

# ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ Pt(0) НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОНИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ<sup>1</sup>

© 2024 г. М. В. Канева<sup>a</sup>, Л. Б. Гулина<sup>a</sup>, В. П. Толстой<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Санкт-Петербург, Россия

\*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Поступила в редакцию 26.10.2022 г.

После доработки 10.11.2022 г.

Принята к публикации 28.09.2023 г.

В статье изучены особенности формирования на поверхности никеля наночастиц Pt(0) в составе композитов с наночастицами Co(OH)<sub>2</sub>. Их синтез выполняли методом ионного наслаивания (ИН), и реагентами для него служили растворы Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, CoCl<sub>2</sub> и NaBH<sub>4</sub>. При использовании растворов Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и NaBH<sub>4</sub> на поверхности никеля получали наночастицы Pt(0), а растворов CoCl<sub>2</sub> и NaBH<sub>4</sub> – наночастицы Co(OH)<sub>2</sub>. Структурно-химические исследования синтезированных образцов были выполнены методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), электронографии, рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-Фурье-спектроскопии диффузного отражения (ДО) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Основное внимание в работе уделено особенностям формирования наночастиц Pt(0) на поверхности никеля на которую предварительно был нанесен слой Co(OH)<sub>2</sub>. Изучение электрокаталитических свойств таких образцов в реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной области показало, что наилучшими свойствами обладают наночастицы, синтезированные после 20–40 циклов ИН, причем те из них, которые были получены на подложках никеля с предварительно нанесенными на них слоями Co(OH)<sub>2</sub>. В свою очередь было установлено, что среди данных образцов наилучшие свойства проявляют те, которые содержат слои Co(OH)<sub>2</sub>, синтезированные в результате 5 циклов ИН. Один из лучших образцов этой серии был получен в результате 40 циклов ИН и характеризуется значением перенапряжения при токе 10 мА/см<sup>2</sup> на уровне 29 мВ, значением наклона Тафеля 29.5 мВ/дек и высокой стабильностью данных значений при многократном циклировании потенциала. Отмечается, что у данного образца наночастицы Pt(0) имеют размеры 4–8 нм и располагаются на поверхности наночастиц Co(OH)<sub>2</sub> на расстоянии примерно 5–10 нм друг от друга. Данные особенности способствуют образованию множества точек контакта наночастиц Pt(0) с поверхностью наночастиц Co(OH)<sub>2</sub>, и это определяет высокую электрокаталитическую активность и стабильность свойств таких структур.

**Ключевые слова:** наночастица Pt(0), наночастица Co(OH)<sub>2</sub>, композит, ионное наслаивание, реакция выделения водорода

**DOI:** 10.31857/S0424857024030059, **EDN:** RBTADO

<sup>1</sup> Публикуется по материалам IX Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2022.

# STUDY OF THE FORMATION FEATURES OF Pt(0) NANOPARTICLES AT THE INTERFACE OF NICKEL-AQUEOUS SOLUTION OF REAGENTS UNDER SILD CONDITIONS AND THEIR ELECTROCATALYTIC PROPERTIES IN HYDROGEN EVOLUTION REACTION DURING WATER ELECTROLYSIS IN AN ALKALINE MEDIUM

© 2024 M. V. Kaneva<sup>a</sup>, L. B. Gulina<sup>a</sup>, V. P. Tolstoy<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University,  
26 University Pr., St. Peterhof, Saint Petersburg, 198504, Russia*

*\*e-mail: v.tolstoy@spbu.ru*

Received on October 26, 2022

Revised on November 10, 2022

Accepted on September 28, 2023

The article explores the features of Pt(0) nanoparticle formation at the interface of nickel-aqueous solution of reagents and a similar interface containing nanoflakes of Co(OH)<sub>2</sub>. The synthesis was carried out under Successive Ionic Layers Deposition (SILD) conditions, and solutions of Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, CoCl<sub>2</sub>, and NaBH<sub>4</sub> were used as the reagents. Pt(0) nanolayers were produced on the nickel surface using Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and NaBH<sub>4</sub> solutions, and for Co(OH)<sub>2</sub> nanolayers CoCl<sub>2</sub> and NaBH<sub>4</sub> solutions were used. Structural chemical studies of the samples synthesized were performed by HRTEM, FESEM, EDX, SAED, XPS, FT-IR, and Raman spectroscopy. It was shown that Pt(0) nanolayers consist of separate nanoparticles, while Co(OH)<sub>2</sub> nanolayers consist of nanoflakes. The main attention in the work is paid to the formation features of Pt(0) nanoparticles on a nickel surface to which a nanolayer of Co(OH)<sub>2</sub> was previously applied. The study of the electrocatalytic properties of such samples in the hydrogen evolution reaction (HER) during water electrolysis in the alkaline medium showed that the best properties are exhibited by nanoparticles synthesized after 20–40 SILD cycles and on nickel substrates with Co(OH)<sub>2</sub> nanolayers applied in advance. Also, it was found that among these samples the best properties are displayed by those containing Co(OH)<sub>2</sub> layers synthesized after 5 SILD cycles. One of the best examples of this series was obtained from 40 SILD cycles and is characterized by the overpotential value at 29 mV of current density at 10 mA/cm<sup>2</sup>, the Tafel slope value at 29.5 mV/dec, and high stability of these values at multiple cycle potential. It is noted that the Pt(0) nanoparticles synthesized after 40 SILD cycles are 4–8 nm in size and are located on the surface of the nanoflakes at a distance of about 10 nm from each other for the nickel foam sample, on the surface of which a Co(OH)<sub>2</sub> nanolayer was synthesized as a result of 5 SILD cycles. These features contribute to the formation of a set of Pt(0) nanoparticle contact points with the surface of Co(OH)<sub>2</sub> nanoflakes, which determines the high electrocatalytic activity and stability of properties of such structures.

**Keywords:** aqueous solutions, nickel-solution interface, platinum nanoparticles, Successive Ionic Layers Deposition, hydrogen evolution reaction, alkaline medium

## ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в последние годы большое внимание стало уделяться химическим реакциям на границе раздела никеля с водными растворами электролитов, которые дают возможность выполнить контролируемый синтез различных функциональных покрытий. В частности, такие покрытия могут определять электрокаталитические свойства, например, электродов электролизеров при получении водорода и кислорода в процессе разложения воды [1, 2]. Существуют важные задачи снижения затрат энергии при таком электролизе и создания специальных электролизеров, которые могли бы функционировать за счет электрического тока, генерируемого, например, солнечными элементами.

Одними из наиболее часто используемыми на практике являются электролизеры со щелочным электролитом, однако в такой среде наблюдается проблема сравнительно “вялой” кинетики реакции выделения водорода (РВВ), поскольку активность известных электрокатализаторов в щелочной области значительно ниже, чем в кислой [3]. Среди таких электрокатализаторов вне конкуренции остаются платиновые, в том числе и на основе сплавов платины с другими металлами или нанокompозитов платины, например, с оксигидроксидами ряда металлов. Так, перспективными оказались сплавы платины и кобальта [4], а также композиты наночастиц платины с гидроксидом кобальта Co(OH)<sub>2</sub> [5–8]. Как установлено в этих работах, такие композиты

по сравнению с чистой платиной характеризуются повышенными значениями энергии связи атомов водорода с поверхностью электрокатализатора и его свободной энергии адсорбции, и это приводит к тому, что реакция диссоциации воды является экзотермической, в то время как на поверхности чистой платины она эндотермическая. Другими словами, реакция диссоциации воды на поверхности композита  $\text{Co}(\text{OH})_2\text{-Pt}$  будет происходить с большей вероятностью, чем на поверхности чистой платины.

Подобные композиты синтезировали в водных растворах путем реакции гальванического замещения между  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и наночастицами  $\text{Co}(0)$  [9], методом горения в растворах [10], методом электрохимического осаждения в импульсном режиме [11] и т.д. Новые возможности для синтеза подобных электрокатализаторов открывает метод ИН или по англо-язычной терминологии Successive Ionic Layers Deposition (SILD) [12, 13] или Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) [14], который основан на использовании при синтезе последовательных реакций адсорбции из растворов солей катионов и анионов, взаимодействующих на поверхности подложки и образующих слой контролируемого состава. Данный метод позволяет наносить покрытия на поверхность подложек сложной формы и с максимально возможной точностью контроля их толщины. Последнее обстоятельство открывает возможность синтеза мультислоев нанокомпозитов с уникальными структурно-химическими характеристиками, которые другими методами получены быть не могут.

Целями настоящей работы являлись изучение особенностей формирования на поверхности никеля в процессе синтеза методом ИН композитов, содержащих нанолиты  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и наночастицы  $\text{Pt}(0)$ , и изучение их электрокаталитических свойств в РВВ при электролизе воды в щелочной среде.

Ранее данным методом слои наночастиц  $\text{Pt}(0)$  были получены на поверхности титана [15], а слои нанолитов гидроксида  $\text{Co}(\text{II},\text{III})$  на поверхности никеля [16]. Важные результаты получены также в работах [17, 18] в которых показано, что, варьируя число циклов ИН при синтезе слоев оксигидроксидов металлов на поверхности электродов удается выполнять своеобразный “тюнинг” их электрокаталитических свойств как в РВВ, так и в реакции выделения кислорода. Следует также отметить результаты работы [17], посвященной синтезу нанокристаллов  $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и изучению возможности создания с использованием

данного метода высокоэффективных электрокатализаторов с минимальным содержанием благородного металла. На наш взгляд, подобный подход к синтезу слоев электрокатализаторов будет наиболее эффективен именно для композитных электрокатализаторов, состоящих из компонентов различного состава. В частности, и для рассматриваемого в настоящей статье синтеза электрокатализатора, состоящего из нанолитов  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и наночастиц  $\text{Pt}(0)$ .

Обсуждая тему актуальности синтеза слоев композитов данного состава, следует отметить, что они могут представлять существенный практический интерес и в качестве катализаторов при получении водорода при разложении  $\text{NaBH}_4$  [19], разложении  $\text{H}_2\text{O}_2$  [9], в реакциях окисления водорода [20] и восстановления кислорода [21], в составе сенсоров на фенол [11] и т.д., и разработка новых подходов к их синтезу, безусловно, внесет свой вклад в решение данных актуальных проблем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реагенты*

В качестве реагентов при синтезе использовали водные растворы  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaOH}$  (АО Вектон),  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ОАО Аурат) и  $\text{NaBH}_4$  (Sigma-Aldrich). Значение pH раствора  $\text{NaBH}_4$  являлось равновесным. Значение pH раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  было 7.0, и оно достигалось путем прибавления к равновесному раствору  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  раствора  $\text{NaOH}$ . При таком значении pH в растворе фактически наблюдалось образование  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , и поэтому мы считаем, что в качестве одного из реагентов для синтеза наночастиц  $\text{Pt}(0)$  использовался раствор именно этой соли. Все реагенты были аналитической чистоты, растворы реагентов готовили с использованием деионизованной воды. Подложками для синтеза служили пластинки пеноникеля (ПН) РР1 100 (99,9%, АО Экат) и никелевой фольги НП-2 (99.5%) размером около  $7 \times 20$  мм и толщиной соответственно 0.6 и 0.2 мм. Подложки из ПН использовали для проведения электрохимических измерений, а фольги – для изучения структурно-химических особенностей синтезированных слоев с помощью физических методов. Все подложки перед синтезом были обработаны в ацетоне в ультразвуковой ванне и затем при температуре  $60^\circ\text{C}$  в течение 30 мин в 10%-ном растворе  $\text{HCl}$  и далее промыты в деионизованной воде и высушены на воздухе.

### Синтез наночастиц Pt(0) и нанолистов Co(OH)<sub>2</sub>

На первой стадии ИН пластины никеля погружали в раствор Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> с концентрацией 0,005M, затем после выдерживания в нем извлекали и промывали дистиллированной водой для удаления избытка реагента и продуктов реакции (рис. 1). Далее на второй стадии их погружали в раствор NaBH<sub>4</sub> с концентрацией 1.0 M и после выдерживания в нем вновь промывали дистиллированной водой. Данная последовательность обработок составляла один цикл ИН, который многократно повторяли 5–60 раз. Ряд синтезов наночастиц Pt(0) был выполнен на поверхности никеля предварительно модифицированной слоями Co(OH)<sub>2</sub>, синтезированными также по методике ИН. Для этого подложки последовательно и многократно обрабатывались на первой стадии в растворе CoCl<sub>2</sub> с концентрацией 0,01 M, затем в дистиллированной воде, растворе NaBH<sub>4</sub> с концентрацией 1,0 M и вновь в дистиллированной воде. При нанесении слоев Co(OH)<sub>2</sub> число циклов задавали в диапазоне 5–20. Время обработки в растворе каждого из реагентов и дистиллированной воде составляло 30 с. Синтезы были выполнены при комнатной температуре и атмосферном давлении. После синтеза образцы были высушены на воздухе при температуре 60°C.

Серии синтезированных в этих условиях образцов были условно обозначены как *m*Co(OH)<sub>2</sub>-*n*Pt, где *m* и *n* – это число циклов ИН соответственно при синтезе нанослоев Co(OH)<sub>2</sub> и наночастиц Pt(0). Другими словами, если синтезированный образец обозначен как 5Co(OH)<sub>2</sub>-10Pt, то это значит, что он был синтезирован в результате 5 циклов обработки подложки растворами CoCl<sub>2</sub> и NaBH<sub>4</sub> и затем 10 циклов растворами Na<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и NaBH<sub>4</sub> и с удалением после каждой из обработок избытка реагентов и продуктов реакций путем промывки дистиллированной водой.

### Физические методы исследования

Электронные микрографии получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Zeiss Merlin и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Zeiss Libra 200. Состав синтезированных слоев определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью микрозонда Oxford Instruments X-Max 80, входящего в комплект просвечивающего электронного микроскопа. Для получения электронных микрофотографий по методике

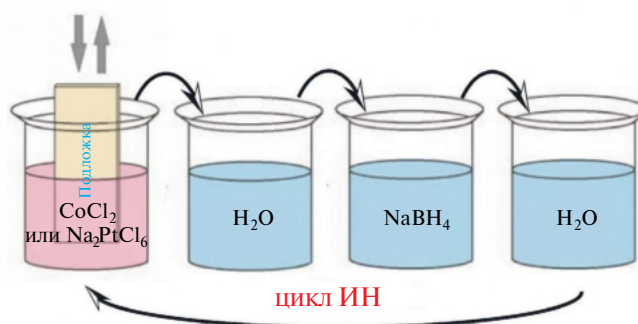


Рис. 1. Схематичное изображение последовательности обработок подложки в растворах реагентов и воде в течение 1 цикла ИН.

ПЭМ и дифракционных картин электронов по методике электронографии фрагменты синтезированного слоя нанокompозита переносили на стандартную медную сеточку и далее закрепляли ее в держателе образцов микроскопа. ИК-Фурье-спектры ДО регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201, снабженном специальной приставкой ДО. РФЭ-спектры получали с помощью электронного спектрометра ESCALAB 250Xi с использованием Al K<sub>α</sub>-излучения. Спектры КР были зарегистрированы с помощью спектрометра производства Bruker (модель Senterra) при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт, область фокусировки излучения на образце имела диаметр около 1 мкм.

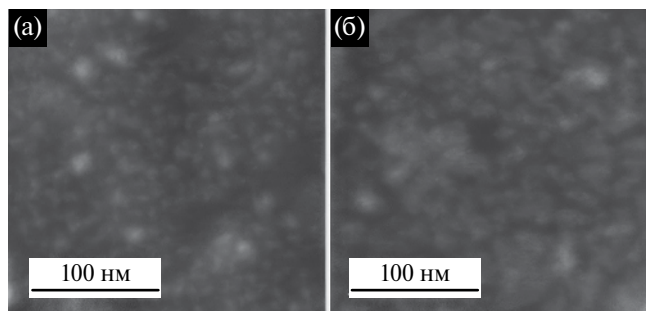
### Электрохимические измерения

Электрокаталитические свойства полученных электродов, состоящих из подложки – пластины ПН с нанесенным на нее методом ИН слоем, были изучены с помощью метода циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала, а также анализа Тафеля на примере реакции выделения водорода при электролизе воды в щелочной среде. Характеристики таких электродов были измерены с использованием потенциостата Elins P-45X-FRA24 M и трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего использовался электрод на основе фольги из никеля с синтезированным слоем, а в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались, соответственно, графитовый стержень и электрод Hg/HgO. Измерения проводились в 1M водном растворе KOH при комнатной температуре и атмосферном давлении со скоростью сканирования равной

5 мВ/с, перед измерениями данный раствор в течение 30 мин продувался аргоном. Электрохимические измерения проводили с IR-компенсацией. Для расчета перенапряжения использовали уравнение Нернста.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

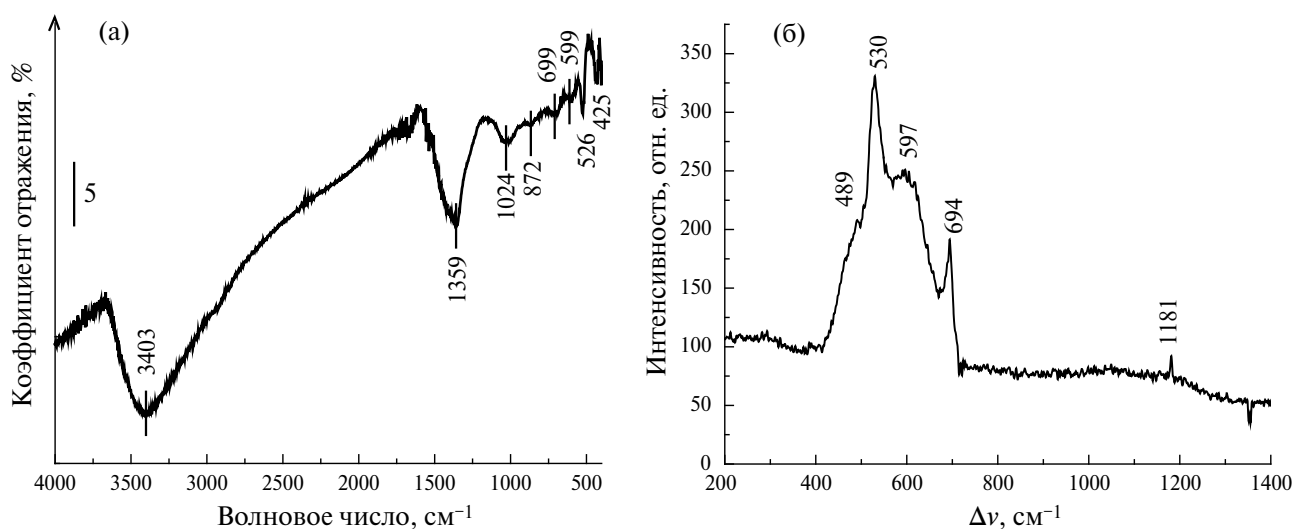
Как следует из электронных микрофотографий, показанных на рис. 2, после обработки поверхности никеля по методике ИН растворами  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{NaBH}_4$  на ней формируются наночастицы с размерами зависящими от числа циклов ИН, причем для образца, полученного в результате 20 циклов ИН размеры данных наночастиц находятся в пределах 5–10 нм, а в результате 40 циклов – 7–15 нм. Обращает также на себя внимание, что на поверхности никеля в результате данных циклов обработки формируется слой контактирующих между собой наночастиц, но не сплошной изотропный слой Pt(0). Это, на наш взгляд, является еще одним подтверждением подобного эффекта, наблюдаемого в работе [15] на примере роста наночастиц Pt(0) на поверхности титана. По-видимому, при синтезе таких наночастиц на поверхности никеля в условиях ИН энергия связи атомов платины между собой также превышает энергию связи атомов платины с поверхностью подложки, и поэтому в процессе многократной обработки подложки реагентами и водой наблюдается образование именно наночастиц платины. При этом важно, что с увеличением числа циклов ИН размер таких наночастиц



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии, полученные методом СЭМ с увеличением  $\times 250$  наночастиц Pt(0), синтезированных методом ИН на поверхности никеля в результате 20 (а) и 40 (б) циклов обработки.

возрастает и это дает возможность контролировать их размер, задавая число циклов.

Изучение электрокаталитических свойств наночастиц Pt(0) на поверхности ПН в РВВ при электролизе воды в щелочной области показало, что лучшим среди них является образец, полученный после 40 циклов ИН, и он характеризуется значением перенапряжения 34 мВ. Однако данное значение возрастает до 46 мВ после испытания на стабильность его свойств путем 500-кратного циклирования потенциала со скоростью 100 мВ/с в диапазоне от 0 до  $-1.2$  В. В этой связи оказалась актуальной задача синтеза методом ИН электрокатализаторов с более стабильными свойствами, и можно было предположить, что такие свойства будут проявлять мультислой, состоящие из  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и наночастиц Pt(0).

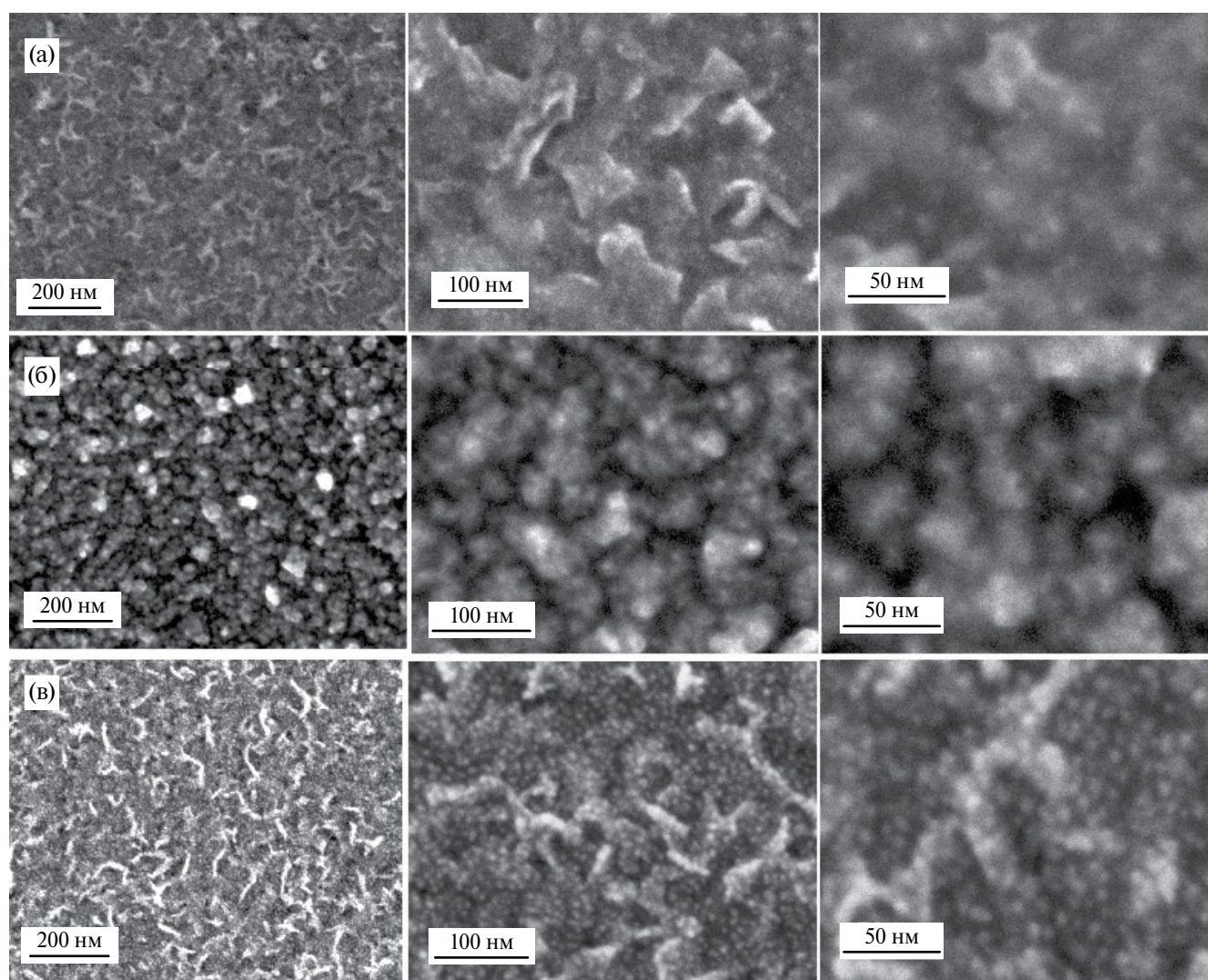


**Рис. 3.** ИК-Фурье-спектр ДО (а) и спектр КР (б) нанослоя  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , синтезированного на никеле в результате 20 циклов ИН.



Чтобы охарактеризовать кобальтсодержащие нанослои, синтезированные в условиях ИН, их исследовали с помощью ИК-Фурье-спектроскопии и спектроскопии КР (рис. 3). Как следует из ИК-Фурье-спектра ДО, показанного на рис. 3а, в спектре наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 526, 599, 699, 872, 1024 и 1359  $\text{см}^{-1}$ . Согласно [22], эти полосы поглощения могут быть отнесены к гидроксиду кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Спектр КР, показанный на рис. 3б, также подтверждает этот вывод, поскольку он характеризуется 4 пиками с максимумами при 489, 530, 597 и 694  $\text{см}^{-1}$ , относящимися, в соответствии с результатами [23], к  $\text{Co}(\text{OH})_2$  с аморфной структурой.

Можно предположить, что при повторной и циклической обработке подложки растворами  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NaBH}_4$  на первой стадии синтеза катионы кобальта адсорбируются на поверхности подложки, а затем они восстанавливаются до  $\text{Co}(0)$  при обработке в растворе  $\text{NaBH}_4$ . Однако на стадии удаления избытка этого раствора путем промывки дистиллированной водой они окисляются обратно до  $\text{Co}(\text{II})$  и образуют слой  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Многократное повторение этого цикла обработки приводит к росту нанослоя  $\text{Co}(\text{OH})_2$  на поверхности с толщиной, определяемой количеством ИН циклов. Следует также принять во внимание результаты работы [16], в которой было показано, что некоторые из катионов



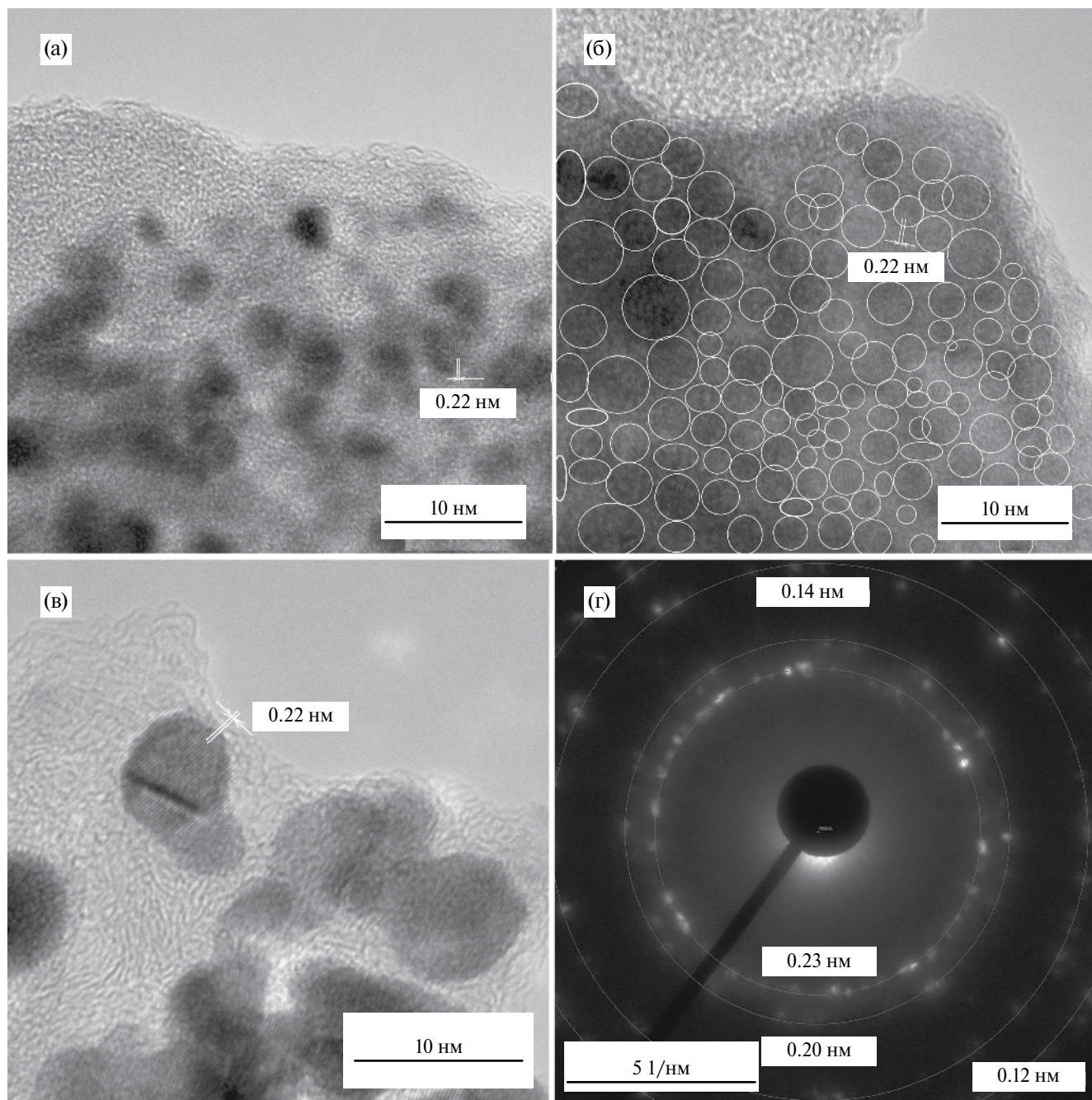
**Рис. 4.** Серии электронных микрофотографий, полученных методом СЭМ с увеличением  $\times 100$ ,  $\times 250$  и  $\times 500$  раз мультислоев на поверхности никеля, синтезированных методом ИН в результате 5 циклов обработки растворами  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NaBH}_4$  и последующих 5–40 циклов обработки с использованием растворов  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{NaBH}_4$ . а) образец  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$ , б)  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$ , в)  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ .



Co(II) такого нанослоя могут окисляться кислородом воздуха до Co(III). Однако в рамках данного исследования, посвященного синтезу композитного электрокатализатора, мы не акцентируем внимание на этом эффекте, поскольку способ синтеза такого многокомпонентного материала подразумевает также повторную обработку подложки другими реагентами, а именно

растворами  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{NaBH}_4$ . И в случае такой обработки, по нашему мнению, снижается вероятность образования катионов Co(III).

Первые эксперименты по исследованию мультислоев  $n\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}m\text{Pt}(0)$  методом СЭМ показали, что если на поверхность никеля предварительно нанести слой  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , то морфология



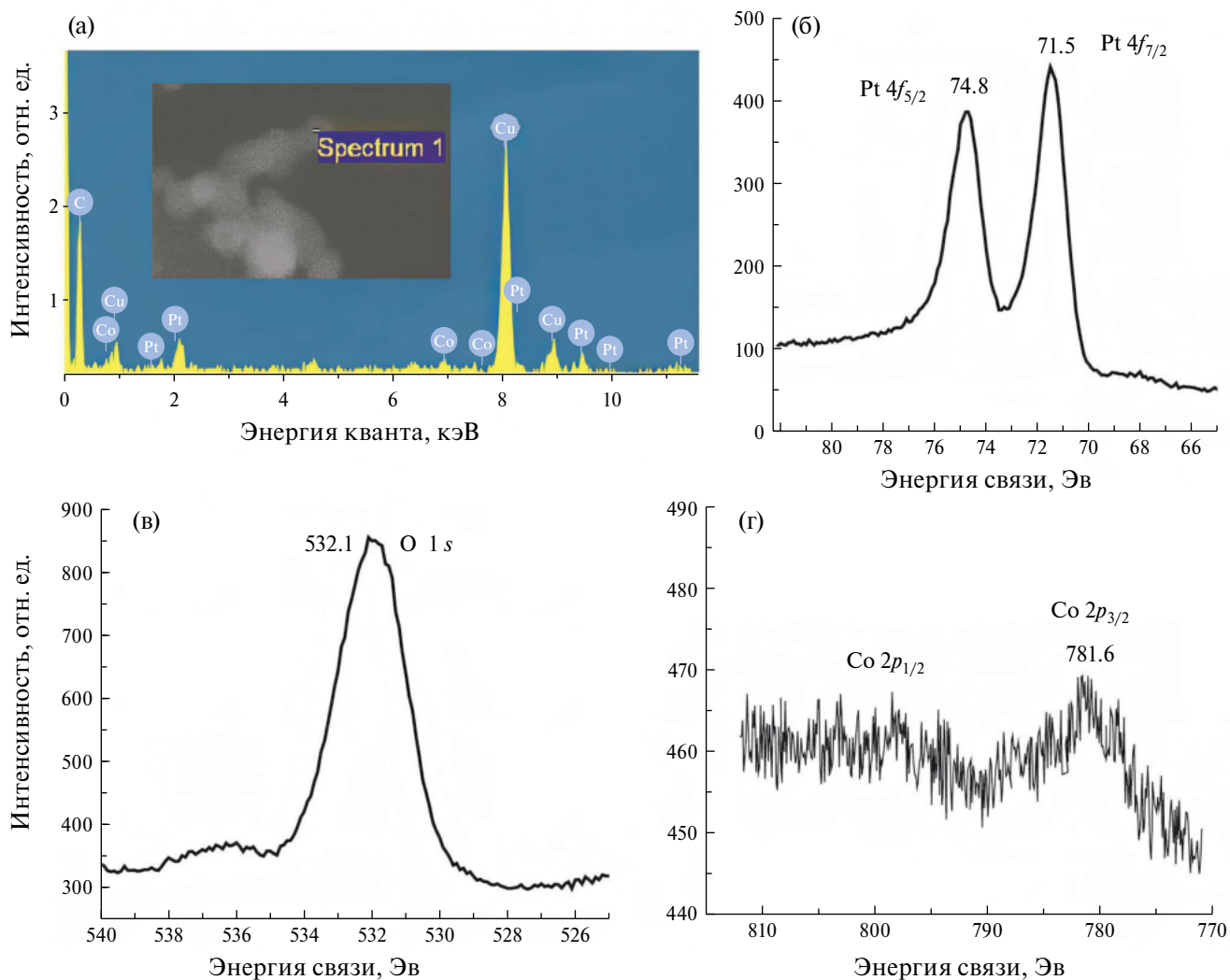
**Рис. 5.** ПЭМ-электронные микрофотографии наночастиц, синтезированных методом ИН на поверхности никеля в результате 5 циклов обработки растворами  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{NaBH}_4$  и 5–40 циклов обработки растворами  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{NaBH}_4$ . а) образец  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}5\text{Pt}$ , б)  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}20\text{Pt}$ , в)  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$ , г) электронная дифрактограмма образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$ .

расположения наночастиц Pt(0) на поверхности существенно изменяется (рис. 4). Прежде всего, отметим, что на микрофотографиях образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2-5\text{Pt}$  можно однозначно наблюдать нанолисты  $\text{Co}(\text{OH})_2$  с латеральным размером 50–100 нм, а также и наночастицы Pt(0). Размер таких наночастиц методом СЭМ определить не удастся из-за их небольших размеров, однако при анализе микрофотографии, полученной с увеличением  $\times 500$  можно констатировать, что расстояние между ними составляет около 10 нм.

Но наиболее наглядной с точки зрения возможности интерпретации является серия микрофотографий образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2-40\text{Pt}$  (рис. 4в). На данных микрофотографиях и особенно на тех, которые получены с увеличениями  $\times 250$  и  $\times 500$  можно наблюдать массивы однородных

наночастиц с размером около 5 нм, расположенные на поверхности нанолистов практически на одинаковом расстоянии, примерно в 5–10 нм друг от друга.

По-видимому, эффект образования таких массивов достигается за счет сравнительно однородной по составу поверхности нанолистов гидроксида кобальта и наличие на ней большого числа центров адсорбции анионов  $\text{PtCl}_6^{2-}$ . Следует также отметить, что при синтезе наночастиц Pt(0) на поверхности никеля подобного эффекта не наблюдается, возможно, из-за наличия на ней большого числа структурных неоднородностей, например дислокаций и границ раздела между отдельными микрокристаллами никеля. Таким образом, результаты изучения синтезированных образцов методом СЭМ позволяют сделать



**Рис. 6.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр (а) и рентгенофотоэлектронные спектры 4f-электронов Pt(0) (б), 1s-электронов O (в) и 2p-электронов Co (г) образца, синтезированного методом ИН по программе  $5\text{Co}(\text{OH})_2-40\text{Pt}$ .



вывод, что нанесение наночастиц Pt(0) на поверхность никеля, на которой был предварительно синтезирован слой  $\text{Co}(\text{OH})_2$  позволяет получить слой наночастиц Pt(0) с уникальной морфологией.

Эти результаты нашли свое подтверждение при изучении синтезированных образцов методом ПЭМ (рис. 5). Как можно заметить на этих микрофотографиях размеры наночастиц Pt(0) у образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$  составляют 3–4 нм, образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$  – 3–5 нм, а у образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$  – 4–8 нм. Важно, что согласно данным электронографии, изучаемые наночастицы характеризуются межплоскостными расстояниями 0.14, 0.20 и 0.23 нм, и эти значения дают возможность их отнести, согласно [24], Pt(0) с гранцентрированной кубической кристаллической структурой (рис. 5г).

Подобное отнесение следует также из результатов их исследования методом РСМА (рис. 6а) и РФЭС (рис. 6б). В спектрах РФЭС можно заметить пик с максимумом при 781.6 эВ, характерный для  $2p_{3/2}$ -электронов атомов Со, и пик с максимумом при 71.5 эВ, относящийся к  $4f_{7/2}$ -электронам атомов платины [25]. Важную информацию также можно получить при анализе РФЭ-спектра  $1s$ -электронов атомов кислорода (рис. 6в). Согласно [26], его положение при 532.1 эВ свидетельствует об образовании данными атомами химических связей с атомами Со и водорода.

Таким образом, результаты исследования синтезированных образцов отмеченными методами позволяют сделать вывод об образовании на поверхности никеля наночастиц Pt(0) с размерами и плотностью расположения, задаваемыми числом циклов ИН. Причем, если перед синтезом наночастиц Pt(0) на его поверхность предварительно нанести в результате 5 и более циклов ИН нанолиты  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , то наночастицы Pt(0) образуются на поверхности таких нанолитов и, таким образом, образуют своеобразный и уникальный массив.

#### Изучение электрокаталитических свойств

Изучение электрокаталитических свойств синтезированных образцов показало, что для образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$  значение перенапряжения в РВВ составляет 52 мВ, образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-10Pt}$  – 34,  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$  – 35,  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$  – 29 и образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-60Pt}$  – 30 мВ (рис. 7а). Данный ряд образцов характеризуется также значениями наклонов Тафеля, которые изменяются от 56 мВ/дек и до 26.4 мВ/дек (рис. 7б). Обращает на себя внимание, что значения перенапряжений и наклонов Тафеля закономерно уменьшаются в ряду подобных образцов, полученных в результате 5–40 циклов ИН. В то же время образец, который получен после 60 циклов ИН, характеризуется фактически таким же значением перенапряжения, как и полученный после 40 циклов, однако имеет несколько меньшее

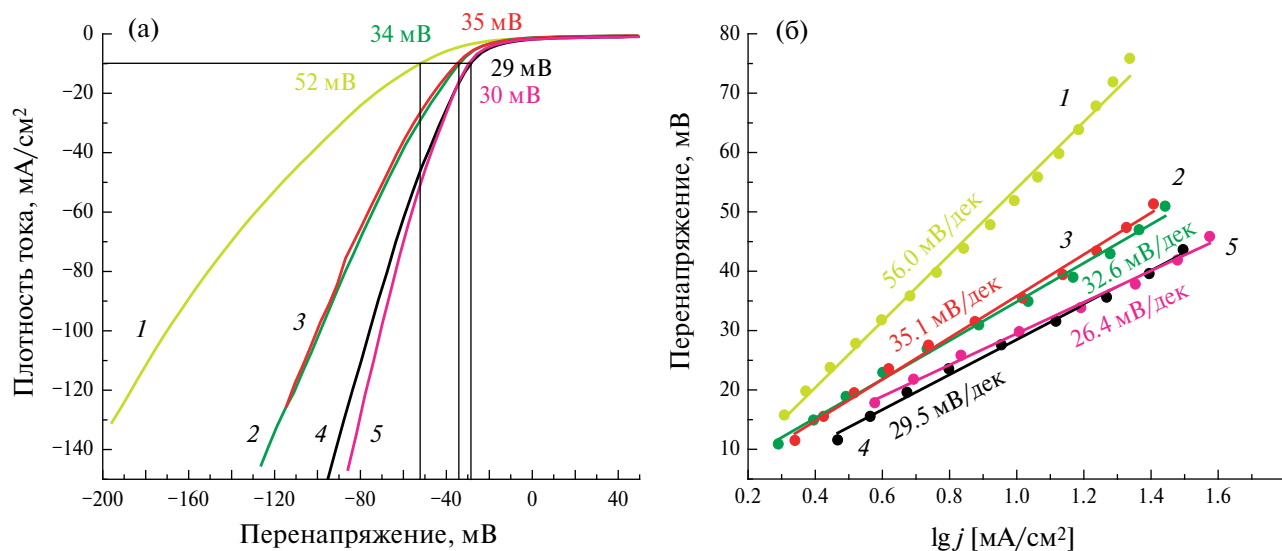


Рис. 7. Поляризационные кривые (а) и значения наклона Тафеля (б) в РВВ для электродов ПН с мультислоями  $n\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}m\text{Pt}$ , синтезированными методом ИН. 1 – образец  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-5Pt}$ , 2 –  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-10Pt}$ , 3 –  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-20Pt}$ , 4 –  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-40Pt}$ , 5 –  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-60Pt}$ .

значение угла наклона Тафеля, а именно 26.4 по сравнению с 29.5 мВ/дек. В этой связи с учетом того, образец  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$  содержит меньшее количество платины, было решено считать его электрокаталитические свойства оптимальными и рекомендовать такой образец для изучения стабильности электрокаталитических свойств.

Результаты подобных испытаний приведены на рис. 8, из которого следует, что после 500-кратного циклирования потенциала значение перенапряжения для образца  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$  фактически не возрастает, в то время как для образца, содержащего наночастицы Pt(0), синтезированные на никеле без подслоя  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , оно возрастает до 46 мВ.

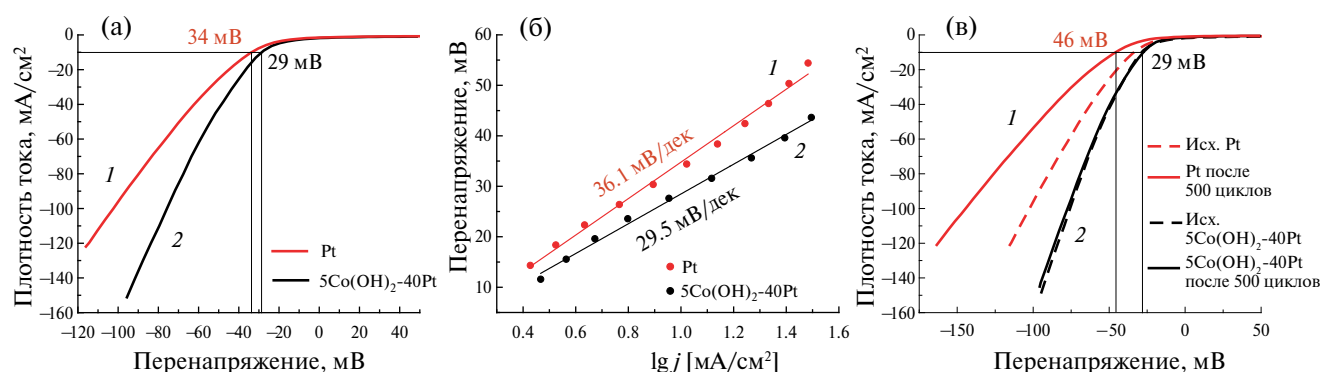
При объяснении данного эффекта следует отметить, что в случае образца, полученного нанесением наночастиц Pt(0) на поверхность никеля с подслоем  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , наблюдается большая плотность их расположения на поверхности и, кроме того, часть наночастиц принимает морфологию, отличную от планарной, и совокупность таких наночастиц образует своеобразный массив, морфология которого способствует улучшению аэрофобных свойств электрода, т.е. способствует в процессе электролиза отрыву микропузырьков водорода от поверхности. Кроме того, полученные образцы мультислоев характеризуются тем, что на границе раздела между наночастицами Pt(0) и наночастицами  $\text{Co}(\text{OH})_2$  существуют многочисленные контакты, и это обстоятельство, вероятно, увеличивает проводимость в слое электрокатализатора.

Как следует из представленных экспериментальных данных, важной особенностью предлагаемого способа синтеза электрокатализаторов

является возможность оптимизации его условий, с точки зрения однозначного и предсказуемого выбора наилучших образцов в их серии, синтезированных при различном количестве циклов ИН. По нашему мнению, это открывает новые возможности для целенаправленного поиска новых высокоэффективных электрокатализаторов, в том числе для других электрокаталитических реакций, в том числе, например, реакций окисления спиртов. Такой подход к оптимизации характеристик электродов, несомненно, найдет применение при разработке других электродных материалов, подобных тем, которые используются в электрохимических датчиках, электро-стимуляторах, электрохромных устройствах, фотоэлектрохимических преобразователях, топливных элементах и т.д. Не вызывает сомнения возможность использования синтезированных наночастиц Pt(0) по аналогии с [27] и в качестве электрокатализаторов в реакции восстановления кислорода. Важно, что при синтезе этим методом можно получать покрытия на поверхности относительно большого количества электродов одновременно. В связи с этим предлагаемый способ может стать основой для создания новой эффективной технологии получения покрытий на поверхности электродов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате обработки поверхности никеля по методике ИН растворами  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{NaBH}_4$  на ней образуются наночастицы Pt(0) с размерами и плотностью расположения на поверхности, зависящими от числа циклов ИН. Изучение электрокаталитических свойств электродов ПН с такими наночастицами в РВВ в щелочной области



**Рис. 8.** Поляризационные кривые (а) и значения наклонов Тафеля (б) в РВВ для электрода ПН с наночастицами Pt(0), синтезированным в результате 40 циклов ИН (1) и электрода  $5\text{Co}(\text{OH})_2\text{-}40\text{Pt}$  (2). Изменения поляризационных кривых в РВВ данных электродов после 500-кратного циклирования потенциала показаны на рисунке (в).

показало, что данные образцы характеризуются значениями перенапряжения около 34 мВ, однако не проявляют стабильных свойств в процессе функционирования электрохимической ячейки для электролиза воды. Вместе с тем показано, что если перед синтезом наночастиц Pt(0) на поверхность никеля нанести методом ИН в результате 5 циклов обработки слой  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , то это позволяет увеличить плотность расположения наночастиц Pt(0) на поверхности, унифицировать размер таких наночастиц и это приводит как к снижению значений перенапряжения до величин 29 мВ, так и углов наклонов Тафеля до значений около 26–29 мВ/дек, а также к повышению стабильности свойств данных электродов. Отмеченные значения достигнуты за счет уникальной морфологии полученных мультислоев и наличию сравнительно большого числа контактов между наночастицами  $\text{Co}(\text{OH})_2$  и наночастицами Pt(0).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников Ресурсных центров “Физические методы исследования поверхности”, “Нанотехнологии” и “Оптических и лазерных исследований” Санкт-Петербургского государственного университета, при активном участии которых выполнены исследования экспериментальных образцов с использованием физических методов.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 18-19-00370-П.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rong, H., Ji, S., Zhang, J., Wang, D., and Li, Y., Synthetic strategies of supported atomic clusters for heterogeneous catalysis, *Nat. Commun.*, 2020, vol. 11, p. 5884. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19571-6>
- Kuznetsov, V.V., Gamburg, Y.D., Krutskikh, V.M., et al., Hydrogen Evolution Reaction Electrocatalysts Based on Electrolytic and Chemical-Catalytic Alloys of Rhenium and Nickel, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 821. <https://doi.org/10.1134/S1023193520100079>
- Đurovič, M., Hnát, J., and Bouzek, K., Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review, *J. Power Sources*, 2021, vol. 493, 229708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229708>
- Zhang, S.L., Lu, X.F., Wu, Z.-P., Luan, D., and Wen, X., Engineering Platinum–Cobalt Nano-alloys in Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Highly Efficient Electrocatalytic Hydrogen Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, vol. 60, p. 19068. <https://doi.org/10.1002/anie.202106547>
- Wu, H., Zuo, X., Wang, S.-P., Yin, J.-W., Zhang, Y.-N., and Chen, J., Theoretical and experimental design of Pt-Co(OH)<sub>2</sub> electrocatalyst for efficient HER performance in alkaline solution, *Prog. Nat. Sci.: Mater.*, 2019, vol. 29, p. 356. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2019.05.009>
- Malik, B., Anantharaj, S., Karthick, K., Pattanayak, D.K., and Kundu, S., Magnetic CoPt nanoparticle-decorated ultrathin Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets: an efficient bi-functional water splitting catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, vol. 7, p. 2486. <https://doi.org/10.1039/C7CY00309A>
- Du, P., Wen, Y., Chiang, F.-K., Yao, A., Wang, J.-Q., Kang, J., Chen, L., Xie, G., Liu, X., and Qiu, H.-J., Corrosion Engineering To Synthesize Ultrasmall and Monodisperse Alloy Nanoparticles Stabilized in Ultrathin Cobalt (Oxy)hydroxide for Enhanced Electrocatalysis, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 2019, vol. 11, p. 14745. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22268>
- Xing, Z., Han, C., Wang, D., Li, Q., and Yang, X., Ultrafine Pt Nanoparticles Decorated Co(OH)<sub>2</sub> Nanosheets Array with Enhanced Catalytic Activity towards Hydrogen Evolution, *CS Catal.*, 2017, vol. 7, p. 7131. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01994>
- Ye, K., Zhang, D., Zhang, H., Cheng, K., Wang, G., and Cao, D., Platinum-modified cobalt nanosheets supported on three-dimensional carbon sponge as a high-performance catalyst for hydrogen peroxide electroreduction, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 175, p. 270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.11>
- Nellaiappan, S., Jhariya, N., Irusta, S., and Singhal, A., Platinum substituted Cobalt (II, III) Oxide: Interplay of tetrahedral Co (II) sites towards electrochemical oxygen evolution activity, *Electrochim. Acta*, 2021, vol. 365, p. 137234. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137234>
- Kuşcu, C., Özdokur, K.V., Koçak, S., and Nil Ertaş, F., Development of cobalt oxide film modified electrode decorated with platinum nanoparticles as a biosensing platform for phenol, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 2019, vol. 100, p. 873. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1643462>
- Gulina, L.B., Pchelkina, A.A., Nikolaev, K.G., Navolotskaya, D.V., Ermakov, S.S., and Tolstoy, V.P., A brief review on immobilization



- of gold nanoparticles on inorganic surfaces and Successive Ionic Layer Deposition, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2016, vol. 44, p. 46.
13. Ermakov, S.S., Nikolaev, K.G., and Tolstoy, V.P., Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, vol. 85, p. 880.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4605>
  14. Wang, Z., Chen, D., Wang, F., et al., Preparation and Photoelectrochemical Performances of CuSCN Thin Films Influenced by Electrodeposition Potential, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 401.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193519050148>
  15. Kaneva, M.V., Gulina, L.B., and Tolstoy, V.P., Pt nanoparticles synthesized by successive ionic layers deposition method and their electrocatalytic properties in hydrogen evolution reaction during water splitting in the acidic medium, *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 901, 163640.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163640>
  16. Tolstoy, V.P., Lobinsky, A.A., and Kaneva, M.V., Features of inorganic nanocrystals formation in conditions of successive ionic layers deposition in water solutions and the Co(II)Co(III) 2D layered double hydroxide synthesis, *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 282, p. 32.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.067>
  17. Tolstoy, V., Kaneva, M., Fedotova, N., and Levshakova, A., Low temperature synthesis of  $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$  nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium, *Ceram. Intern.*, 2020, vol. 46, p. 20122.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.087>
  18. Tolstoy, V.P., Kuklo, L.I., and Gulina, L.B., Ni(II) doped FeOOH 2D nanocrystals, synthesized by Successive Ionic Layer Deposition, and their electrocatalytic properties during oxygen evolution reaction upon water splitting in the alkaline medium, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 786, p. 198.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.324>
  19. Hung, T.-F., Kuo, H.-C., Tsai, C.-W., Chen, H.M., Liu, R.-S., Weng, B.-J., and Lee, J.-F., An alternative cobalt oxide-supported platinum catalyst for efficient hydrolysis of sodium borohydride, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, 11754.  
<https://doi.org/10.1039/C1JM11720C>
  20. Weber, D. J., Dosche, C., and Oezaslan, M., Tuning of Pt–Co nanoparticle motifs for enhancing the HOR performance in alkaline media, *J. Mater. Chem. A.*, 2021, vol. 9, 15415.  
<https://doi.org/10.1039/D1TA02067F>
  21. Manzhos, R.A., Kochergin, V.K., Krivenko, A.G., et al., Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanowires Synthesized in Superfluid Helium, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 751.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193522090117>
  22. Gao, Y. Q., Amorphous  $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanosheet electrocatalyst and the physical mechanism for its high activity and long-term cycle stability, *J. Appl. Phys.*, 2016, vol. 119, 034902.  
<https://doi.org/10.1063/1.4940207>
  23. Kalasina, S., A new concept of charging supercapacitors based on a photovoltaic effect, *Chem. Commun.*, 2017, vol. 53, p. 709.  
<https://doi.org/10.1039/C6CC08131B>
  24. Corbel, G., Topić, M., Gibaud, A., and Lang, C.I., Selective dry oxidation of the ordered Pt–11.1 at% V alloy surface evidenced by in situ temperature-controlled X-ray diffraction, *J. Alloy Compd.*, 2011, vol. 509, p. 6532.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.03.079>
  25. Vovk, E.I., Kalinkin, A.V., Smirnov, M.Yu., Kl-embovskii, I.O., and Bukhtiyarov, V.I., XPS study of stability and reactivity of oxidized Pt nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$ , *J. Phys. Chem.*, 2017, vol. 121, p. 17297.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04569>
  26. Biesinger, M.C., Payne, B.P., Grosvenor, A.P., Lau, L.W.M., Gerson, A.R., and Smart, R.St.C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, vol. 257, p. 2717.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
  27. Skibina, L.M., Mauer, D.K., Volochaev, V.A., et al., Nanostructured Cobalt-Containing Carbon Supports for New Platinum Catalysts, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 438.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193519050136>