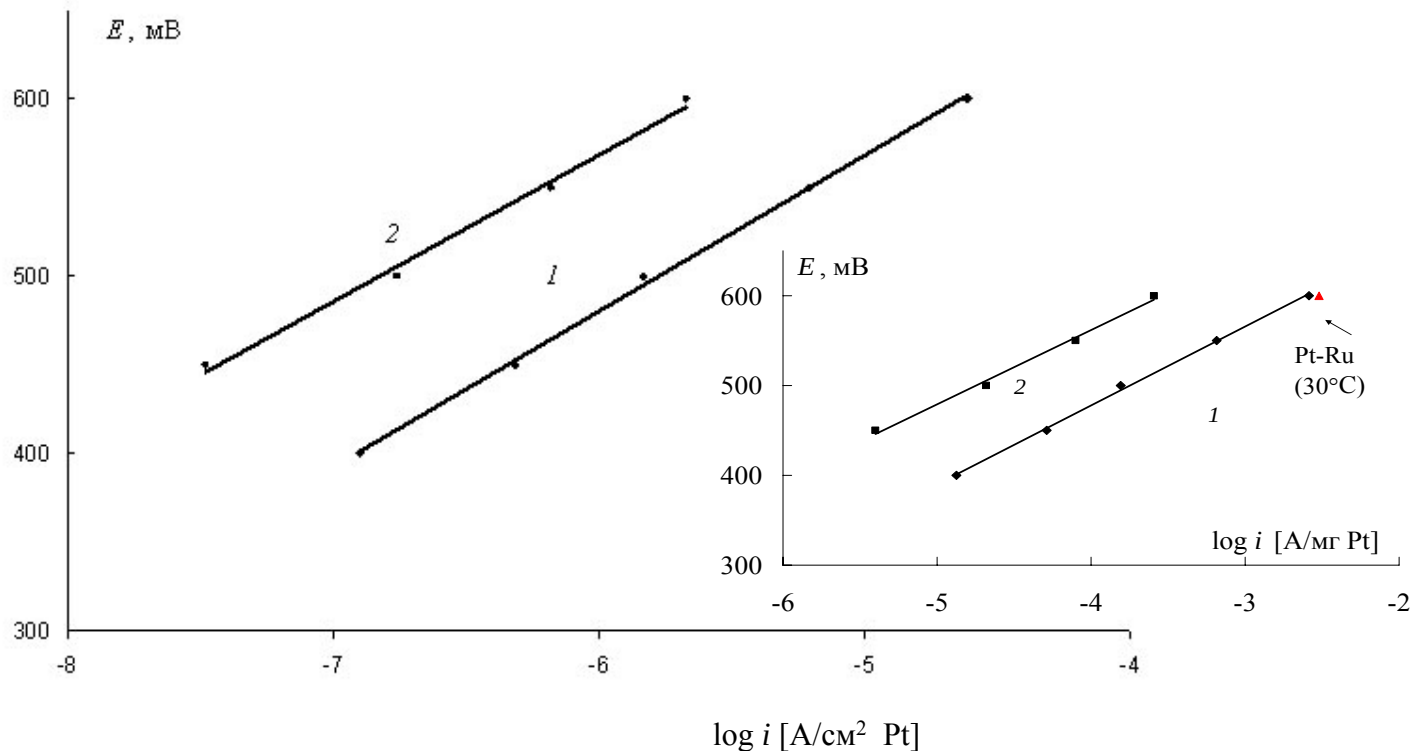


a)

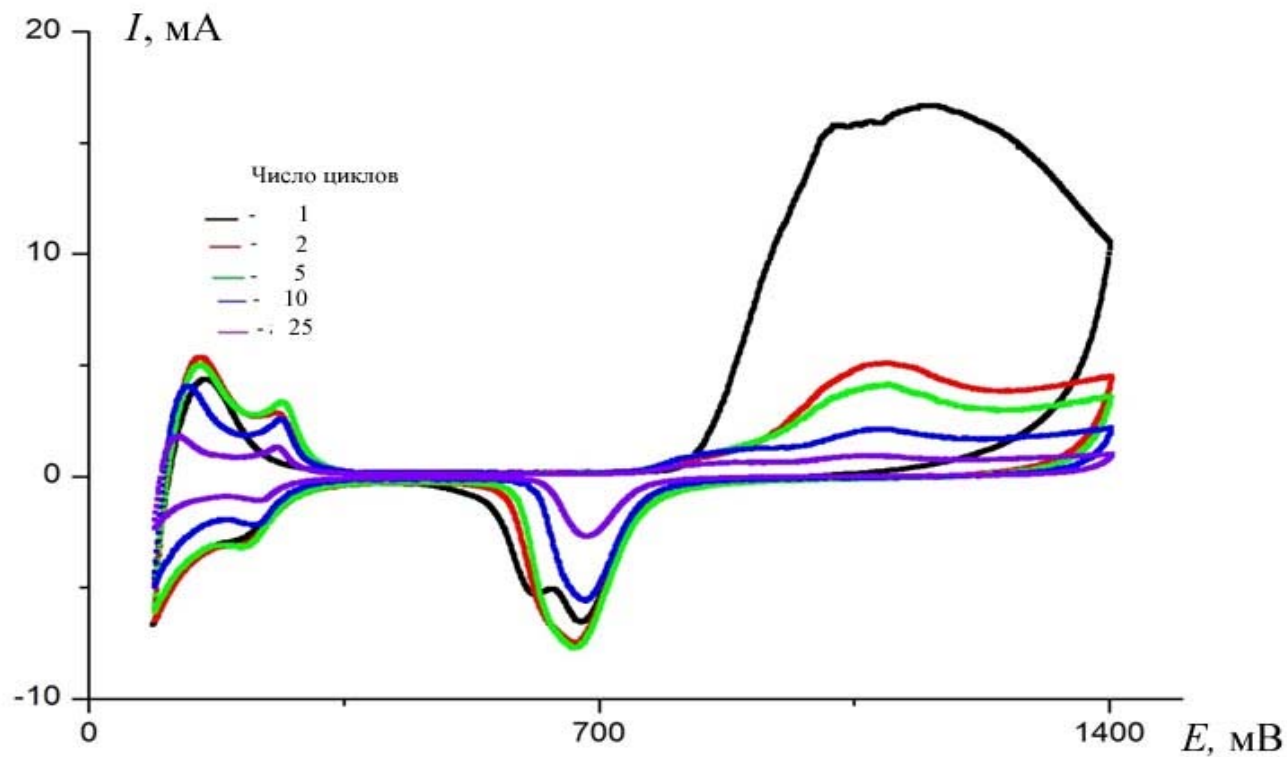


b)

Стационарные поляризационные кривые окисления метанола(1 М) в 0.5 М H_2SO_4 : 1 – $\text{Pt}^0(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)/\text{CU}$ -, 2 – Pt/CU -электроды. На врезке: массовая активность электродов. Красной точкой отмечена активность PtRu -электрода при 30°C по [28].



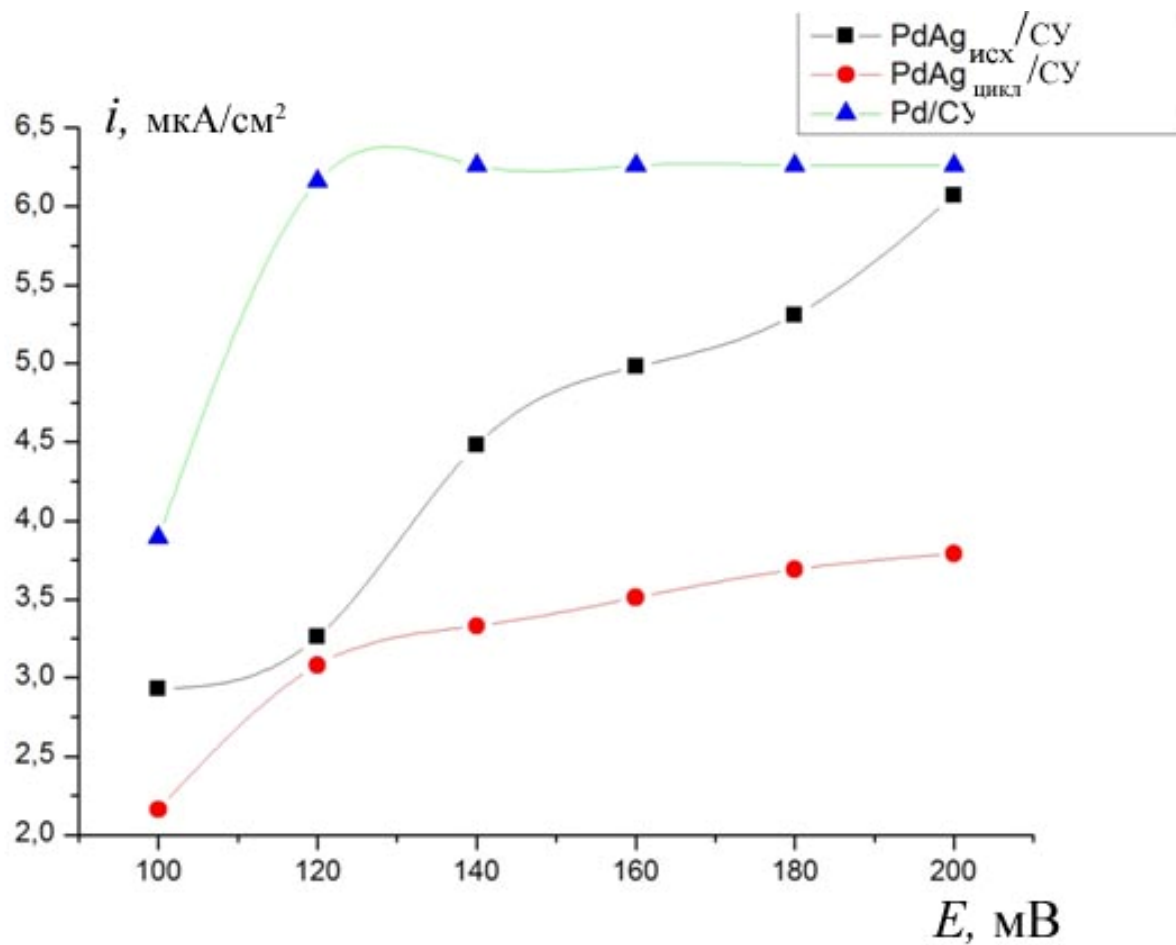
ЦВА ($v = 20$ мВ/с) в процессе циклирования потенциала
э.о. PdAg в растворе 0.5 М H_2SO_4 .



Данные РФЭС

Э.о. PdAg	Pd, ат.%	Ag, ат.%
До циклирования	49,3	50,7
После циклирования	83.4	16.6

Стационарные токи окисления муравьиной кислоты (в растворе 0.5M H_2SO_4 + 0.5M HCOOH)



СПИСОК

публикаций в 2013 году

Статьи

1.Kusnetsov V.V., Podlovchenko B.I., Shakurov R.I., Kavyrshina K.V., Lyahenko S.E. $n\text{Pt}_0(\text{H}_{x-2n}\text{MoO}_3)$ as a promising catalyst for the oxidation of methanol. Synthesis and electrocatalytic properties. International Journal of Hydrogen Energy, V.39, P.829-836, 2014.

2.Podlovchenko Boris I., Maksimov Yurii M. Open-circuit potentials established on platinum and gold electrodes in PtCl_4^{2-} solutions after the displacement of copper adatoms. Mendelev Communications, V.23, № 3, P. 157-159, 2013.

1 статья - в печати

Оформлен отчет по проекту РФФИ

Выполнены две курсовые работы

Планируется на 2014 г.:

1. Продолжить исследование полислоистых покрытий Pt_nAu , получаемых n -кратным образованием и замещением платиной монослоев $Cu_{ад}$. Определить изменение с ростом n адсорбции водорода и кислорода и активности в реакциях электроокисления метанола (РЭМ) и муравьиной кислоты (РЭМК).
2. Модифицировать э.о. Pd/Pt ультрамалыми количествами платины гальваническим вытеснением $Cu_{ад}$ на э.о. Pt в растворе $PtCl_4^{2-}$. Сопоставить электрокаталитические свойства $Pt_{Cu}^0(э.о. Pd)/Pt$ с таковыми $Pt_{Cu}^0(э.о. Pd)/Cu$.
3. Продолжить разработку синтеза оболочки из Pd на сплавах PdAg с использованием электрохимического растворения Ag из поверхностного слоя и гальванического вытеснения Ag (вытесняющий агент - Pd^{2+}).
4. Исследовать структуру и электрокаталитические свойства систем Pd(оболочка) – PdAg(ядро).
5. Синтезировать катализатор $nPd(H_{x-2n}MoO_3)$ методом гальванического вытеснения водорода из молибденовой бронзы. Изучить структуру, особенности сорбции водорода и электрокаталитическую активность в реакции электроокисления муравьиной кислоты.
6. Продолжить исследование строения и электрокаталитического поведения системы Pt(Bi)/УНС.
7. Направить в печать 2-3 статьи.