

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Лаврентьева Екатерина Константиновна

**Темплатирование в системах, содержащих глины, как метод  
управления свойствами полимер-композиционных сорбентов и  
платиновых электрокатализаторов**

Специальности:

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов Физического факультета и на кафедре электрохимии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова.

Научные руководители:

доктор химических наук

**Стародубцев Сергей Геннадьевич**

доктор химических наук, профессор

**Цирлина Галина Александровна**

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

**Василевская Валентина Владимировна**

доктор химических наук, профессор

**Гамбург Юлий Давидович**

Ведущая организация:

Институт синтетических полимерных

материалов им. Н. С. Ениколопова РАН

Защита состоится 23 декабря 2009 г. В 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д. 501.002.01 при Физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, ГСП-1, дом 1, строение 2, МГУ, Физический факультет, ауд. ЮФА.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан \_\_\_\_ ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т.В.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Развитие материаловедения, обусловленное разнообразными высокотехнологичными приложениями, требует новых управляемых способов формирования структур композиционных материалов, включающих наноразмерные фрагменты. Универсальным подходом к контролируемому наноструктурированию является темплатирование – формирование наноразмерных фрагментов определённого строения с использованием матриц. В настоящей работе этот подход реализован с использованием смектитовых глин – природных и синтетических низкоразмерных объектов, обладающих способностью связывать разнообразные ионы и молекулы, а также высокой химической и термической стабильностью. Зависимость сорбционных и ионообменных свойств глин от природы присутствующих в их составе обменных катионов и от кислотности (рН) среды даёт дополнительную возможность управления темплатирующими свойствами. Эти свойства, а также совместимость глин с подавляющим большинством реагентов для получения функциональных материалов, обеспечивают их универсальность как матриц. Для демонстрации широты спектра приёмов темплатирования, основанных на использовании глин, в работе выбраны две существенно различные группы материалов: гидрофильные полимерные гели и высокодисперсные платиновые электрокатализаторы.

**Цель работы.** На примерах композиционных полимерных сорбентов и дисперсных металлических катализаторов разработать принципы управляемого варьирования функциональных свойств материалов с использованием глин.

**Задачи.** Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- прогнозирование принципиальных схем темплатирования в суспензиях, содержащих глинистые частицы и их экспериментальная апробация для модельных систем (полимерного геля и электроосажденной платины);

- характеристика строения полученных полимер-композиционных сорбентов и электрокатализаторов Pt/глина и формулировка принципов контролируемого варьирования структуры получаемых материалов;
- выявление основных тенденций изменения сорбционных и каталитических свойств материалов в результате их наноструктурирования глинами и формулировка подходов к оптимизации функциональных свойств.

**Научная новизна и практическая значимость.** В работе впервые предложен и реализован метод трёхстадийного формирования полимер-композиционных сорбентов, сочетающих гидрофильность полимерной матрицы и гидрофобность внедрённой в неё органоглины, что определило эффективность абсорбции композитами органических веществ из водных растворов. Впервые показана возможность уменьшения степени срастания и размера частиц Pt в модельных электрокатализаторах путём электроосаждения из суспензий глин в растворе платинирования. Как следствие, темплатирование катализаторов позволяет увеличить их удельную поверхность и удельную электрокаталитическую активность.

**На защиту выносятся:**

- принципы темплатирования в системах, содержащих глины, основанные на комбинировании ионообменных и стерических факторов;
- физико-химические подходы к оптимизации получения темплатированных полимер-композиционных сорбентов и платиновых электрокатализаторов, а также результаты их экспериментальной апробации.

**Личный вклад автора.** Автором лично приготовлены все исследуемые материалы и выполнены представленные в работе сорбционные, электрохимические, реологические, спектрофотометрические и

микроскопические (СТМ) эксперименты. Автор участвовал в интерпретации данных рентгенографических и микроскопических (СЭМ) данных.

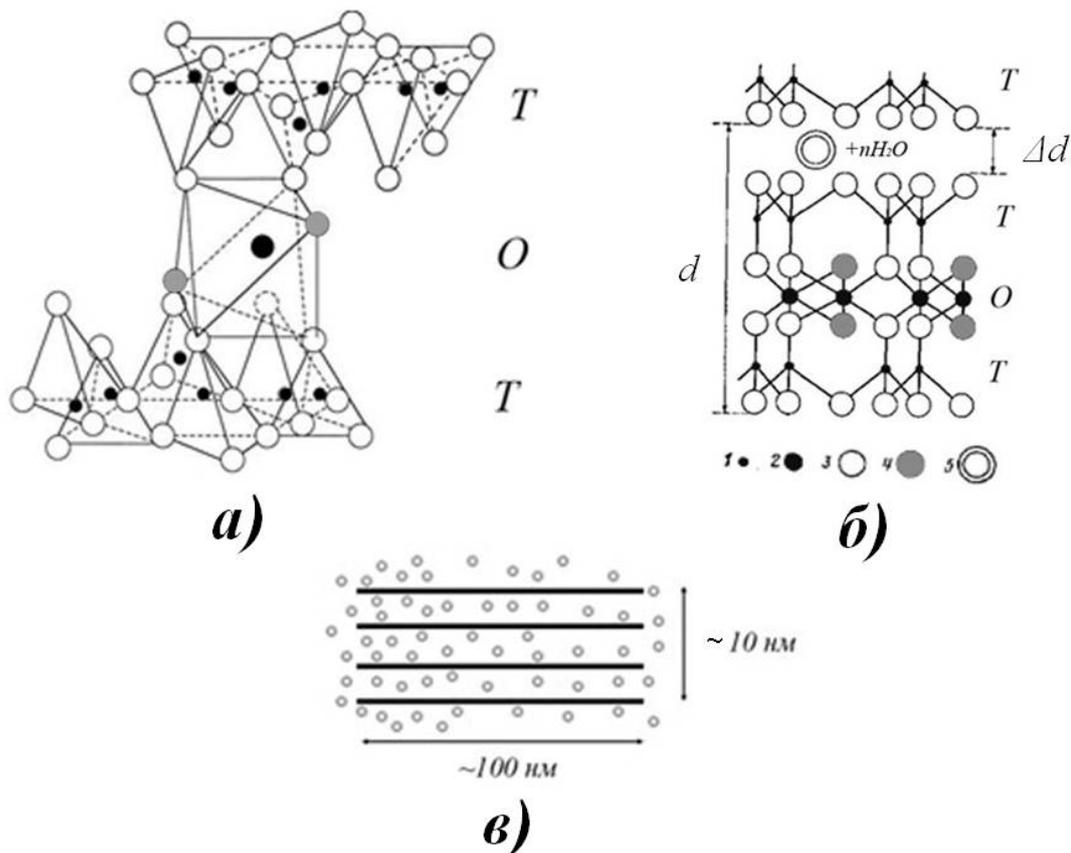
**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы (152 наименования). Работа изложена на 158 страницах, содержит 75 рисунков и 19 таблиц.

### **Содержание работы**

Во **Введении** сформулированы цель и задачи работы, обоснованы актуальность и значимость поставленных задач.

В **первой главе** (*Обзор литературы*) проведён систематический анализ свойств смектитовых глин, важных для темплатирования: слоистое строение, структурообразование в растворах, ионообменные равновесия и кинетика их установления, электрокинетическое и реологическое поведение. Акцент сделан на анализе свойств используемых в работе глин (*Рис. 1*): монтмориллонита (Монт), бентонита (Бент, смешаннослойный минерал, в котором содержание монтмориллонитовых слоёв превышает 70 %), лапонита (Лап, синтетический гекторит). Систематизирована литература, посвященная исследованиям структуры и свойств широко используемых глиносодержащих материалов: органомодифицированных, интеркалированных и фиксированных глин; композитов полимер-глина; электродов, модифицированных глинами.



**Рис. 1.** Структура монтмориллонита и гекторита (а, б). Обозначения: 1-Si; 2-Al (для монтмориллонита), Mg (для гекторита); 3-O; 4-OH; 5-межслоевые “обменные” катионы; T - тетраэдрические Si кислородные слои; O - октаэдрические Al или Mg кислородно-гидроксильные слои; TOT - трёхслойные элементарные пакеты смектитовых глин (алюмосиликатные слои). Характерные величины (рис. б):  $d$  — расстояние от T-слоя одного пакета до таким же образом расположенного T-слоя смежного пакета (межплоскостное расстояние);  $\Delta d$  — размер промежутка между пакетами. в) Строение частицы смектитовой глины в сухом состоянии. Обозначения: отрезки — алюмосиликатные слои; концентрические круги — обменные катионы.

Во второй главе (Методика эксперимента) описываются использованные в работе материалы, оборудование, а также схемы приготовления и методы характеристики исследуемых объектов. Для характеристики глин и их суспензий использовались рентгенофазовый анализ, термогравиметрия с масс-спектральным анализом, хроматография, рамановская спектроскопия и реологические измерения. Для структурной характеристики функциональных материалов привлекались рентгеновская дифракция, просвечивающая и сканирующая

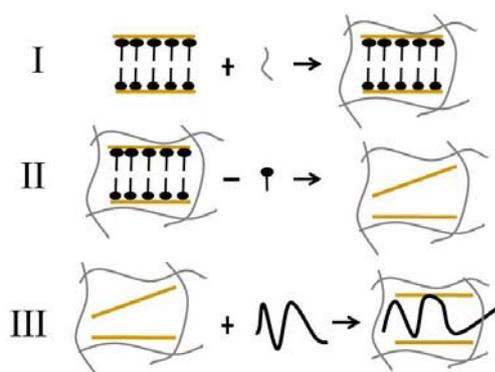
электронная микроскопия, а также сканирующая туннельная микроскопия. Содержание органической фазы в органоглинах и композитах полимер/органоглина, а также количество абсорбированных ими тестовых веществ контролировали методом спектроскопии поглощения в УФ-видимой области. Исследование кинетики осаждения Pt проводили методом хронамперометрии с кулонометрическим анализом. Для определения истинной поверхности осадков использовался метод вольтамперометрии с кулонометрическим контролем (по десорбции H и CO). Исследования каталитической активности полученных катализаторов проводились путём измерения стационарных поляризационных кривых. Все электрохимические эксперименты выполнены в трёхэлектродных ячейках с разделёнными пространствами.

**Третья глава** (*Исследование структуры и состава используемых глин*) посвящена детальной характеристике использованных в диссертационной работе глин. Показано, что Монт и Лап являются однофазными минералами, а в Бент присутствуют как неорганические (опал, кварц, кальцит), так и органические примеси, анализу которых уделено специальное внимание. Установлено, что заряд поверхности, ионообменная ёмкость и количество примесей в исследуемых глинах изменяются в ряду: Лап < Монт < Бент.

В **четвёртой главе** (*Темплатирование в объёме композитов. Полимер-композиционные сорбенты*) предложен принципиально новый способ создания эффективного полимер-композиционного сорбента органических соединений из водных растворов. Композит представляет собой полимерную матрицу с внедрённой органоглиной (глиной, в которой неорганические катионы заменены на органические). Приведены результаты тестирования абсорбционных свойств полученных сорбентов по отношению к 4-нитрофенолу и органическому анионному красителю (Бриллиантовому Синему). Глава состоит из двух частей. В первой части изложены результаты, относящиеся к структуре и абсорбционным свойствам органоглин, а во второй – к полимерным композитам на их основе.

В данной работе приготовление полимер-композиционных сорбентов было основано на структурировании расположения органоглины в объёме композитов, что позволяет обеспечить доступность её поверхности. Органомодифицирование глины необходимо для гидрофобизации её поверхности, приводящей к значительному увеличению сорбционной способности глины в отношении неполярных органических веществ.

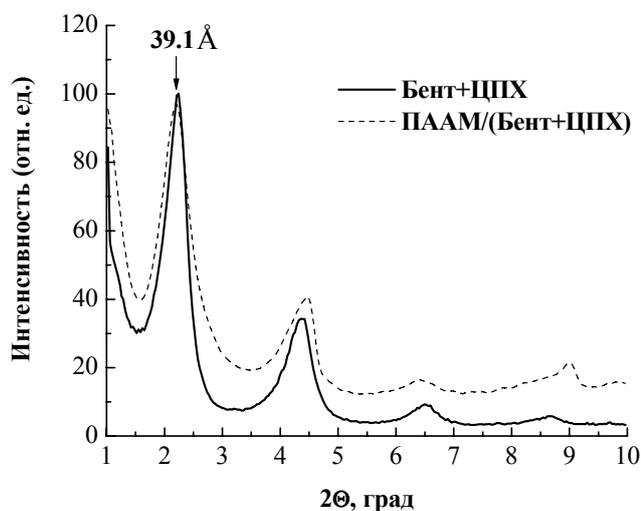
Для реализации предложенного подхода готовили органоглину Бент+ЦПХ (Бент, модифицированный цетилпиридиний хлоридом (ЦПХ)), смешивали её с раствором мономера (акриламид (ААМ)) и синтезировали композитный гель ПААМ/(Бент+ЦПХ) методом радикальной полимеризации (Рис. 2, I). На второй стадии ЦПХ удаляли из геля путем выдерживания композита в растворе 1М NaCl в смеси вода-этанол (1:1) (Рис. 2, II). На третьей стадии композит (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>\* помещали в раствор поликатиона П4ВП\_10% (поли(4-винилпиридин), 10% звеньев которого алкилировано диметилсульфатом, M=60000 г/моль). В результате поглощения поликатиона предполагалось получить композит (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% (Рис. 2, III).



**Рис. 2. Схема приготовления полимер-композиционного сорбента (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10%. Отрезками показаны частицы глины (Бент); чёрными заштрихованными кружками с палочками – молекулы поверхностно-активного вещества (ЦПХ); короткими тонкими волнистыми линиями – молекулы мономера (ААМ), длинными - полимерная матрица (ПААМ); толстыми волнистыми линиями (III) – молекулы поликатиона (П4ВП\_10%).**

\*Здесь и далее по тексту композит ПААМ/(Бент+ЦПХ), подвергшийся экстракции, будет обозначаться (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>. Индекс “т” отражает эффект “темплатирования” внедрённой в полимерной гели суспензии глины молекулами ЦПХ и цепями полимерной матрицы.

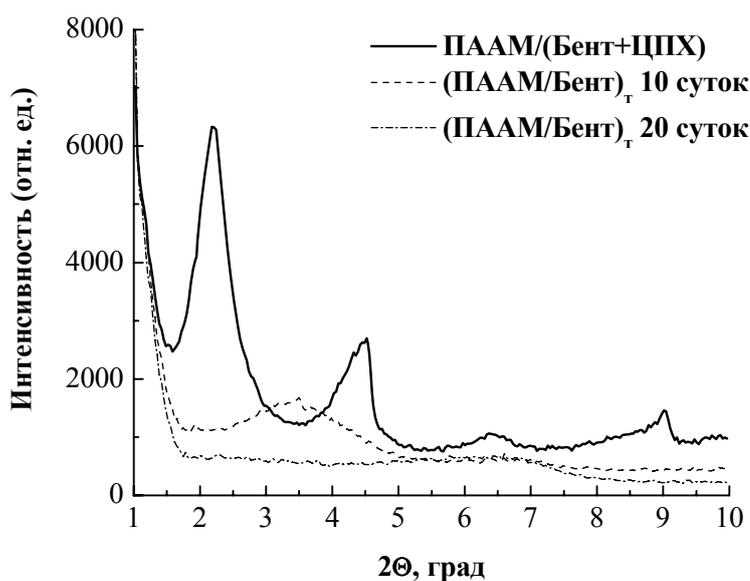
Предложенный способ приготовления полимер-композиционных сорбентов предполагает образование плотной среды из молекул ЦПХ в агрегатах Бент+ЦПХ, что исключает полимеризацию внутри этих агрегатов. В пользу последнего утверждения свидетельствует неизменность положения максимумов интенсивности на кривых рентгеновского рассеяния, характеризующих межплоскостные расстояния в комплексах Бент+ЦПХ до и после их внедрения в полимерную матрицу (Рис. 3). В полученных после экстракции ЦПХ композитах (ПААМ/Бент)<sub>г</sub> оказывается возможным формирование агрегатов глинистых пластин, не покрытых молекулами ЦПХ и не заблокированных цепями полимерной матрицы. Подвижность глинистых частиц, иммобилизованных в гель, ограничена, поэтому в результате модификации их поверхности поликатионами могут сформироваться агрегаты Бент+П4ВП\_10%, обладающие другими структурными особенностями, чем аналогичные агрегаты, сформированные в суспензиях.



*Рис. 3. Кривые рассеяния для органоглины Бент+ЦПХ до и после внедрения в полимерную матрицу (ПААМ), нормированные на максимальные значения. Стрелкой на графике указано определённое по уравнению Вульфа-Брэгга межплоскостное расстояние  $d$ , характерное для ламеллярных агрегатов Бент+ЦПХ.*

Полноту экстракции ЦПХ из композитов ПААМ/(Бент+ЦПХ) в спирто-водно-солевой раствор контролировали спектрофотометрически. Было

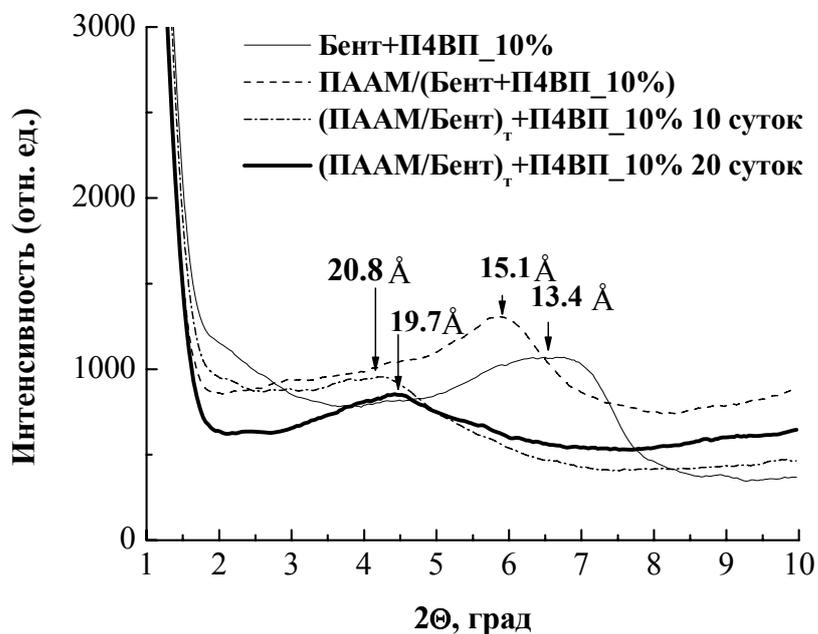
установлено, что в течение первых 10 суток экстракции из композита выходит  $56\pm 3\%$  ЦПХ, а в течение 20 суток - практически весь ЦПХ ( $99\pm 5\%$ ). Дополнительное подтверждение полноты экстракции ЦПХ было получено при исследовании композита ПААМ/(Бент+ЦПХ) до и после экстракции ЦПХ методом рентгеновского рассеяния: на кривых рассеяния, полученных для этих композитов после 20<sup>ти</sup> суточной экстракции, исчезают максимумы интенсивности, характерные для структур Бент+ЦПХ (Рис. 4).



**Рис. 4. Кривые рассеяния для композита ПААМ/(Бент+ЦПХ) до и после ((ПААМ/Бент)<sub>т</sub>) 10 и 20 суток экстракции.**

Поглощение поликатиона композитом (ПААМ/Бент)<sub>т</sub> контролировали спектрофотометрически. Было показано, что в течение первых 10 суток композит (ПААМ/Бент)<sub>т</sub> поглощает  $\sim 200\pm 10$  мг ( $1.7\pm 0.1$  ммоль) П4ВП\_10%/г Бент, а при дальнейшем увеличении времени набухания до 20 суток содержание поликатиона в композите увеличивается до  $\sim 300\pm 15$  мг ( $2.6\pm 0.1$  ммоль) П4ВП\_10%/г Бент. Из данных рентгеновского рассеяния (Рис. 5) следует предположить, что поликатион внедряется между алюмосиликатными слоями глины в композите (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>, с образованием агрегатов Бент+П4ВП\_10%. Характерные межплоскостные расстояния в агрегатах оказываются приблизительно на  $5\text{\AA}$  большими, чем в исследованных для сравнения органоглине и композите

ПААМ/(Бент+П4ВП\_10%). Увеличение времени набухания композита  $(\text{ПААМ/Бент})_T$  в растворе поликатиона приводит к увеличению размеров областей, характеризующихся ближним порядком (сужению пиков).

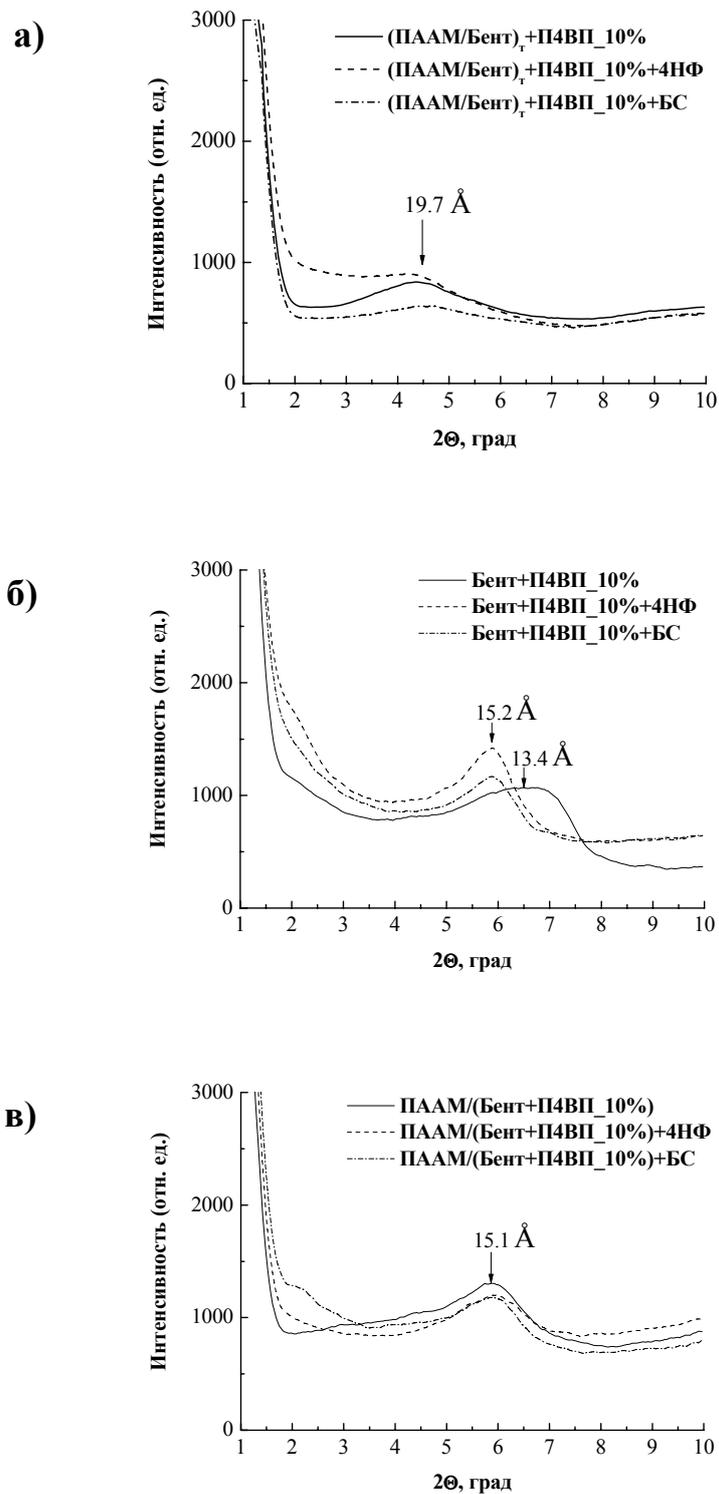


*Рис. 5. Кривые рассеяния, полученные для композита  $(\text{ПААМ/Бент})_T$  в результате модификации его поликатионом в течение 10 суток (кривая “пунктир-точка”) и в течение 20 суток (сплошная толстая кривая). Для сравнения приведены кривые рассеяния для комплексов Бент+П4ВП\_10% (сплошная тонкая кривая) и композита ПААМ/(Бент+П4ВП\_10%) (кривая “пунктир”), приготовленного методом радикальной полимеризации из суспензии органоглины Бент+П4ВП\_10%. Стрелками на кривых указаны определённые по уравнению Вульфа-Брэгга межплоскостные расстояния  $d$ , характерные для агрегатов глина+П4ВП\_10%.*

Абсорбционные свойства композитов  $(\text{ПААМ/Бент})_T + \text{П4ВП}_10\%$  тестировались по отношению к анионному красителю (Бриллиантовому Синему, БС) и 4-нитрофенолу (4НФ). Метод рентгеновского рассеяния показал, что абсорбция БС приводит к снижению максимума интенсивности и уширению пика на соответствующей кривой рассеяния (см. Рис. 6а). Эффект может быть вызван тем, что молекулы красителя, внедряясь в межслоевое пространство глины, закономерно изменяют межплоскостные расстояния и/или вызывают некоторое

разупорядочение пластин глины в агрегатах Бент+П4ВП\_10%. В то же время, прямых доказательств проникновения молекул 4НФ в межслоевое пространство глины из полученных кривых рассеяния не следует (*Рис. 6а*). Заметное увеличение интенсивности рассеяния для комплексов (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% в интервале  $2\theta$  от 2 до 4 град в результате абсорбции 4НФ, по-видимому, связано с появлением в образце новых рассеивающих неоднородностей (например, комплексов поликатион+4НФ). Кроме того, при абсорбции БС и 4НФ композитами (ПААМ/Бент)<sub>т</sub> не происходит увеличения межплоскостного расстояния, характеризующего процесс абсорбции этих веществ органоглиной Бент+П4ВП\_10% (см. *Рис. 6б*). Возможно, в первом случае молекулы абсорбируемого вещества могут свободно проникать в межслоевое пространство глины, не расширяя его: межплоскостные расстояния в агрегатах Бент+П4ВП\_10%, сформированных в композитах (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10%, значительно больше (19.7 Å), чем в соответствующей органоглине (14.1 Å). Незначительные изменения формы и положения максимумов интенсивности для композита ПААМ/(Бент+П4ВП\_10%) (*Рис. 6в*) до и после абсорбции БС и 4НФ позволяют заключить, что абсорбция тестовых веществ в этом случае происходит в основном на внешних поверхностях комплексов Бент+П4ВП\_10%.

Из представленного в *Табл. 1* обобщения следует, что композит (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% абсорбирует большее или близкое количество тестовых веществ, чем композиты ПААМ/Бент, ПААМ/(Бент+ЦПХ) и ПААМ/(Бент+П4ВП\_10%), приготовленные путём смешения суспензии глины или органоглины с раствором мономера перед полимеризацией. Однако существенным достоинством композита (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% по сравнению с перечисленными выше является способность абсорбировать молекулы БС в межслоевое пространство комплексов Бент+П4ВП\_10%, что обусловлено большими характерными межплоскостными расстояниями (*Рис. 6*).



*Рис. 6. Кривые рассеяния для композитов  $(\text{ПААМ/Бент})_{\tau} + \text{П4ВП}_{10\%}$  (а) и  $\text{ПААМ}/(\text{Бент} + \text{П4ВП}_{10\%})$  (в) и органоглины  $\text{Бент} + \text{П4ВП}_{10\%}$  (б) до и после абсорбции анионного красителя (БС) и 4-нитрофенола (4НФ). Стрелками на кривых указаны определённые по уравнению Вульфа-Брэгга межплоскостные расстояния  $d$ , характерные для агрегатов глина+П4ВП<sub>10%</sub>.*

*Таблица 1. Обобщённые сведения о процессах абсорбции тестовых веществ композитами и органоглинами . Объём растворов тестовых веществ – 3 мл, pH ~ 6; масса бентонита в комплексах – 0.01 г; ОФ – содержание органической фазы в комплексах глина – модифицирующее органическое вещество;  $t_a$  – длительность абсорбции;  $C$  и  $Q$  – концентрация в исходном растворе и количество абсорбированного исследуемыми объектами тестового вещества.*

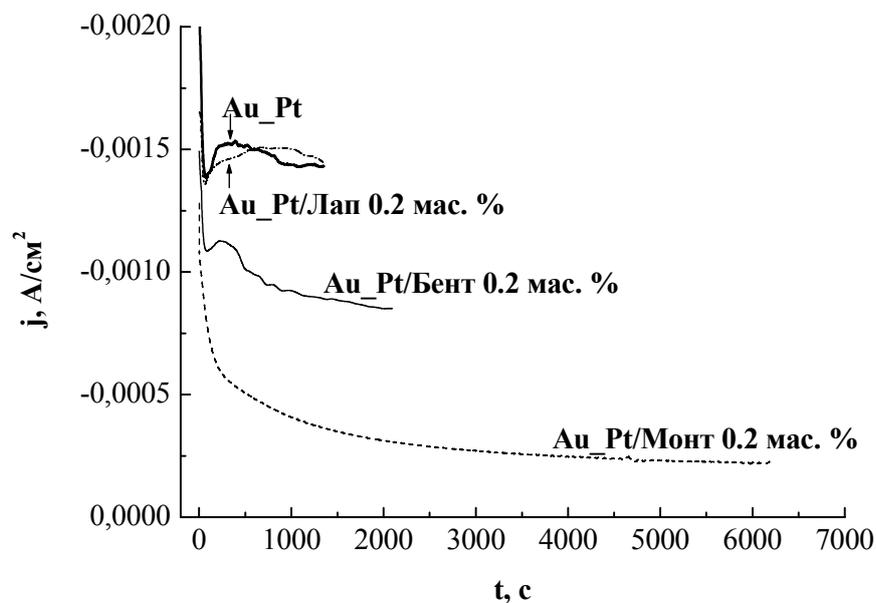
Объект	ОФ, мг/г Бент	$t_a$ , сутки	БС		4НФ	
			$C_{БС}$ , мг/л	$Q_{БС}$ , мг/г Бент	$C_{4НФ}$ , мг/л	$Q_{4НФ}$ , мг/г Бент
(ПААМ/Бент) <sub>т</sub> +П4ВП_10%	305	1	903	35±2	768	9.0±0.5
(ПААМ/Бент) <sub>т</sub> +П4ВП_10%	305	7	903	100±5	768	48±2
ПААМ/(Бент+П4ВП_10%)	262	7	903	79±4	768	22±1
ПААМ/Бент	-	7	903	5.0±0.3	768	2.0±0.1
ПААМ/(Бент+ЦПХ)	290	7	903	79±4	768	43±2
ПААМ	-	7	903	2.0±0.1	768	3.0±0.2
Бент+П4ВП_10%	262	1	903	148±8	-	-
Бент+П4ВП_10%	262	7	903	150±8	-	-

Основным недостатком композита (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% по сравнению с органоглиной Бент+П4ВП\_10% является существенно меньшая скорость абсорбции: количество абсорбированного в течение 7 суток БС в последнем случае больше. Однако различие может быть уменьшено путём варьирования содержания П4ВП\_10% в композите. Кроме того, следует иметь в виду, что в течение 7 суток количество абсорбированного композитом вещества может не достигать равновесного значения. Несомненным достоинством полимер-композиционного сорбента (ПААМ/Бент)<sub>т</sub>+П4ВП\_10% по сравнению с органоглиной является удобство его использования, что может оказаться решающим фактором в некоторых областях применения таких сорбентов.

**Пятая глава** (*Темплатирование на межфазной границе. Платиновые электрокатализаторы*) посвящена исследованию строения и свойств осадков платины субмикронных толщин, полученных при электрокристаллизации платины из суспензий глинистых минералов в солянокислых растворах  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  в потенциостатическом режиме. В ходе осаждения регистрировали зависимости скорости процесса ( $j$ , плотность тока в расчёте на геометрическую поверхность подложки) от времени. Основное внимание уделено влиянию присутствия глинистых частиц в растворах осаждения на кинетику процесса электрокристаллизации Pt, удельную поверхность и структурные особенности осадков (размеры кристаллитов и степень их срастания). В качестве подложек использовали Au-фольгу и пористую графитовую бумагу. Электроосаждение проводили при двух потенциалах, соответствующих положительному ( $E_d=250$  мВ относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ)) и отрицательному ( $E_d=100$  мВ (ОВЭ)) свободным зарядам платины. Электрокаталитическую активность полученных модельных катализаторов тестировали в реакции окисления метанола.

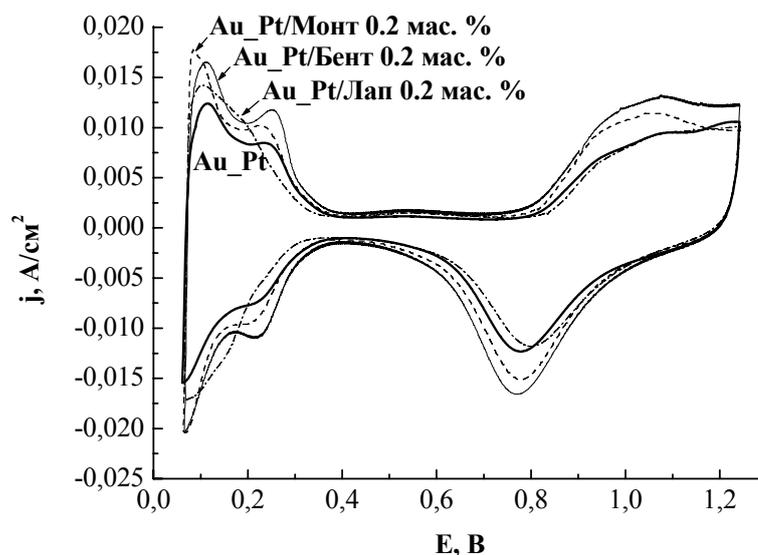
Выбор электролитических осадков в качестве объекта модифицирования глинистыми частицами связан с задачей получения высокоактивных стабильных катализаторов для устройств электрохимической энергетики. Разнообразные коллоидные частицы, добавленные в раствор осаждения, широко применяются для модификации свойств электролитических осадков, однако глины до сих пор практически не использовались в качестве таких коллоидных добавок.

Добавление глины в раствор осаждения приводит к снижению скорости электрокристаллизации (*Рис. 7*) независимо от величины потенциала и вида используемой подложки (исключением является осаждение платины из суспензии лапонита). Этот эффект, вероятно, связан с частичной блокировкой глинистыми частицами центров первичной нуклеации и дальнейшего роста кристаллитов Pt.



*Рис. 7. Зависимости плотностей тока, нормированных на видимую поверхность подложки, от времени осаждения для Pt осадков на Au фольге. Осаждение проведено из суспензий монтмориллонита (Au\_Pt/Монт), бентонита (Au\_Pt/Бент) и лапонита (Au\_Pt/Лап), содержащих 0.2 мас. % глины. Толстая кривая – осаждение контрольного образца Au\_Pt. Потенциал осаждения  $E_d = 0.250$  В. Осадки получены в режиме ограничения времени осаждения по пропущенному заряду ( $Q_d = 2$  Кл).*

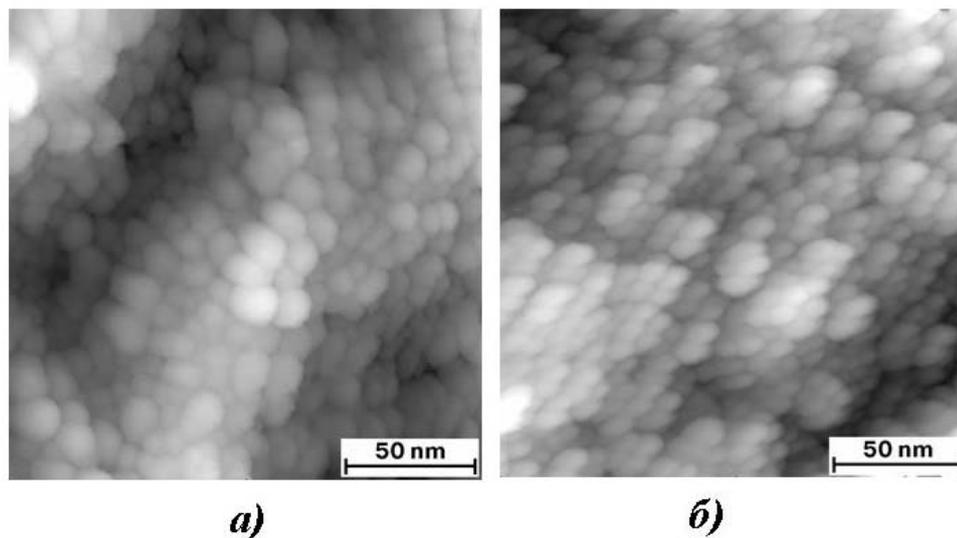
Истинную поверхность Pt определяли вольтамперометрически по десорбции монослоя водорода (Рис. 8). Обнаружено, что присутствие глины в растворе осаждения оказывает темплатирующее действие на получаемые осадки, выраженное в увеличении удельной поверхности Pt (Табл. 2). Аналогичный эффект наблюдается также и при  $E_d = 100$  мВ, а также для осадков на графитовой бумаге, моделирующих реальные нанесённые катализаторы (в последнем случае эффект выражен существенно слабее).



*Рис. 8. Потенциодинамические кривые образцов Au\_Pt/Монт 0.2 мас. %, Au\_Pt/Бент 0.2 мас. %, Au\_Pt/Лап 0.2 мас. % и контрольного образца (Au\_Pt), осаждённых при потенциале  $E_d=250$  мВ. Величины токов нормированы на геометрические поверхности осадков. Скорость развертки 100 мВ/с.*

По данным СЭМ, в осадках Au\_Pt/глина ( $E_d=250$  мВ), в отличие от осадков Au\_Pt, полученных при таком же потенциале, присутствуют трещины - адгезия оказывается слабее. Возможная причина этого эффекта – уменьшение срастания Pt частиц в результате соосаждения глины, которое было подтверждено локальным энергодисперсионным рентгеновским микроанализом поверхностных слоёв осадков. Для образцов Au\_Pt/глина, осаждённых при  $E_d=100$  мВ, добавление глины в раствор осаждения приводит к образованию образцов с более равномерной структурой, чем у образцов Au\_Pt.

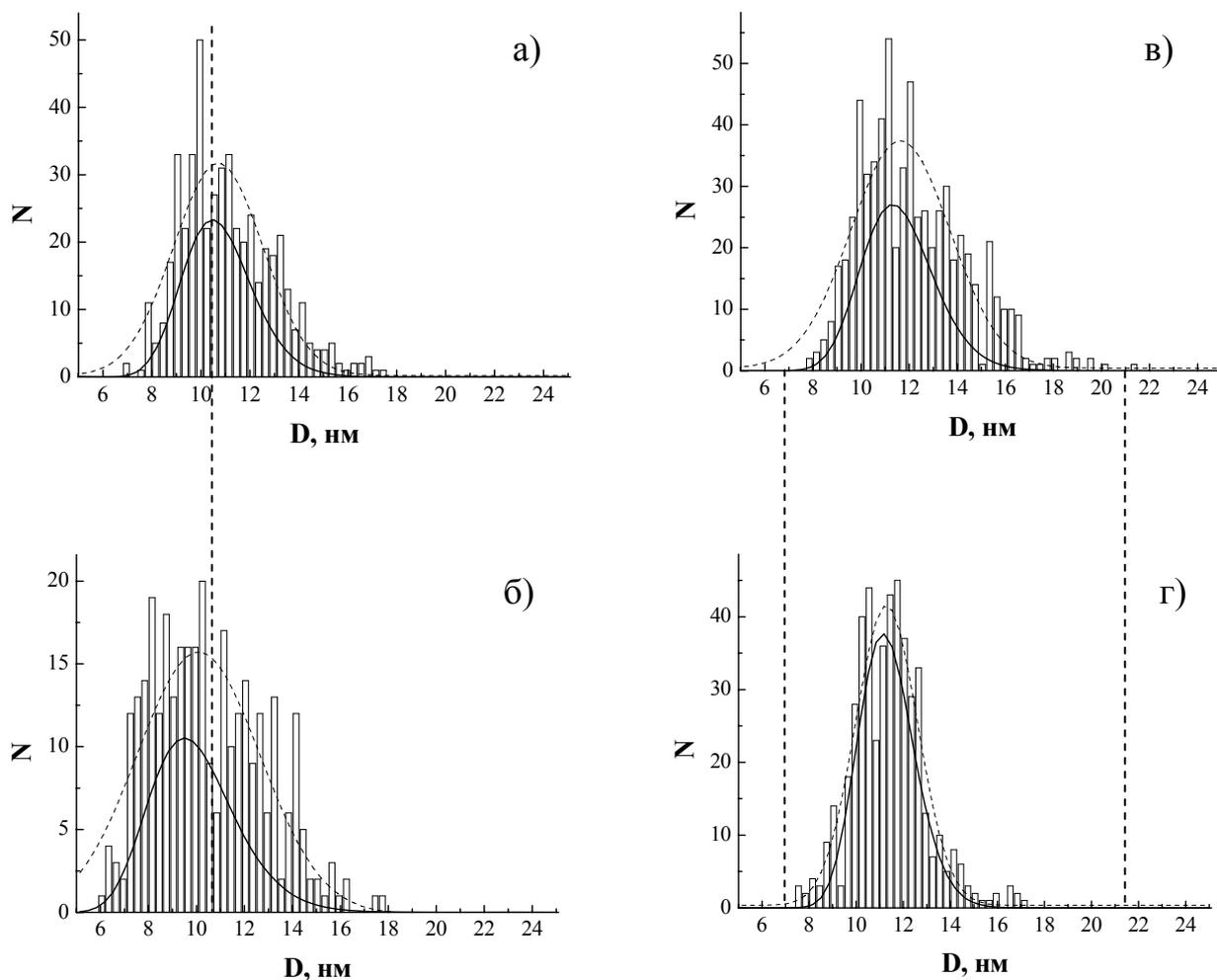
По данным СТМ, электролитические осадки Au\_Pt и Au\_Pt/глина представляют собой сростки глобулярных частиц (Рис. 9).



**Рис. 9. Репрезентативные СТМ-изображения осадков Au\_Pt (а) и Au\_Pt/Бент (б). Потенциал осаждения -  $E_d=250$  мВ.**

Добавление глины в раствор осаждения приводит к существенному изменению морфологии осадков: распределения частиц по размерам ( $E_d=250$  мВ) сужаются или их максимумы сдвигаются в сторону меньших размеров ( $E_d=100$  мВ) (Рис. 10). Используя рассчитанные из распределений средние размеры частиц ( $D_{СТМ}$ ), степень срастания частиц Pt в осадках оценивали как  $\Theta = 1 - S_{уд}/S_{СТМ}$ , где  $S_{уд}$  – поверхность, определенная по десорбции водорода, а  $S_{СТМ}$  рассчитана из  $D_{СТМ}$  в предположении о сферичности частиц. Эти оценки подтвердили, что добавление в раствор осаждения Бент и Монт приводит к уменьшению степени срастания Pt в осадках (Табл. 2). При добавлении Лап аналогичного эффекта не наблюдалось.

Микроскопическое исследование осадков на графитовой бумаге было осложнено недостаточной воспроизводимостью углеродной поверхности. Для этих осадков удавалось использовать ПЭМ, отделяя группы частиц вместе с фрагментами графитовой бумаги (получаемая при этом информация относится к другим, чем при СТМ-исследовании, участкам поверхности). Уменьшение степени срастания в результате добавления глины в раствор осаждения надёжно подтверждено и для таких осадков, полученных при разных потенциалах.



**Рис. 10.** Среднечисленные распределения частиц по размерам (по данным СТМ) для образцов Au\_Pt (а, в) и Au\_Pt/Бент 0.2 мас. % (б, г), осажждённых при потенциалах  $E_d=100$  мВ (а, б) и  $E_d=250$  мВ (в, г). Сплошные кривые получены в результате аппроксимации распределений логнормальной функцией, пунктирные кривые – гауссовой функцией.

Рентгеновская дифракция также подтвердила влияние соосаждённых глин на строение платиновых осадков: размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в осадках, содержащих Бент, оказались меньше, чем в осадках Pt без глины (Табл. 2). Эффект наблюдался для осадков как на Au (при обоих использованных потенциалах), так и на графитовой бумаге. Для Лап этого эффекта выявлено не было.

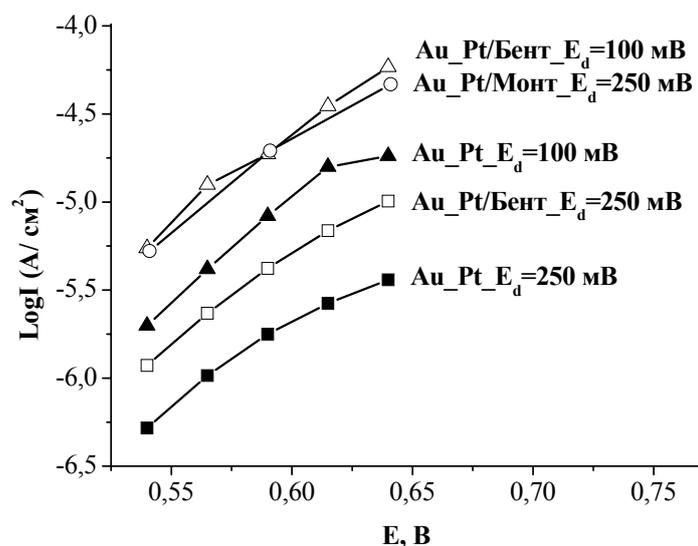
*Таблица 2. Сведения об образцах, осаждённых на Au подложку в режиме ограничения осаждения по заряду (2Кл).  $E_d$  – потенциал осаждения;  $S_{ист}$  – истинная поверхность образцов;  $S_{уд}$  – удельная поверхность Pt в осадках, определенная по десорбции водорода;  $S_{СТМ}$  – удельная поверхность Pt в осадках, определённая по данным СТМ в предположении о сферичности частиц;  $\theta$  – степень срастания ( $\theta = 1 - S_{уд}/S_{СТМ}$ ); ОКР – области когерентного рассеяния, (размеры рассчитаны из рентгенограмм образцов).*

Маркировка	$E_d$ , мВ	$S_{ист}^*$ , см <sup>2</sup>	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /Г	$S_{СТМ}$ , м <sup>2</sup> /Г	$\theta$	Размер ОКР (111), нм
Au_Pt	250	84-90	11-13	20-24	0.35-0.54	13.1±0.9
	100	92-118	12-15	23-24	0.35-0.58	16.8±1.2
Au_Pt/Монт 0.2 мас. %	250	120-124	17-19	24	0.2-0.3	-
Au_Pt/Бент 0.2 мас. %	250	143-159	20-23	24	0.04-0.16	9.2±0.6
	100	140-174	14-17	24	0.29-0.42	13.4±0.9
Au_Pt/Лап 0.2 мас. %	250	98	12	22	0.45	13.4±0.9

\* В контрольных экспериментах эффект увеличения истинной поверхности осадков был также подтверждён по адсорбции CO.

Основные тенденции (более сильное влияние Бент и Монт, чем Лап; зависимость от потенциала осаждения и природы подложки) позволяют указать решающие факторы, ответственные за темплатирование при электроосаждении: адсорбцию глин на поверхности и слоевой заряд, определяющий электрофоретические свойства.

Активность полученных в присутствии Бент и Монт катализаторов в отношении электроокисления метанола оказалась выше (в расчёте на истинную поверхность), чем для аналогичных не темплатированных образцов (Рис. 11).



**Рис. 11. Стационарные поляризационные кривые электроокисления метанола, измеренные в растворе  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1 \text{ M CH}_3\text{OH}$  для Au-катализаторов, осаждённых при  $E_d=250 \text{ мВ}$  и  $E_d=100 \text{ мВ}$ . Образцы Pt/глина получены из  $0.2 \text{ мас. \%}$  суспензий.**

Увеличение удельной электрокаталитической активности Pt, осаждённой в присутствии глины, было найдено и для осадков на графитовой бумаге.

Рост удельной активности может быть объяснён тем, что окисление метанола на катализаторах Pt/глина в исследуемом интервале потенциалов происходит по механизму взаимодействия органического адсорбата с OH-группами, присутствующими как на Pt, так и на поверхности глины. Этот каталитический эффект можно рассматривать как разновидность бифункционального катализа.

Стабильность катализаторов тестировали в режиме циклирования потенциала. Не обнаружено различий в динамике старения (уменьшения истинной поверхности Pt) для образцов Pt и Pt/глина, независимо от природы подложки. Таким образом, темплатирование глинами позволяет улучшить функциональные свойства катализаторов без потери стабильности.

## Основные выводы

1. Разработаны принципы темплатирования полимерных гелей и электролитических осадков Pt суспендированными глинами:
  - трёхстадийный катионный обмен ( $\text{Na} \rightarrow \text{ПАВ}$ ;  $\text{ПАВ} \rightarrow \text{Na}$ ;  $\text{Na} \rightarrow \text{поликатион}$ );
  - адсорбция и электрофоретический отвод глинистых частиц в процессе платинирования.
2. На основании детальной характеристики строения и сравнительного исследования полученных материалов с нетемплатированными аналогами обнаружены следующие закономерности изменения структуры в результате темплатирования:
  - увеличение межплоскостного расстояния в органокомплексах Бент+П4ВП\_10% в композитах  $(\text{ПААМ/Бент})_T + \text{П4ВП}_10\%$  по сравнению с аналогичными комплексами, приготовленными классическим путём (смешением двух компонент);
  - уменьшение степени срастания и размера частиц Pt в осадках Pt/глина по сравнению с осадками Pt.
3. Выявлены основные тенденции изменения функциональных свойств материалов в результате их наноструктурирования глинами:
  - увеличение сорбционной способности композитов  $(\text{ПААМ/Бент})_T + \text{П4ВП}_10\%$  по сравнению с нетемплатированными композитами такого же состава;
  - увеличение удельной поверхности и удельной электрокаталитической активности катализаторов Pt/глина.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации.

1. Starodoubtsev S. G., Lavrentyeva E. K., Khokhlov A. R., Allegra G., Famulari A., Meille S. V. "Mechanism of Smectic Arrangement of Montmorillonite and Bentonite Clay Platelets Incorporated in Gels of Poly(acrylamide) Induced by Interaction with Cationic Surfactants", *Langmuir*, 2006, vol. 22, p. 369.
2. Лаврентьева Е. К., Стародубцев С. Г., Хохлов А. Р., Волков В. В., Дембо К. А. "Влияние природы полимера на структуру и свойства гелевых композитов с включёнными частицами бентонита", *Коллоидный журнал*, 2008, 7, с. 5.
3. Starodubtsev S. G., Lavrentyeva E. K., Shtykova E. V., Dembo K. A. and Volkov V. V. "Montmorillonite-polycation multilayers incorporated in polyacrylamide", *Applied Clay Science*, 2009, vol. 46, 1, p. 88.
4. Lavrentyeva E. K. "Structure and properties of gel composites with embedded particles of montmorillonite and bentonite", Student conference "Lomonosov-2005", April 11-16, 2005, MSU, Moscow, Russia.
5. Starodubtsev S. G., Lavrentyeva E. K., Khokhlov A. R., Allegra G., Famulari A., Meille S. V. "Complexes of Clay-Gel Nanocomposites with Cationic Surfactants and Linear Polycations", "European Polymer Congress 2005", June 27-July 1, 2005, MSU, Moscow, Russia.
6. Lavrentyeva E. K. "Gel composites with embedded particles of montmorillonite and bentonite", "Small Polymer Congress", November 29-December 1, 2005, INEOS AS, Moscow, Russia.
7. Tsirlina G. A., Napolskii K. S., Vassiliev S. Yu., Lavrentyeva E. K. "Templated electrocatalysts: approaching "well-defined" complex materials", "International

- Conference on Electrified Interfaces (11th in a series on non-traditional methods)”, ICEI 2007, June 24-29, 2007, Sahoro, Hokkaido, Japan.
8. Lavrentyeva E. K., Vassiliev S. Yu., Levin E. E. “Bentonite clay as a quasi-template for platinum deposition”, Student conference “Actual problems of modern inorganic chemistry and material science”, November 23-25, 2007, Zvenigirod, Russia.
  9. Лаврентьева Е. К., Левин Э. Е. “Квазитемплатирование электроосаждённой платины монтмориллонитовыми глинами”, “Фундаментальные проблемы ионики твёрдого тела, 9<sup>ое</sup> совещание”, 24-27 июня, 2008, Черноголовка, Россия.

Автор выражает благодарность Блэссингу С., к.х.н. Васильеву С. Ю., к.х.н. Волкову В. В., д.ф.-м.н. Галлямову М. О., Дембо К. А., д.ф.-м.н. Ерухимовичу И. Я., Левину Э. Е., к.б.н. Поляковой О. В., д.х.н. Сергееву В. Г., к.х.н. Цирлину А. А., к.ф.-м.н. Штыковой Е. В. за помощь в проведении ряда измерений, а также в интерпретации данных инструментальных методов.