

0 - 794998

На правах рукописи

Низамеев Ирек Рашатович

**Формирование наноразмерных кластеров металлической
платины мицеллярными агрегатами амфифильных соединений**

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2012

000000

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Кадилов Марсил Кахирович, к.ф.-м.н., доцент, старший научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, г. Казань

Официальные оппоненты:

Горбачук Валерий Виленович, д.х.н., профессор кафедры физической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета, г. Казань

Дресвянников Александр Федорович, д.х.н., профессор, руководитель лаборатории электрохимических и химических методов получения наночастиц, начальник научно-исследовательского отделения Казанского национального исследовательского технологического университета, г. Казань

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, г. Москва.

Защита диссертации состоится 6 июня 2012 г. в 14:30 на заседании Диссертационного совета Д 022.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Отзывы на автореферат (в 2-х экз.) просим направлять по адресу: 420088, г.Казань, ул. ак. Арбузова, д.8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

Автореферат разослан "23" апреля 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета,
кандидат химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ

А.В. Торопчина



0000807828

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современном мире металлические кластеры (МК) уже используются во многих высокотехнологичных процессах. В век нанотехнологий и наносистем, в век развития нанoeлектроники трудно переоценить особенности металлических объектов, обладающих наномасштабными размерами. Рассматривая токопроводящие кластеры нельзя не обратить внимание на так называемые нанопроводники или нанопроволоки. Такие системы в идеале представляют собой одномерный массив атомов металла или, проще говоря, одномерный кластер. Нанопроводники находят себе применение в различных областях нанoeлектроники. Известны их применения в резистивных переключателях программируемой электромеханической памяти, в одномодовом лазере, прозрачных тонкопленочных транзисторах, логических матрицах и мемристорах.

Еще одно из распространенных областей применения МК – это гетерогенный катализ. Особенности физических и химических свойств кластеров связаны, прежде всего, с тем, что в них возрастает роль поверхностных атомов. Для небольших кластеров практически все атомы «поверхностные», этим объясняется их повышенная химическая активность. Т.е. чем меньше размеры МК и чем плотнее они расположены друг к другу, тем катализатор эффективнее.

Для минимизации агрегации металлических частиц необходимо использовать различные стабилизаторы. При химическом способе нанесения МК на какую-либо поверхность такими стабилизаторами, как правило, являются амфифильные соединения. Амфифильные соединения в жидкостях образуют супрамолекулярные кластеры. Таким образом, возникает острая необходимость в информации об агрегации амфифильных соединений не только в объеме жидкости, но и на твердой поверхности, а также на границах раздела двух сред. Чаще всего в качестве таких сред выступают твердое тело и жидкость. Несмотря на то, что исследования в этой области ведутся, информации в литературе недостаточно. Отчасти это связано с тем, что круг объектов достаточно велик, а методы, пригодные для достоверного их изучения, разработаны относительно недавно.

Данные об особенностях агрегации амфифильных соединений представляют собой и самостоятельный интерес благодаря своим уникальным свойствам: самосборка, самоорганизация, шаблонирование (темплатирование), координация с металлами. Изучение этих свойств данных объектов являются одним из перспективных направлений супрамолекулярной химии.

Цель исследования: Определение особенностей агрегации ряда амфифильных соединений и разработка новых методов получения наноструктурированных кластеров платины на поверхности пиролитического графита.

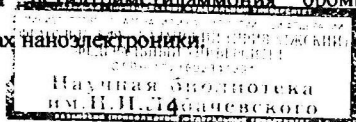
Научная новизна работы. Проведены экспериментальные исследования поверхностных агрегатов ранее неизученных амфифильных соединений, построенных на основе полиоксизетиленовых структур (оксиэтилированные каликсарены), а также соединений на основе тиоцитозина, урацила и пиримидинофана.

На границе раздела графит-жидкость впервые обнаружена и объяснена температурная зависимость морфологии мицеллярных структур цетилтриметиламмония бромида.

Впервые показано, что при помощи мицеллярного шаблона цетилтриметиламмония бромида удастся управлять периодом регулярной структуры химически осажденной металлической платины.

Практическая значимость работы состоит в том, что результаты, полученные в ходе систематического исследования агрегатов на поверхности и границе раздела двух сред, образованных изученными амфифильными соединениями и металлической платиной, могут использоваться специалистами, работающими в области наноматериалов, наноэлектроники и гетерогенного катализа при создании мемристоров, тонкопленочных транзисторов и эффективных катализаторов реакции окисления водорода в топливном элементе.

Предложенный уникальный метод получения регулярной структуры наноразмерных полос платины с управляемым периодом при помощи мицеллярного шаблона цетилтриметиламмония бромида найдет широкое применение в устройствах наноэлектроники.



Сконструирована трехэлектродная ячейка для проведения циклической вольтамперометрии мембранно-электродных блоков (МЭБ) в составе топливного элемента (ТЭ), позволяющая быстро и надёжно определять электрохимически активную площадь поверхности платинового катализатора МЭБ водородного ТЭ.

Результаты, полученные в рамках данной диссертационной работы, и сформулированные на их основе выводы являются *новым научным достижением в физической химии*, которое заключается в определении особенностей агрегации ряда амфифильных соединений и разработке новых подходов получения нано-структурированных металлических кластеров на твердой поверхности и исследовании их каталитической активности в реакции окисления водорода.

Личный вклад соискателя. Весь объем экспериментальных микроскопических, электрохимических исследований, испытаний на ТЭ, а также анализ и обработка экспериментальных данных выполнен лично соискателем. Автор участвовал также в разработке плана исследований, обсуждении результатов, формулировании выводов и подготовке публикаций по теме диссертационной работы.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на V международной научно-практической конференции и выставке «Нанотехнологии – ПРОИЗВОДСТВУ 2008» (Фрязино, 2008), международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008), XVI-XVIII Всероссийских научных конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2009-2011), VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (Казань, 2009), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009), I Всероссийском симпозиуме по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии» (Казань, 2011), International congress on organic chemistry (Kazan, 2011).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 7 публикациях, среди них 6 статей, опубликованных в 3 отечественных и 3 международных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ; приоритетность

разработки подтверждена 1 патентом. По материалам диссертации также опубликовано 8 тезисов докладов на 3 международных и 5 Всероссийских конференциях.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 130 страницах, содержит 7 таблиц, 51 рисунок, 181 библиографическую ссылку. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (главы 3-4), основных результатов и выводов, списка использованных источников и списка сокращений.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра Российской Академии Наук в рамках госбюджетной темы «Разработка методов синтеза соединений со связью фосфор-углерод и фосфор-кислород – основы создания функциональных материалов нового поколения» (№ гос. регистрации 01201157528) при финансовой поддержке гос. контрактов № 16.552.11.7012 и 02.740.11.0802, Гранта 09-03-12264-офи_м, Гранта «Разработка физико-химических основ создания новых нано- и микроразмерных кластеров переходных металлов и их производных, а также фосфора и углерода методами электрохимии, создание мембранно-электродных блоков из нафiona, углеродной подложки, наночастиц платины и рутения для топливных элементов» программы фундаментальных исследований Президиума РАН П-7 (2011) с использованием оборудования ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследования, его научная новизна, цель работы, охарактеризована практическая значимость и сформулированы положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор состоит из четырех частей. Первая часть посвящена описанию особенностей нанокластеров и их классификации. Вторая часть демонстрирует основы атомно-силовой микроскопии и ее специфические особенности при изучении наноразмерных объектов. В третьей и четвертой частях рассматриваются, соответственно, каталитические свойства металлических кластеров и методы их получения.

В экспериментальной части обоснован выбор объектов исследования, описаны условия экспериментов. Отдельно рассматривается топливный элемент, на котором испытывались каталитические свойства полученных металлических кластеров. В самостоятельный раздел вынесено описание нового технического устройства: ячейки для проведения циклической вольтамперометрии платинового катализатора топливного элемента.

Основной раздел диссертации посвящен обсуждению экспериментальных результатов исследования агрегатов амфифильных соединений и металлических кластеров, а также влияния их структуры на каталитические свойства. В разделе 3.1 обсуждаются особенности строения супрамолекулярных кластеров изученных соединений (Рис. 1) и их агрегатов, а в разделе 3.2 отдельно рассматривается самоорганизация цетилтриметиламмония бромид (СТАВ) на границе раздела графит/жидкость.

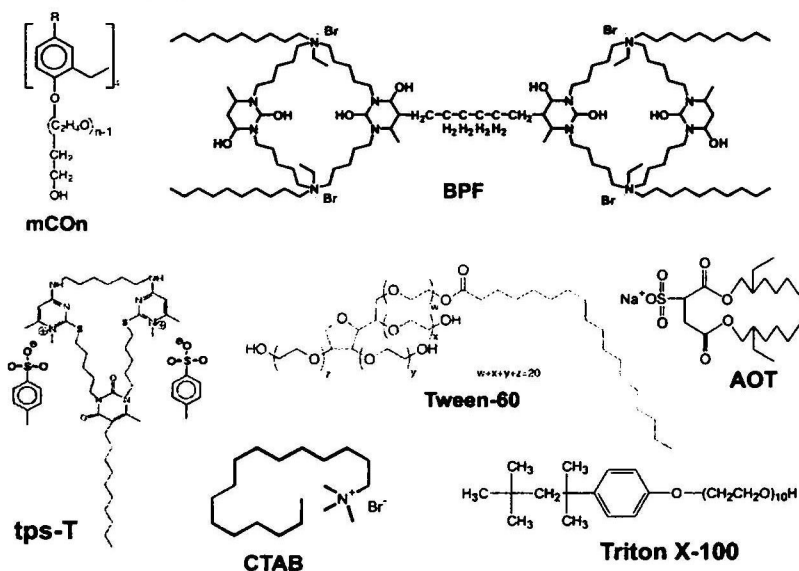


Рис. 1. Структурные формулы изученных супрамолекулярных систем

Супрамолекулярные кластеры данных соединений были изучены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) на поверхности высоко ориентированного пиролитического графита.

На рис. 2А представлен характерный вид агрегатов, образованных сульфотозилатным пиримидинофаном (**tps-T**). Агрегаты, как правило, имеют сферическую форму. Для данного пиримидинофана, построенного на основе урацила и тиоцитазина обнаружена интересная особенность. В изученном диапазоне концентраций данного соединения – $2.9-29 \cdot 10^{-3}$ М – средний размер агрегатов на поверхности практически не изменяется и составляет около 1100 нм. При концентрациях выше 0.029 М происходит образование пленки на поверхности подложки. На рис. 2В приведен график зависимости размеров частиц на поверхности пиролитического графита от концентрации (пунктиром демонстрируется образование пленки).

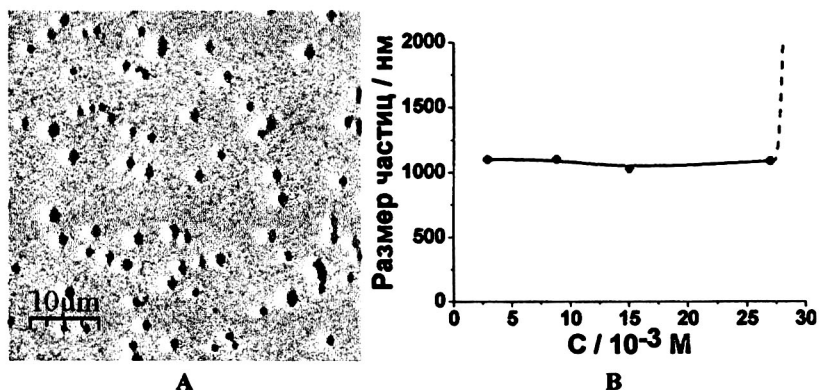


Рис. 2. Поверхностные агрегаты, образованные соединением **tps-T** (А), и зависимость их среднего размера от концентрации (В)

Такое поведение агрегатов может быть объяснено тем, что в объеме жидкости происходит переориентация молекул внутри кластера, вызванное особенностью строения молекулы соединения. Новая структура кластеров, в отличие от предыдущей, способствует их взаимодействию при создании агрегатов на твердой поверхности, т.е. образованию пленки.

Классический неионогенный ПАВ **Triton X-100** (октилфенол этилен оксид) на той же самой поверхности образует дискообразные структуры (Рис. 3). Средний размер агрегатов на поверхности составляет 120 нм, причем этот размер достаточно стабильный, и отклонения от него незначительны. При концентрации 0.0002 М отношение поперечных и вертикальных размеров образованных на

поверхности структур составляет 30:1. Образование таких плоских агрегатов вызвано отсутствием электростатического заряда в головной группе молекулы, которые не испытывают отталкивания друг от друга и, следовательно, могут располагаться друг к другу плотнее.

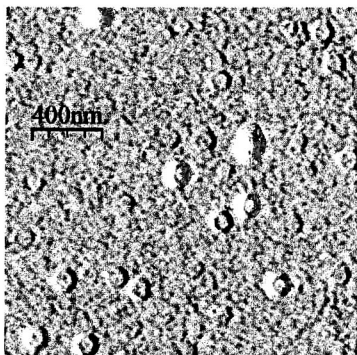


Рис. 3. Поверхностные агрегаты, образованные соединением **Triton X-100**

Что касается оксиэтилированных каликсаренов (**mCO_n**), то для всего изученного ряда наблюдается картина многоэтапной структуризации поверхностных агрегатов (Рис. 4). При концентрациях ниже 0.1 мМ на поверхности образуют «островки» пленки толщиной всего несколько нанометров в зависимости от рассматриваемого участка (Рис. 4А), при достижении первого значения критической концентрации агрегации (ККА) (0.1 мМ) образуются сферические структуры (Рис. 4В), при достижении концентрации второго значения ККА (1 мМ), средний размер увеличивается почти в два раза. Размеры агрегатов приведены в табл. 1.

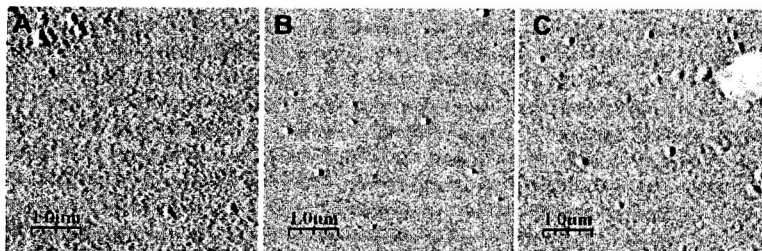


Рис. 4. АСМ изображения агрегатов **9CO₂₀** на поверхности пиролитического графита: А) $C = 0.01 \text{ mM}$, В) $C = 0.1 \text{ mM}$, С) $C = 1 \text{ mM}$

Табл. 1.

Размеры агрегатов оксиэтилированных каликсаренов при различных концентрациях

Каликсарен	Концентрация	Размеры агрегатов, нм	Средний размер, нм
9CO16	1 mM	140-580	380
	0.1 mM	80-530	110
	0.01 mM	пленка	
9CO20	1 mM	140-230	170
	0.1 mM	90-230	110
	0.01 mM	пленка	
9CO12	1 mM	>5000	>5000
	0.1 mM	130-320	145
	0.01 mM	пленка	
4CO16	1 mM	340-2590	810
	0.1 mM	340-440	375
	0.01 mM	пленка	
4CO10	1 mM	270-490	310
	0.1 mM	75-220	95
	0.01 mM	пленка	

В отличие от предыдущих соединений молекулы **Tween-60** и **СТАВ** обладают гидрофильными головными группами и гидрофобными алкильными «хвостами». Такое строение вызывает образование в полярных растворителях прямых мицелл.

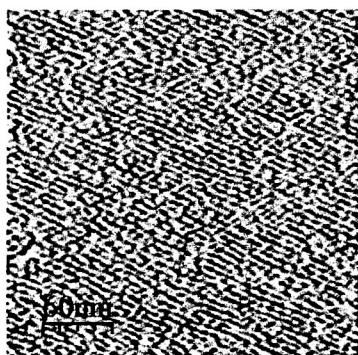


Рис. 5. АСМ изображение адсорбированной структуры 0.3 ммоль/л раствора **Tween-60** в воде на межфазной границе графит/раствор

Адсорбированный слой **Tween-60** на границе раздела графит/вода представляет собой параллельные полосы с периодом повторения 6 нм, образованные полуцилиндрическими мицеллами (Рис. 5). На некоторых участках происходит изменение направления полос, однако период остается неизменным. Расстояние между центрами полос (полуцилиндрических мицелл) соответствует гидродинамическому диаметру сферической мицеллы в объеме жидкости.

В разделе 3.2 рассматривается самоорганизация цетилтриметиламмония бромида на границе раздела графит/вода. На рис. 6 приведены АСМ изображения адсорбированной структуры 1 ммоль/л раствора **СТАВ** в воде на межфазной границе графит/раствор при температурах раствора 25.2 и 29.0 °С. Они представляют собой полосы с характерным расстоянием, зависящим от температуры, в перпендикулярном к полосам направлении. В данном случае период полос растет от 7 нм при температуре раствора 25.2 °С до 14 нм при 29.0 °С.

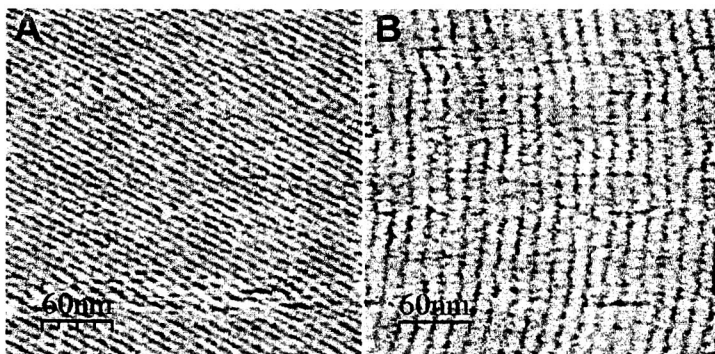


Рис. 6. АСМ изображения адсорбированной структуры 1 ммоль/л раствора **СТАВ** в воде на межфазной границе графит/раствор при температурах А) 25.2 °С и В) 29.0 °С

Было проведено систематическое исследование методом АСМ морфологии катионных молекул **СТАВ** в водном растворе на межфазной границе графит/раствор в диапазоне концентраций 0.5÷100 ККМ (ККМ = 0.9 ммоль/л) и при температурах 22÷32 °С. На рис. 7 показаны температурные зависимости периода повторения параллельных полос из пограничных мицелл **СТАВ** при различных концентрациях. Как видно из рисунка, при низких (0.5 ККМ) и высоких

(100 ККМ) концентрациях ПАВ период полос слабо зависит от температуры в исследованном диапазоне, оставаясь в диапазоне 8÷8.5 нм при низкой концентрации и 12÷14 – при высокой. Однако в промежуточных концентрациях $\approx 1\div 10$ ККМ наблюдается резкий рост периода в узком температурном диапазоне шириной примерно в один градус. Температура скачка периода растет от 26.5 до 28.5 °С при уменьшении концентрации от 10 до 1 ККМ.

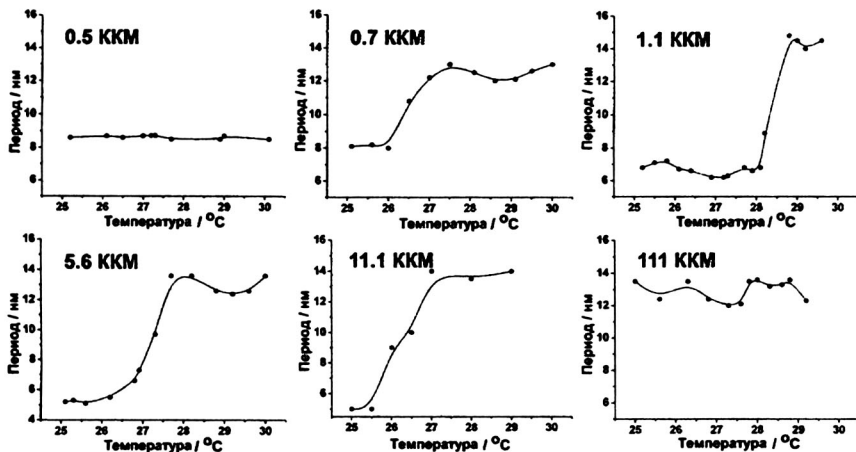


Рис. 7. Температурные зависимости периода повторения параллельных полос из пограничных мицелл **СТАВ** при различных концентрациях

Для промежуточных концентраций $1\div 10$ ККМ при температурах скачка периода наблюдается постепенный рост периода, а затем при температурах после достижения скачка - стабилизация периода на значениях, равных примерно удвоенной величине периода до скачка. Для объяснения такого удвоения периода поверхностных мицелл можно предположить, что полуцилиндрические мицеллы переходят в предцилиндрическое состояние – «предцилиндры» (рис. 8), которые находятся в динамическом равновесии с объемными мицеллами, которые могут быть сферическими, цилиндрическими и т.д. в зависимости от объемной концентрации ПАВ. Предцилиндры сцепляются с поверхностью гидрофобной подложки при помощи гидрофобных хвостов молекул ПАВ в приконтактной области. В предположении неизменной концентрации молекул ПАВ у поверхности в узком диапазоне ($\approx 1^\circ$) температур скачка периода, из двух

полуцилиндров может образоваться один предцилиндр, и, соответственно, удваивается период поверхностных мицелл. При концентрациях ниже ККМ предцилиндры не образуются, также как и не образуются объемные мицеллы. При высоких концентрациях (100 ККМ) в исследованном температурном диапазоне поверхностные полуцилиндрические мицеллы не существуют.

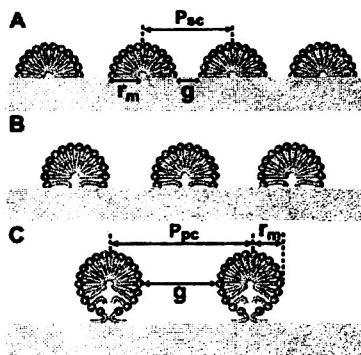


Рис. 8. Упрощенное изображение адсорбированных структур для промежуточных концентраций растворов **СТАВ** при росте температуры: А – полуцилиндры, В – промежуточные агрегаты, С – предцилиндры

В разделах 4.1 и 4.2 обсуждаются результаты получения металлических кластеров механическим нанесением и химическим осаждением в составе с изученными амфифильными соединениями соответственно.

В рамках данной работы металлические кластеры рассмотрены в качестве катализатора реакции окисления молекулярного водорода. Эффективность МК-ов платины в качестве катализатора была проверена на водородно-кислородном ТЭ на основе ПЭМ.

В разделе 4.1 рассматривается влияние размеров частиц катализатора на эффективность ТЭ. Хочется отметить, что получение максимальной эффективности топливного элемента не являлось целью данной работы. Полученные значения мощностей заметно ниже достигнутых в мире. Диагностические кривые топливного элемента здесь используются для определения тех или иных особенностей агрегации металлических кластеров на твердой поверхности.

На рис. 9 представлены диагностические кривые для различных МЭБ (отличающихся плотностью нанесения платиновых частиц на поверхность нафионовой мембраны), приготовленных отжигом нафионовой мембраны с нанесением платиновой черни с размерами частичек 30-50 нм в течение 7 минут под давлением 35 атм и при температуре 177 °С. Наибольшей эффективностью при прочих равных условиях обладает мембрана с плотностью нанесения платины 1 мг/см². На микроскопических изображениях поверхности мембран видно, что наиболее равномерное (плотное) распределение платины получилось для МЭБ с плотностью нанесения платины 1 мг/см², при котором размеры кластеров составляют в среднем 100 нм.

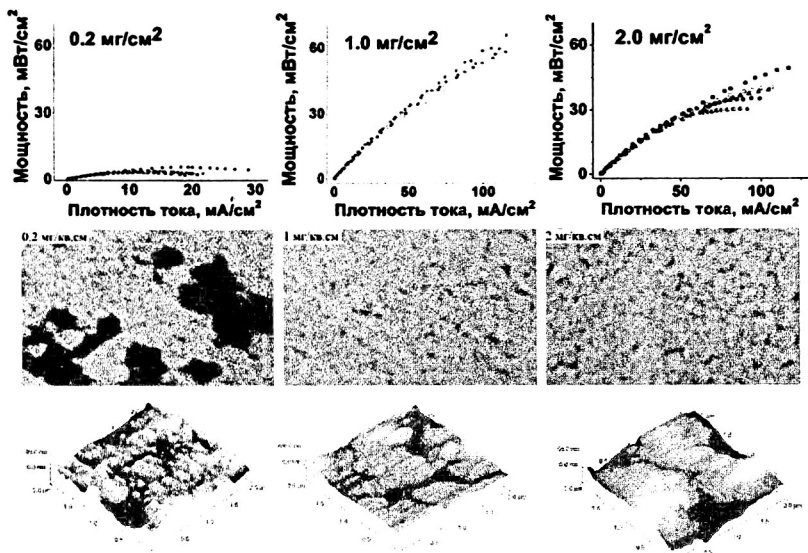


Рис. 9. Диагностические кривые МЭБ и микроскопические изображения МК-ов, соответствующие им

При химическом осаждении удалось достичь уменьшения размеров металлических кластеров и их более плотного расположения на поверхности мембраны, благодаря использованию стабилизирующих систем, в роли которых выступали рассмотренные ранее амфифильные соединения (Рис. 10).

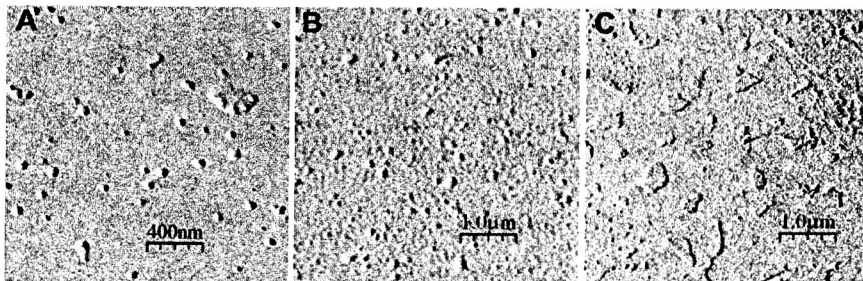


Рис. 10. Металлические кластеры, образованные химическим осаждением при использовании в качестве стабилизаторов А) АОТ, В) 9CO20, С) Tween-60

Для различных структур МК-ов эффективность МЭБ водородно-кислородного ТЭ разная (Рис. 11).

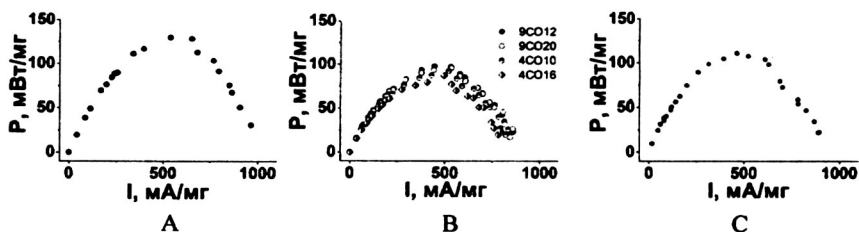


Рис. 11. Диагностические кривые МЭБ, приготовленных химическим осаждением платины, при использовании в качестве стабилизаторов А) АОТ, В) mCOп, С) Tween-60

В разделе 4.3 внимание уделено управляемой при помощи температуры наноразмерной решетке из платины, полученной на основе мицеллярного шаблона СТАВ. На рис. 12 показаны АСМ изображения Pt самоассоциатов на поверхности графита, полученные на основе мицеллярного шаблона СТАВ. Изображения демонстрируют параллельные массивы линейных цепочек наночастиц Pt, имеющие достаточно большую длину (несколько десятков микрон). Морфологические параметры поверхностных мицелл и металлических полос при температурах 25, 27 и 33 °С представлены в табл. 2.

Ширина полосы Pt d_{Pt} изменяется в диапазоне 47-113 нм, а период повторения P_{Pt} – от 134 до 233 нм за счет изменения температуры в диапазоне

25-33 °С, а их высота составляет около 3.5 ± 1 нм. Самые жесткие полосы получены при 25 °С, в то время как при 27 °С проявляются разрывы, а при 33 °С структура напоминает бусы. Высота полос вдоль оси составляет $3.5 \div 4.5$ нм при 25 °С, $2.0 \div 3.0$ нм при 27 °С и $2.5 \div 5.0$ нм при 33 °С.

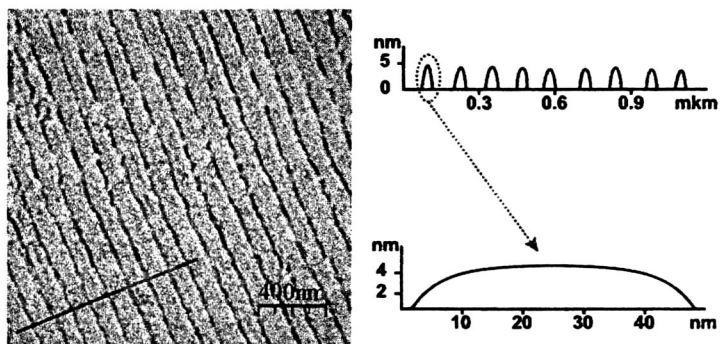


Рис. 12. Полосы платины на поверхности графита и их профиль вдоль указанной линии

Табл. 2.

Морфологические параметры поверхностных мицелл и полос Pt при различных температурах

Температура, °С	параметры поверхностных мицелл		Параметры Pt полос		
	Период повторения P_m , нм	Расстояние между стенками $g_m = P_m - d_m$, нм	Период повторения P_{Pt} , нм	Ширина d_{Pt} , нм	Расчетное значение ширины $d'_{Pt} = (P_{Pt}/P_m)g_m$, нм
25	7	2.46	134	47	47
27	7	2.46	169	59	62
33	14	9.46	233	113	161

Процесс шаблонно-регулируемого спекания наночастиц Pt, разделенных полу- и предцилиндрическими мицеллами можно разделить на несколько этапов (рис. 13А). Первоначально формируются отдельные наночастицы Pt, располагаясь вдоль длинной оси полу- или предцилиндрических мицелл (рис. 13В), затем они

соединяются в линейные цепочки, ориентированные в одном направлении, как это схематически показано на рисунке 13С. Рост частиц будет происходить между полу- или предцилиндрических мицелл. После смывания шаблона поверхностных мицелл наблюдается слияние нескольких (от 17 до 24, в зависимости от температуры) соседних металлических цепочек (рис. 13D). Эти тонкопленочных металлические ленты имеют правильную форму, определенный период и ширину, зависящие от температуры.

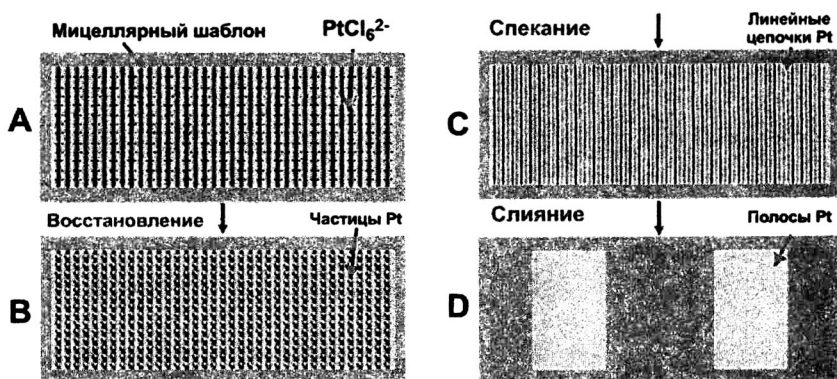


Рис. 13. Иллюстрация механизма образования платиновых полос с использованием мицеллярного шаблона

Существует интересная взаимосвязь между морфологическими параметрами мицеллярного шаблона и конечных ленточных структур платины. Выявлено, что ширина конечных полос платины при температуре 25 °С в точности равно алгебраической сумме ширин линейных цепочек платины, расположенных в зазоре между поверхностными мицеллами.

Можно предположить, что ширина последних определяется расстоянием между наружными стенами полуцилиндров шаблона $g_m = P_m - d_m$, где P_m – период повторения, и d_m – диаметр поверхностных мицелл. После смывания мицелл, количество платиновых цепочек определяется отношением периода повторения конечных металлических полос к периоду поверхностных мицелл: P_{Pt} / P_m . Тогда расчетное значение ширины платиновой полосы рассчитывается как

$$d'_{Pt} = (P_{Pt} / P_m) \times g_m \quad (1)$$

и для 25 °С составляет 47 нм, что в точности совпадает со средней шириной, полученной в эксперименте. При температуре 27 °С расчетная ширина полосы равна 62 нм и находится в хорошем согласии с экспериментально определенным значением – 59 нм. Для температуры 33 °С ширина $d'_{Pt} = 161$ нм, существенно отличается от экспериментально измеренной $d_{Pt} = 113$ нм. Это расхождение, скорее всего, связано с рыхлостью поверхностных мицелл с большим диаметром (предцилиндров) и/или неравномерностью окончательной структуры платиновых полос при температуре 33 °С, где существуют структурные включения, напоминающие бусины.

В подтверждение того, что обнаруженные полосы действительно образованы платиной и не содержат молекул **СТАВ**, были проведены исследования элементного состава платиновых полос на пиролитическом графите методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Установлено, что образец содержит **Pt**, поскольку наблюдаются характеристичные для **Pt**, хорошо различимые линии $L_{\alpha} = 9,44$ кэВ и $L_{\beta} = 11,07$ кэВ. В спектре не наблюдаются линии, характерные для Вг ($BgK_{\alpha} 11,91$ кэВ, $BgK_{\beta} 13,29$ кэВ), что свидетельствует об отсутствии данного элемента и, следовательно, **СТАВ** в анализируемом образце.

Полученные платиновые полосы испытаны на водородно-кислородном ТЭ на предмет каталитической активности в реакции окисления водорода (Рис. 14).

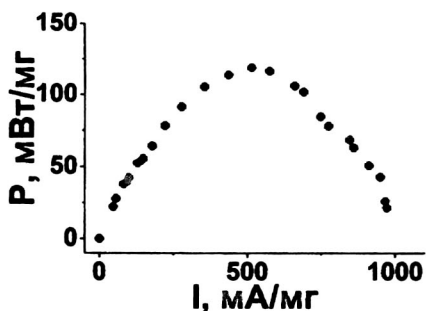


Рис. 14. Диагностическая кривая МЭБ, приготовленного химическим осаждением платины при использовании мицеллярного шаблона **СТАВ**

В разделе 4.4 приводятся результаты изучения МЭБ-ов, приготовленных рассмотренными способами, потенциодинамическим методом (Рис. 15) в

сконструированной и запатентованной трехэлектродной ячейке для проведения циклической вольтамперометрии МЭБ в составе ТЭ.

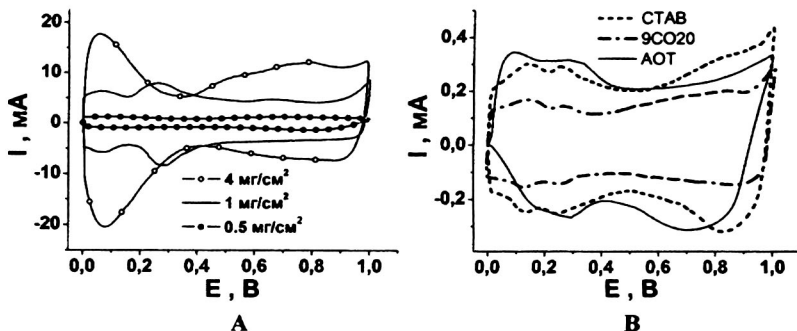
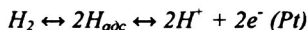


Рис. 15. ЦВА мембранно-электродных блоков, приготовленных А) механическим нанесением платины при соответствующих ее плотностях и В) нанесением платины путем ее химического осаждения в составе с соответствующими стабилизаторами

Потенциодинамический метод – частный случай (модернизированный вариант) метода кривых заряжения. На платиновом электроде в присутствии молекулярного водорода происходит его адсорбция и устанавливается равновесие



На каждом поверхностном атоме платины при обратимом водородном потенциале адсорбируется один атом водорода. Так как на 1 м^2 поверхности идеально гладкого электрода находится $1.31 \cdot 10^{19}$ атомов платины, то, соответственно, при этом на поверхности находится такое же количество атомов водорода, т.е. в электрических единицах поверхностной плотности заряда адсорбция водорода составит 2.10 Кл/м^2 .

Поэтому, определяя переданный заряд для окисления водорода на обратимом водородном потенциале в серноокислом растворе в ходе ЦВА, можно легко рассчитать истинную поверхность исследуемого электрода. Т.е. площадь электрохимически активной поверхности катализатора определяется как отношение

$$S = \frac{Q_H}{Q_{H_0} G_{Me}}, \quad (18)$$

где Q_H – заряд, переданный при обратимом водородном потенциале; Q_{Ho} – количество электричества, переданное при обратимом водородном потенциале, в случае идеально гладкого электрода (для поликристаллической платины составляет 2.1 Кл/м²). Заряд Q_H определяется интегрированием потенциодинамической кривой в области адсорбции водорода. Рассчитанные значения для изученных систем приведены в табл. 3.

Табл. 3.

Расчетные значения активной удельной поверхности катализатора при механическом нанесении и химическом осаждении платины

Механическое нанесение		Химическое осаждение	
Плотность нанесения платины	Активная удельная поверхность катализатора, м ² /г	Стабилизирующее амфифильное соединение	Активная удельная поверхность катализатора, м ² /г
0.5 мг/см ²	1.8	СТАВ	5.1
1.0 мг/см ²	5.9	9КО20	1.7
2.0 мг/см ²	3.8	АОТ	7.6
4.0 мг/см ²	4.9	Tween-60	6.7

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружена и объяснена температурная зависимость морфологии поверхностных цилиндрических мицеллярных структур цетилтриметиламмония бромида на границе раздела графит-жидкость.

2. Установлено, что сульфотозилатный пиримидинофан на твердой поверхности образует сферические агрегаты, размеры и форма которых практически не зависят от концентрации, но при достижении 29 мМ они переходят в пленку; поверхностные агрегаты оксигетилированных каликсаренов претерпевают многоэтапную структуризацию при увеличении их концентрации. Октилфенол этилен оксид образует дискообразные агрегаты со стабильным размером 120 нм.

3. Сконструирована трехэлектродная ячейка для проведения циклической вольтамперометрии катализаторов мембранно-электродных блоков в составе топливного элемента.

4. Установлена оптимальная плотность платиновой черни на Нафине при механическом методе нанесения, при которой достигается максимум длины контура соприкосновения мембраны, частичек катализатора и атмосферы, и, следовательно, максимум мощности топливного элемента для данного способа приготовления мембранно-электродного блока.

5. Показано, что при химическом осаждении платины с использованием ряда супрамолекулярных систем наиболее оптимальная форма металлических кластеров с точки зрения каталитической активности в реакции окисления водорода достигается при использовании полиоксизтилен (20) сорбитан моностеарата, однако в этом случае их не удастся плотно расположить на поверхности. Мелкодисперсные частицы платины сферической формы, образованные при использовании бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия, более активны.

6. Впервые получены наноразмерные кластеры платины в виде системы параллельных полос на поверхности графита методом химического осаждения с использованием шаблона из поверхностных мицелл цитилтриметиламмония бромид. Путем изменения температуры удастся управлять периодом повторения данных полос в диапазоне 130-230 нм и их шириной – 50-110 нм.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1) Zakharova, L.Ya. Novel membrane mimetic systems based on amphiphilic oxyethylated calix[4]arene: Aggregative and liquid crystalline behavior / L.Ya. Zakharova, Yu.R. Kudryashova, N.M. Selivanova, M.A. Voronin, A.R. Ibragimova, S.E. Solovieva, A.T. Gubaidullin, A.I. Litvinov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, Yu.G. Galyametdinov, I.S. Antipin, A.I. Konovalov // *Journal of Membrane Science*. – 2010. – Vol. 364. – p.90-101.

2) Кадилов, М.К. Прямое электрокаталитическое разложение легких алифатических спиртов в топливном элементе с полимерным электролитом по данным ЭПР спиновых аддуктов. / М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.П. Низамеев, Д.М. Кадилов, Ш.Н. Мирханов. // *Изв. АН. Сер. Хим.* – 2010. – №8. – С.1506-1511.

3) Кадилов, М.К. Влияние плотности покрытия катализатором платиново-нафтионовых мембранно-электродных блоков на поляризационную кривую топливного элемента. / М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.П. Низамеев, Е.С. Нефедьев, О.Г. Сияшин. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – №6. – С.255-262.

4) Voronin, M.A. Novel Bolaamphiphilic Pyrimidinophane as building block for design of nanosized supramolecular systems with concentration-dependent structural behavior / M.A. Voronin, D.R. Gabdrakhmanov, V.E. Semenov, F.G. Valeeva, A.S. Mikhailov, I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, L.Ya. Zakharova, V.S. Reznik, A.I. Konovalov // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2011. – V.3. – P.402-409.

5) Низамеев, И.П. Определение эффективной поверхности наноструктурированного платинового катализатора мембранно-электродных блоков топливного элемента при помощи потенциодинамического метода / И.П. Низамеев, Е.С. Нефедьев, И.Э. Исмаев, М.К. Кадилов // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – №3. – С.126-130.

6) Kadirov, M.K. Platinum nanoscale lattice on a graphite surface using CTAB hemi-and precylindrical micelle templates / M.K. Kadirov, I.R. Nizameev, L.Ya. Zakharova // *J. Phys. Chem. C*. - в печ.

7) Кадилов, М.К. Ячейка для проведения циклической вольтамперометрии платинового катализатора топливного элемента. Заявка на патент РФ № 2012103089 / М.К. Кадилов, И.П. Низамеев // *Решение о выдаче патента от 14.03.2012 г.*

8) Кадилов, М.К. Наномасштабные особенности нафтиново-платиновых интерфейсов и их вольтамперные характеристики в водородно-кислородном топливном элементе / М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.П. Низамеев, Е.С. Нефедьев // *V-я международная научно-практическая конференция и выставка «Нанотехнологии – ПРОИЗВОДСТВУ 2008»*. – Фрязино. – 2008. – Сборник тезисов. – С. 94-96.

9) Кадилов, М.К. Влияние наноструктуры платиново-нафионовых мембранно-электродных блоков на поляризационную кривую топливного элемента / М.К. Кадилов, М.И. Валитов, И.Р. Низамеев, Е.С. Нефедьев // Международный форум по нанотехнологиям. – Москва. – 2008. – Сборник тезисов. – С.47.

10) Низамеев, И.Р. Металлоорганические микро- и нанокластеры в ходе каталитического цикла / И.Р. Низамеев, Т.В. Грязнова, Ю.Г. Будникова, М.К. Кадилов // VI всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров. – Казань. – 2009. – Сборник тезисов. – С.121.

11) Валитов, М.И. Катализатор для H_2/O_2 топливного элемента. / М.И. Валитов, Ю.С. Спиридонова, И.Р. Низамеев. // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». – Москва. – 2009. – Сборник тезисов. – С.64.

12) Низамеев, И.Р. Влияние природы лиганда на размерность и структуру металлоорганических кластеров, образованных в ходе каталитического цикла. / И.Р. Низамеев, Т.В. Грязнова, В.В. Хризанфорова, М.С. Пудовкин, Ю.Г. Будникова, М.К. Кадилов. // XVII Всероссийская научная конференция «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. – 2010 г. – Сборник тезисов. – С. 146.

13) Низамеев, И.Р. Самоорганизация цетилтриметил-аммоний бромида на границе раздела графит/жидкость / И.Р. Низамеев, И.В. Урывский, М.К. Кадилов, Л.Я. Захарова // XVIII Всероссийская научная конференция «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. – 2011. – Сборник тезисов. – С. 102.

14) Низамеев, И.Р. Мицеллярные структуры на гидрофобной поверхности и влияние на них температуры / И.Р. Низамеев, М.К. Кадилов, Л.Я. Захарова // I Всероссийский симпозиум по поверхностно-активным веществам «От коллоидных систем к нанохимии». – Казань. – 2011. – Сборник тезисов. – С. 97.

15) Nizameev, I.R. Self-organization of cetyltrimethylammonium bromide on graphite/liquid interface / I.R. Nizameev, M.K. Kadirov, L.Ya. Zakharova // International congress on organic chemistry. – Kazan. – 2011. – Book of abstracts. – P.300.



СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ККА – критическая концентрация агрегации

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования

МК – металлические кластеры

МЭБ – мембранно-электродный блок

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПЭМ – полимерно-электролитная мембрана

ТЭ – топливный элемент

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

СТАВ – цетилтриметиламмония бромид

*Отпечатано в ООО «Печатный двор».
г. Казань, ул. Журналистов, 2А, оф. 022
Тел: 295-30-36, 541-76-41, 541-76-51.
Лицензия ПД №7-0215 от 01.11.2001 г.
Выдана Поволжским межрегиональным
территориальным управлением МПТР РФ.
Подписано в печать 23.04.2012 г. Печ.л.1,5
Заказ № К-7144. Тираж 120 экз. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать - ризография.*