

УДК 544.076.32

ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА PdNi-НАНОНИТЯХ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СВЕРХТЕКУЧЕМ ГЕЛИИ¹

© 2023 г. Р. А. Манжос^{а, *}, В. К. Кочергин^а, А. Г. Кривенко^а, И. И. Ходос^б,
А. В. Карабулин^{а, с}, В. И. Матюшенко^д

^аФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,
Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^сОбъединенный институт высоких температур РАН, ул. Ижорская, 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

^дФилиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
просп. академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: rmanzhos@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 23.12.2022 г.

После доработки 07.02.2023 г.

Принята к публикации 12.02.2023 г.

Рассмотрена возможность применения в качестве сенсора на формальдегид допированного бором алмазного электрода с нанесенной на его поверхность методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии сетчатой структурой из нанонитей сплава PdNi. Показана высокая чувствительность такого электрода к следовым количествам формальдегида.

Ключевые слова: допированный бором алмаз, нанонити, сплав PdNi, электроокисление формальдегида, сверхтекучий гелий

DOI: 10.31857/S0424857023100122, **EDN:** YLZUEY

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на свою высокую токсичность (2-й класс опасности (высокоопасное вещество) по ГОСТ 12.1), формальдегид широко используется в химическом производстве. Поэтому определение его содержания в жидких средах является актуальной задачей, для решения которой могут быть использованы амперометрические сенсоры. Основным компонентом функционального слоя таких сенсоров зачастую являются мелкодисперсные частицы палладия либо его сплавов, нанесенные на подложку из различных аллотропов углерода [1–5]. Очевидным необходимым требованием к подложкам для нанесения активных слоев является максимально широкая область идеальной поляризуемости, высокая электронная проводимость, минимальная двойнослойная емкость, биосовместимость. В наибольшей степени этим свойствам соответствует допированный бором алмаз (ДБА), который благодаря низкой электрохимической и биологической активности наряду с высокой устойчивостью sp^3 -углерода к воздействию активных интермедиатов

является перспективным электродным материалом для применения в электрохимических сенсорах. В частности, для легированного бором алмаза с типичной концентрацией бора $\sim 5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ потенциальное окно составляет около 3.2 В в водных растворах, 4.6 В в органических растворителях и 4.9 В при комнатной температуре в ионных жидкостях (окно определяется как диапазон между потенциалами (E), при которых достигаются анодные и катодные плотности тока 1.0 мА см⁻²) [6]. В настоящей работе было показано, что ДБА-электроды, декорированные сетчатыми структурами, образованными ультратонкими нанонитями сплава PdNi с характерным диаметром 3–4 нм, получаемые методом лазерной абляции из соответствующей мишени в сверхтекучем гелии, демонстрируют высокую чувствительность к формальдегиду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нанесение на поверхность электрода трехмерных сетчатых структур производилось в гелиевом оптическом криостате, в котором в объеме сверхтекучего гелия при температуре $T < 1.5 \text{ К}$ методом лазерной абляции синтезировались пучки тонких длинных нанонитей из сплава PdNi. Сплав PdNi

¹ По материалам XX Всероссийского Соперования “Электрохимия органических соединений” ЭХОС-2022, Новочеркасск, 18.10–22.10.2022.

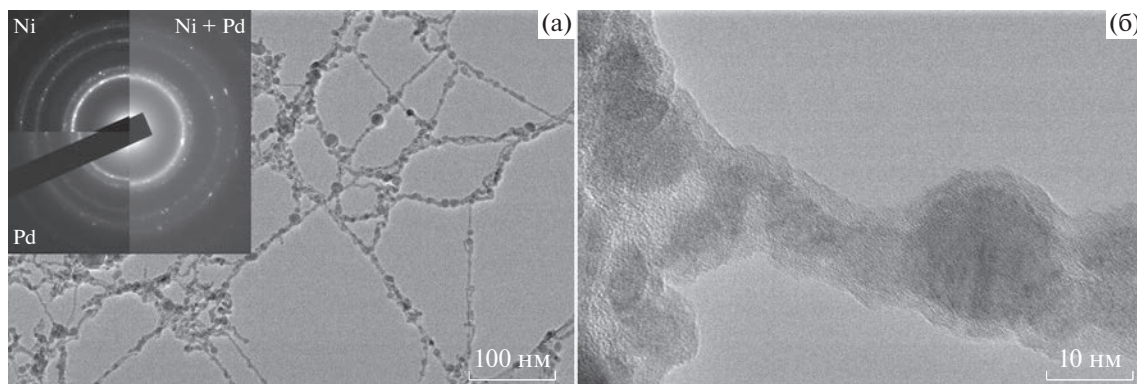


Рис. 1. ПЭМ-изображения в различных масштабах полученных поликристаллических PdNi-нанонитей. На врезке к рис. 1а приведены сравнительные электронные дифрактограммы выбранного участка Ni, Pd и PdNi-нанонитей.

(твердый раствор с содержанием компонентов 37 и 63 ат. % соответственно), пластина которого служила мишенью для сфокусированного излучения импульсного наносекундного Nd:YAG лазера, был получен совместным расплавлением химически чистых (чистота 99.99%) палладия и никеля в лабораторной вакуумной печи с последующим медленным охлаждением. Экспериментальная установка для получения нанонитей подробно описана в [7]. Нанесение синтезированных наноструктур осуществлялось на помещенный в сверхтекучий жидкий гелий ДБА-электрод, который представлял собой диск диаметром ~ 3.4 мм и толщиной ~ 2.0 мм, заподimerизованный в цилиндре из эпоксидной смолы. Содержание бора в ДБА, по данным энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, составляло ~ 3 ат. %. Предварительно электрод полировали алмазным порошком (0.3 мкм) до зеркального блеска, после чего активировали в растворе 0.5 М H_2SO_4 в ходе поляризации при потенциале -1.8 В в течение 20 мин и затем при 3 В в течение 20 мин. Чистота нанонитей ввиду низкотемпературного характера синтеза определяется чистотой только материала мишени для абляции. При этом по величине аспектного отношения получаемые данным методом нанонити выгодно отличаются от синтезируемых другими методами, в том числе электрохимическим способом [8] и с использованием магнетронного распыления [9]. Ряд экспериментов проводился на отполированном алмазным порошком (0.3 мкм) стеклоглеродном электроде (СУ) марки ALS Co., Ltd. (Япония) диаметром 5 мм.

Измерения циклических вольтамперограмм (ЦВА) проводили с помощью потенциостата Elins P-20X (Elins, Россия) в трехэлектродной ячейке при перемешивании раствора магнитной мешалкой. В качестве фонового электролита использовали 0.1 М КОН, раствор деаэрировали в результате пропускания аргона. Для получения необходимой концентрации формальдегида в ячейку с

помощью микропипетки добавляли заданные количества растворов формальдегида с концентрацией 1 или 10 мМ, для приготовления которых использовали раствор формалина (ACS reagent, 37 мас. % в воде, содержащий 10–15% метанола в качестве стабилизатора, Sigma-Aldrich). Для элиминирования диффузионных ограничений измерения в растворах с формальдегидом проводили при перемешивании магнитной мешалкой (300–500 об./мин). Была выбрана такая скорость вращения мешалки, при которой наблюдалось совпадение последовательно измеренных циклов ЦВА.

Изображения PdNi-нанонитей и электронные дифрактограммы выбранного участка получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL Ltd., Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены типичные ПЭМ-изображения в различных масштабах полученных поликристаллических PdNi-нанонитей с содержанием палладия и никеля 30 и 70 ат. % соответственно. Как видно из рисунка, нанонити с характерным диаметром 4–5 нм объединены в сетчатую структуру, обладающую сплошной проводимостью, с небольшим включением монокристаллических сфер, характерный диаметр которых находится в широком диапазоне от десятков до сотен нанометров. Электронные дифрактограммы выбранного участка Ni, Pd и PdNi-нанонитей приведены на врезке к рис. 1а, из которой видно, что структура колец электронных дифрактограмм выбранного участка для всех образцов (чистый Ni, чистый Pd и сплав) близка, но не полностью совпадает. Никель и палладий имеют ГЦК решетку с периодом $a = 0.352$ и $a = 0.389$ нм соответственно. В то же время сплав PdNi с содержанием 30 ат. % Pd имеет решетку с периодом примерно 0.365 нм [10]. Монокристаллическость наносфер подтверждается наличием ярких точек на дифракционных кольцах электронограммы. На ПЭМ-изобра-

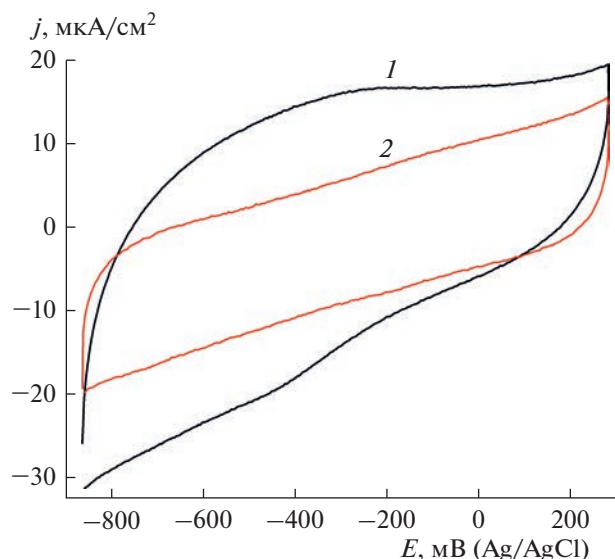


Рис. 2. ЦВА на СУ- (1) и ДБА-электродах (2) с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированном растворе 0.1 М КОН, скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Ток нормирован на геометрическую площадь поверхности электродов.

жении с большим увеличением (рис. 1б) обращает на себя внимание наличие более светлой оболочки вокруг темного ядра отдельного фрагмента нанонити, что указывает на объемную неоднородность состава нанонити. При этом определенные из анализа ПЭМ-изображения с максимальным увеличением средние величины межплоскостных расстояний кристаллитов металла на поверхности и внутри нанонитей различаются и составляют 0.34 ± 0.2 и 0.40 ± 0.2 нм соответственно, что близко к приведенным выше табличным значениям параметров решеток компонентов сплава, что может свидетельствовать о преимущественном выходе никеля на поверхность.

На рис. 2 приведены ЦВА, измеренные на СУ- и ДБА-электродах с нанесенными на их поверхность нанонитями из сплава PdNi в деаэрированном фоновом растворе 0.1 М КОН. Как видно из рисунка, емкость двойного электрического слоя на СУ-электроде в ~ 2.0 раза выше аналогичной величины для ДБА. К тому же на кривой 1 наблюдаются характерные для стеклоглерида пики окисления–восстановления хинонных групп при -0.25 и -0.45 В соответственно [11, 12]. ЦВА для ДБА-электрода имеет близкую к прямоугольной форму. Таким образом, ввиду малых величин фонового тока допированный бором алмаз является лучшим кандидатом для нанесения нанонитей из сплава палладий–никель с целью создания сенсора с большим отношением сигнал/шум. Кроме этого, неожиданным результатом является отсутствие на ЦВА характерных для палладия пиков адсорбции–десорбции кислорода и водорода [13].

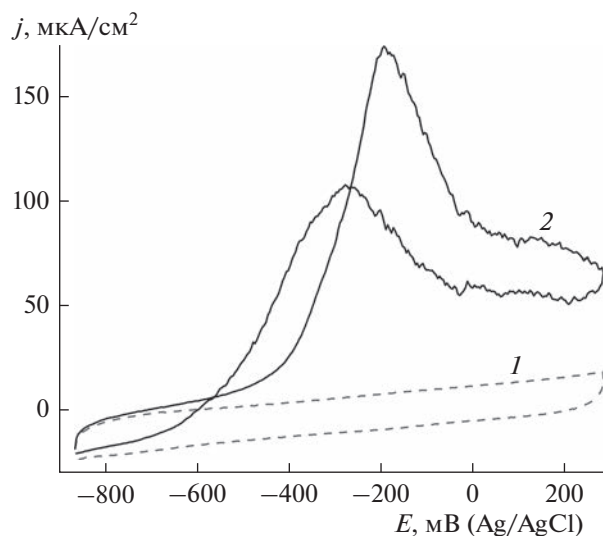


Рис. 3. ЦВА, измеренные на ДБА-электроде с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированных растворах 0.1 М КОН (1) и 0.1 М КОН + 5 мМ H_2CO (2), скорость развертки потенциала 50 мВ/с.

Таким образом, этот факт и данные просвечивающей электронной микроскопии указывают на преимущественный выход Ni на поверхность синтезированных нанонитей, т.е. реализацию близкой к core-shell структуры для исследованных нанопроволок. Можно предположить, что первоначально образованная в сверхтекучем гелии нанопроволока имеет близкий к гомогенному состав с концентрациями компонентов, соответствующими исходному сплаву мишени, т.е. твердый раствор PdNi, однако в дальнейшем при переходе от гелиевых к комнатным температурам происходит поверхностная сегрегация Ni (выход атомов Ni на поверхность). Существенный эффект сегрегации Ni был обнаружен в [14] для свежеприготовленных наночастиц сплава Pd₃₀Ni₇₀, для которых поверхностное содержание Pd составило всего 4.8 ат. %. Альтернативным объяснением может быть образование core-shell-структур непосредственно при синтезе нанонитей. В настоящее время не представляется возможным сделать однозначный выбор между этими гипотезами. Однако в любом случае из анализа ПЭМ-изображений следует, что толщины поверхностных слоев никеля вокруг кристаллитов палладия существенно различаются, зачастую достигая величин 1–2 нм, т.е. 3–7 атомных слоев.

Для определения вольтамперометрической чувствительности изготовленного электрода к формальдегиду была измерена циклическая вольтамперограмма в растворе 0.1 М КОН + 5 мМ H_2CO , представленная на рис. 3 (для сравнения на рисунке приведена кривая, полученная в фоновом растворе). Необходимо отметить, что в водном растворе формальдегид существует в гид-

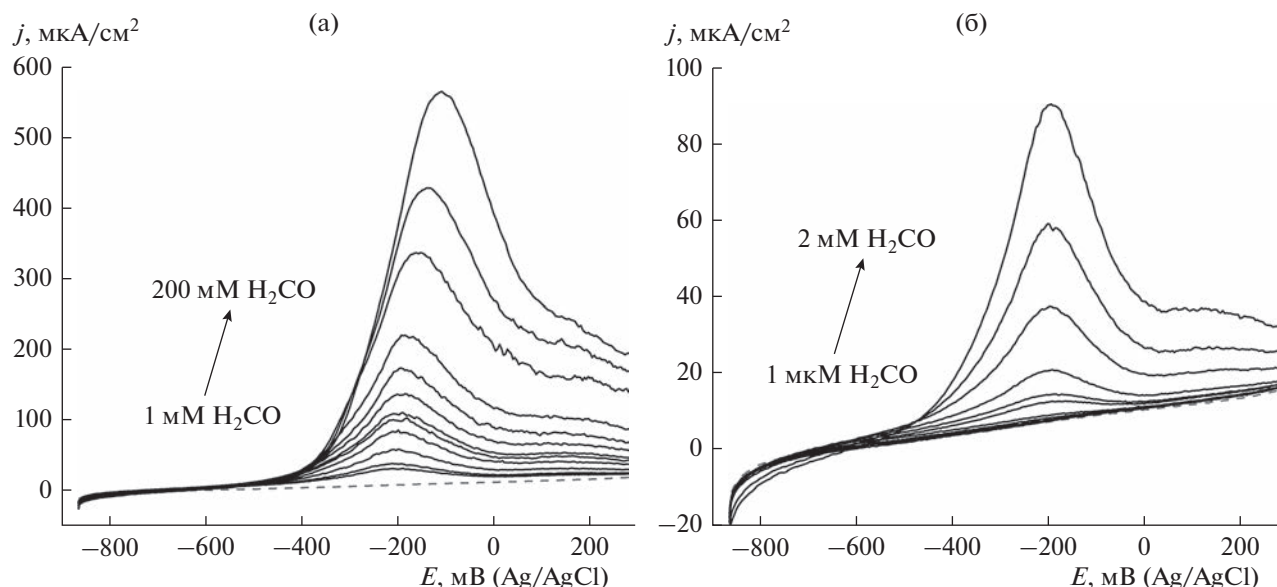


Рис. 4. Анодные ветви ЦВА, измеренных на ДБА-электроде с нанесенными PdNi-нанонитями в деаэрированных растворах 0.1 М КОН с добавкой различных количеств формальдегида в интервале концентраций H_2CO : 1–200 мМ (а) и 1 мкМ–2 мМ (б), скорость развертки потенциала 50 мВ/с. Пунктиром изображены кривые, полученные в фоновом растворе 0.1 М КОН.

ратированной форме – в виде метиленгликоля, который в присутствии OH^- -анионов диссоциирует с образованием метиленгликолят-аниона, являющегося основной электрохимически активной частицей, см., например [15]. Несмотря на то, что на поверхности нанонитей преимущественно находится никель, на ЦВА наблюдаются отчетливые, характерные для палладия [16] пики окисле-

ния формальдегида. Необходимо отметить, что подобный эффект наблюдался ранее для монослойных и субмонослойных осадков серебра на золоте в [17], где было обнаружено, что строение двойного электрического слоя соответствует массивному Ag, а кинетика электронного переноса – материнскому металлу.

Возможность применения ДБА-электрода с нанесенными PdNi-нанонитями в качестве сенсора была рассмотрена в ходе измерений двух серий вольт-амперных кривых для концентраций формальдегида в интервале 1–200 мМ и 1 мкМ–2 мМ. На рис. 4а и 4б представлены анодные ветви соответствующих вольтамперограмм. Как видно из рис. 4а, при больших концентрациях формальдегида на вольт-амперной кривой наблюдается отчетливый пик его окисления. При уменьшении концентрации пик тока окисления формальдегида можно уверенно различить для концентрации до 5 мкМ.

Зависимость плотности тока j прямого пика окисления формальдегида от концентрации приведена на рис. 5. Данная зависимость практически линейна при $C_{\text{H}_2\text{CO}} \leq 0.5$ мМ, что позволяет оценить пороговую чувствительность электрода по току на уровне 5 мкМ. Следует отметить, что отклонение от линейной j , $C_{\text{H}_2\text{CO}}$ -зависимости при достаточно больших концентрациях H_2CO (см. врезку к рис. 5) наблюдалось и в [16] на композитном палладий-полипиррольном электроде и, по-видимому, может быть связано с конечной скоростью установления равновесия $\text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow$

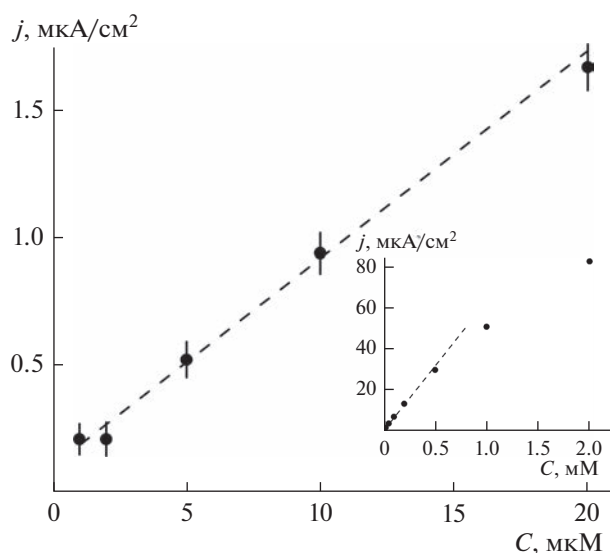


Рис. 5. Зависимость плотности тока прямого пика окисления формальдегида от его концентрации. На врезке к рисунку приведена зависимость в более широком диапазоне концентраций формальдегида.

$\leftrightarrow \text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2$, $\text{H}_2\text{C}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{COHO}^- + \text{H}_2\text{O}$
в водных растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен способ создания композитного электрода путем нанесения нанонитей сплава PdNi методом лазерной абляции в сверхтекучем гелии на допированный бором алмаз. Показано, что данный электрод демонстрирует высокую каталитическую активность в реакции электроокисления H_2CO и может быть использован в качестве сенсора на формальдегид с линейным диапазоном чувствительности по току в интервале концентраций H_2CO 0.005–0.5 мМ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по темам Государственного задания №№ АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119071190040-5, 122040500073-4 и 075-00355-2100 с использованием оборудования Научного центра в Черноголовке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou, Z.L., Kang, T.F., Zhang, Y., and Cheng, S.Y., Electrochemical sensor for formaldehyde based on Pt–Pd nanoparticles and a Nafion-modified glassy carbon electrode, *Microchim. Acta*, 2009, vol. 164, p. 133. <https://doi.org/10.1007/s00604-008-0046-x>
2. Qiao, J., Guo, Y., Song, J., Zhang, Y., Sun, T., Shuang, S., and Dong, C., Synthesis of a palladium-graphene material and its application for formaldehyde determination, *Anal. Lett.*, 2013, vol. 46, p. 1454. <https://doi.org/10.1080/00032719.2012.751543>
3. Zhang, J., Shangguan, L., and Dong, C., Electrocatalytic oxidation of formaldehyde and formic acid at Pd nanoparticles modified glassy carbon electrode, *Micro Nano Lett.*, 2013, vol. 8, p. 704. <https://doi.org/10.1049/mnl.2013.0186>
4. Ejaz, A., Ahmed, M.S., and Jeon, S., Synergistic effect of 1, 4-benzenedimethanamine assembled graphene supported palladium for formaldehyde oxidation reaction in alkaline media, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. B163. <https://doi.org/10.1149/2.0821605jes>
5. Kongkaew, S., Kanatharana, P., Thavarungkul, P., and Limbut, W., A preparation of homogeneous distribution of palladium nanoparticle on poly(acrylic acid)-functionalized graphene oxide modified electrode for formalin oxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, p. 229. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.131>
6. Bennett, J.A., Wang, J., Show, Y., and Swain, G.M., Effect of sp^2 -bonded nondiamond carbon impurity on the response of boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, p. E306. <https://doi.org/10.1149/1.1780111>
7. Gordon, E.B., Karabulin, A.V., Matyushenko, V.I., and Khodos, I.I., Experimental study of thermal stability of thin nanowires, *J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 119, p. 2490. <https://doi.org/10.1021/jp5087834>
8. Liu, Z., Yin, Y., Yang, D., Zhang, C., Ming, P., Li, B., and Yang, S., Efficient synthesis of Pt–Co nanowires as cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells, *RSC Adv.*, 2020, vol. 10, p. 6287. <https://doi.org/10.1039/D0RA00264J>
9. Khudhayer, W.J., Shaikh, A.U., and Karabacak, T., Platinum Nanorod Arrays with Preferred Morphological and Crystal Properties for Oxygen Reduction Reaction, *Adv. Sci. Lett.*, 2011, vol. 4, p. 3551. <https://doi.org/10.1166/asl.2011.1867>
10. Nash, A. and Nash, P., The Ni–Pd (Nickel–Palladium) system, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 1984, vol. 5, p. 446. <https://doi.org/10.1007/BF02872890>
11. Yi, Y., Weinberg, G., Prenzel, M., Greiner, M., Heumann, S., Becker, S., and Schlögl, R., Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catal. Today*, 2017, vol. 295, p. 32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.013>
12. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Кочергин В.К. Влияние плазмозлектрохимической обработки стеклоглеродного электрода на обратимые и необратимые электродные реакции. *Электрохимия*. 2019. Т. 55. С. 854. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kochergin, V.K., Effect of Plasma-Assisted Electrochemical Treatment of Glassy Carbon Electrode on the Reversible and Irreversible Electrode Reactions, *Russ. J. Electrochem.*, 2019, vol. 55, p. 663.] <https://doi.org/10.1134/S102319351907005X> <https://doi.org/10.1134/S0424857019070053>
13. Podlovchenko, B.I., Maksimov, Yu.M., Gladysheva, T.D., and Volkov, D.S., Role of oxides in the electrochemical dissolution of Pd and its alloys, *Mendeleev Commun.*, 2021, vol. 31, p. 561. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.07.042>
14. Wang, K.-W., Chung, S.-R., and Liu, C.-W., Surface Segregation of $\text{Pd}_x\text{Ni}_{100-x}$ Alloy Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 2008, vol. 112, p. 10242. <https://doi.org/10.1021/jp800908k>
15. Yan, R.-W. and Jin, B.-K., Study of the electrochemical oxidation mechanism of formaldehyde on gold electrode in alkaline solution, *Chin. Chem. Lett.*, 2013, vol. 24, p. 159. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.01.023>
16. Gor'kov, K.V., Talagaeva, N.V., Kleinikova, S.A., Dremova, N.N., Vorotyntsev, M.A., and Zolotukhina, E.V., Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 345, p. 136164. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136164>
17. Doronin, S.V., Manzhos, R.A., and Krivenko, A.G., EDL structure and peculiarities of ferricyanide cyclic voltammetry for silver deposits on gold, *Electrochem. Commun.*, 2015, vol. 57, p. 35. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.05.003>