



ЭЛЕКТРОХИМИЯ/ELECTROCHEMISTRY

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69> EDN: JMXHRW

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНАМИ ПАЛЛАДИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Научная статья

Лебедева Э.М.¹, Шамсутдинов А.А.², Казанцев Д.К.³, Гайнуллин Р.Р.⁴, Зиннатуллин А.Л.⁵, Эндерс П.Я.⁶, Низамеева Г.Р.⁷, Губайдуллина А.М.⁸, Зиганшина А.Ю.⁹, Низамеев И.Р.¹⁰, Кадилов М.К.^{11,*}⁴ ORCID : 0000-0002-0602-0470;⁹ ORCID : 0000-0003-4507-9923;¹¹ ORCID : 0000-0003-3204-8431;^{1, 2, 6, 7, 9, 10, 11} Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Российская Федерация^{3, 4, 6, 7, 8, 10, 11} Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Российская Федерация⁵ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (kamaka59[at]gmail.com)

Предложена: 07.07.2026; Принята: 11.09.2026; Опубликовано: 17.09.2026

Аннотация

В данном исследовании проведён комплексный анализ структурных, коллоидных и электрокаталитических свойств наночастиц палладия (PdNP), стабилизированных двумя заряженными производными каликсаренов: отрицательно заряженным пирогаллол[4]ареном $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-3\text{COONa})_4$ (заряд -12) и положительно заряженным резорцин[4]ареновым кавитандом $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-\text{bpe})_4$ (заряд $+8$). Синтезированные наноконпозиты охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС), ζ -потенциометрии. Гидродинамические диаметры составили 16 ± 5 нм для анионной системы и 18 ± 1 нм для катионной, ζ -потенциалы -28 ± 2 мВ и $+37 \pm 3$ мВ соответственно, что подтверждает высокую коллоидную стабильность. Электрохимические исследования с использованием циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) показали, что PdNP-[$\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-3\text{COONa})_4$] проявляет превосходную активность в реакции восстановления кислорода (РВК) с числом переносимых электронов 3.2–3.6, что указывает на преимущественно четырёхэлектронный путь. Испытания в мембранно-электродном блоке (МЭБ) в составе протонно-обменной мембранной топливной ячейки (ПОМТЭ) при 80 °С продемонстрировали максимальную удельную мощность $187 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ для анионной системы и $51 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ для катионной. Показано, что архитектура лиганда критически влияет на каталитическую активность: карбоксилат-функционализированный пирогаллоларен создаёт оптимальный интерфейс для РВК, тогда как пиридиниевый резорцинарен демонстрирует ограниченную активность из-за сильного связывания с поверхностью палладия и стерических эффектов, что подтверждается данными электрохимического импеданса.

Ключевые слова: каликсарены, наночастицы палладия, реакция восстановления кислорода, электрокатализ, топливные элементы, стабилизация наночастиц, кавитанды, пирогаллоларены.

ELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF PALLADIUM NANOPARTICLES STABILISED BY CALIX[4]RESORCINARENES IN THE OXYGEN REDUCTION REACTION

Research article

Lebedeva E.M.¹, Shamsutdinov A.A.², Kazantsev D.K.³, Gainullin R.R.⁴, Zinnatullin A.L.⁵, Enders P.Y.⁶, Nizameeva G.R.⁷, Gubaidullina A.M.⁸, Ziganshina A.Y.⁹, Nizameev I.R.¹⁰, Kadirov M.K.^{11,*}⁴ ORCID : 0000-0002-0602-0470;⁹ ORCID : 0000-0003-4507-9923;¹¹ ORCID : 0000-0003-3204-8431;^{1, 2, 6, 7, 9, 10, 11} A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan', Russian Federation^{3, 4, 6, 7, 8, 10, 11} Kazan National Research Technological University, Kazan', Russian Federation⁵ Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

* Corresponding author (kamaka59[at]gmail.com)

Suggested: 07.07.2026; Accepted: 11.09.2026; Published: 17.09.2026

Abstract

This study presents a complex analysis of the structural, colloidal and electrocatalytic properties of palladium nanoparticles (PdNP) stabilised by two charged calixarene derivatives: the negatively charged pyrogallol[4]arene $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-3\text{COONa})_4$ (charge -12) and the positively charged resorcinol[4]arene cavitand $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-\text{bpe})_4$ (charge $+8$). The synthesised nanocomposites were characterised using IR spectroscopy, dynamic light scattering (DLS) and ζ -potentiometry. The hydrodynamic diameters were 16 ± 5 nm for the anionic system and 18 ± 1 nm for the cationic system, whilst the ζ -potentials were -28 ± 2 mV and $+37 \pm 3$ mV, respectively, confirming high colloidal stability. Electrochemical studies using cyclic voltammetry (CV) and rotating disc voltammetry (RDV) showed that PdNP-[$\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-3\text{COONa})_4$] exhibits excellent activity in the oxygen reduction reaction (ORR) with a number of transferred electrons of 3.2–3.6, which indicates a predominantly

four-electron pathway. Tests in a membrane-electrode assembly (MEA) within a proton-exchange membrane fuel cell (PEMFC) at 80 °C demonstrated a maximum specific power of 187 mW·cm⁻² for the anionic system and 51 mW·cm⁻² for the cationic system. It has been shown that the ligand architecture has a critical influence on catalytic activity: carboxylate-functionalised pyrogallolarene provides an optimal interface for ORR, whereas pyridine-functionalised resorcinol exhibits limited activity due to strong binding to the palladium surface and steric effects, as confirmed by electrochemical impedance data.

Keywords: calixarenes, palladium nanoparticles, oxygen reduction reaction, electrocatalysis, fuel cells, nanoparticle stabilisation, cavitands, pyrogallolarenes.

Введение

Протонно-обменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ) являются одной из наиболее перспективных технологий преобразования химической энергии в электрическую с высокой эффективностью и нулевым уровнем выбросов парниковых газов [1], [2]. Однако широкое коммерческое внедрение ПОМТЭ сдерживается высокой стоимостью и ограниченной доступностью платиновых катализаторов, используемых на катоде для реакции восстановления кислорода (РВК) [3], [4]. РВК является кинетически замедленным процессом, определяющим общую производительность топливного элемента, и требует эффективных катализаторов для обеспечения практически приемлемых скоростей реакции [5], [6].

Палладий рассматривается как один из наиболее перспективных заменителей платины для РВК благодаря сходной электронной структуре, более высокой толерантности к метанолу и потенциально более низкой стоимости [7], [8]. Однако наночастицы палладия (PdNP) подвержены агрегации и окислению в условиях эксплуатации топливных элементов, что приводит к деградации каталитической активности [9], [10]. Кроме того, неоптимальная энергия связывания кислорода на поверхности палладия ограничивает его каталитическую активность по сравнению с платиной [11], [12]. Для решения этих проблем разработаны различные стратегии, включая легирование неметаллами, формирование сплавов, деформационный инжиниринг и функционализацию поверхности органическими лигандами [13], [14], [15], [17].

Каликсарены представляют собой хорошо известный класс макроциклических соединений, широко используемых в сенсорике, разделительной технике и создании функциональных материалов [18], [23]. Эти циклические олигомеры обладают характерной архитектурой «чаши» и могут быть функционализированы на верхнем и нижнем ободах [24]. Каликсарены на основе резорцина и пирогаллола обладают повышенной функциональностью по сравнению с классическими аналогами на основе фенола: до восьми (резорцинарены) или двенадцати (пирогаллоларены) функциональных групп доступны для модификации верхнего обода [25], [26]. Уникальные структурные особенности каликсаренов, включая способность организовывать функциональные группы в пространственно определённой конфигурации, делают их универсальной платформой для создания композитных материалов с заданными свойствами [27].

Функционализация поверхности металлических наночастиц каликсаренами в последнее время стала эффективной стратегией модулирования каталитических свойств [28], [29], [31]. В отличие от простых электростатических стабилизаторов, таких как цитрат, каликсарены могут обеспечивать хорошо определённую межфазную архитектуру с контролируемым пространственным расположением функциональных групп [32]. Жёсткий макроциклический каркас позволяет точно контролировать организацию поверхности, влияя на доступность субстрата, электронные эффекты и гидрофобность/гидрофильность межфазной границы — все эти факторы критически важны для электрокаталитической активности [33], [34], [35]. Наночастицы металлов, стабилизированные каликсаренами, продемонстрировали повышенную стабильность, селективность и долговечность в различных каталитических приложениях, включая реакции гидрирования, окисления и электрохимические процессы [36], [37], [38], [39].

Особый интерес представляет использование заряженных каликсаренов для стабилизации наночастиц палладия с одновременной модуляцией их электрохимических свойств [40]. Заряженные группы на верхнем ободе каликсаренов могут обеспечивать сильные электростатические взаимодействия с поверхностью наночастиц, эффективно предотвращая их агрегацию в процессе синтеза и эксплуатации [41]. Кроме того, природа и знак заряда могут влиять на локальный pH у поверхности катализатора, адсорбцию кислорода и промежуточных продуктов РВК, а также на транспорт протонов в каталитическом слое [42], [43]. Однако систематические исследования влияния заряда и структуры каликсаренового лиганда на электрокаталитические свойства PdNP в РВК в литературе представлены ограниченно.

В данной работе представлены результаты систематического исследования структурных, коллоидных и электрокаталитических свойств наночастиц палладия, стабилизированных двумя водорастворимыми производными каликсаренов с противоположным знаком заряда на верхнем ободе: отрицательно заряженным додецилкарбокситетрагидроксibuтил-каликс[4]резорцинареном $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-3\text{COONa})_4$ (пирогаллоларен с карбоксилатными группами, заряд -12) и положительно заряженным тетраметилбиспиридиiniumэтилен-тетрагидроксibuтил-каликс[4]резорцинареном $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH}-\text{bpe})_4$ (резорцинареновый кавитанд с пиридиНИЕвыми группами, заряд +8) (рис. 1).

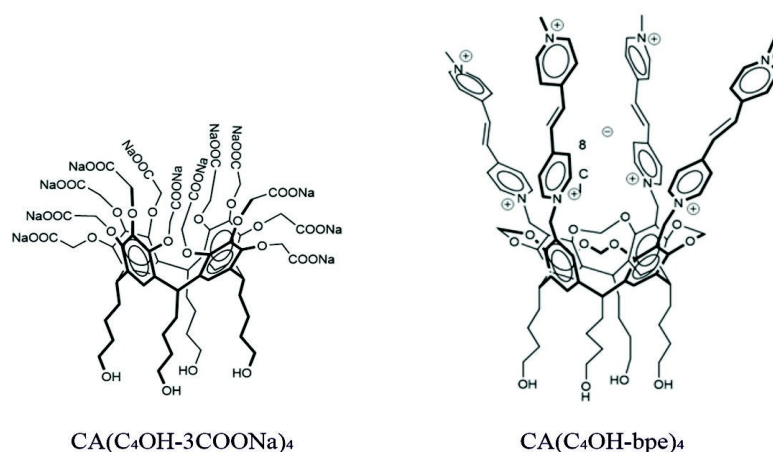


Рисунок 1 - Структурная и химическая формулы использованных каликс[4]резорцинаренов
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.1>

Проведён детальный анализ структуры и свойств наноконпозитов с использованием комплекса физико-химических методов, а их электрокаталитическая активность оценена как на вращающемся дисковом электроде в модельных электрохимических условиях, так и в реальных условиях работы одноэлементной ПОМТЭ. Полученные результаты демонстрируют критическое влияние архитектуры каликсаренового лиганда на каталитические свойства и открывают новые возможности для дизайна эффективных электрокатализаторов на основе палладия для топливных элементов.

Основные результаты

2.1. Синтез и структурные свойства PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] и PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄]

Наночастицы палладия, стабилизированные каликсаренами, синтезировали методом химического восстановления тетрахлоропалладата(II) натрия аскорбиновой кислотой в присутствии 0,2 эквивалента каликсарена (рис. 2).

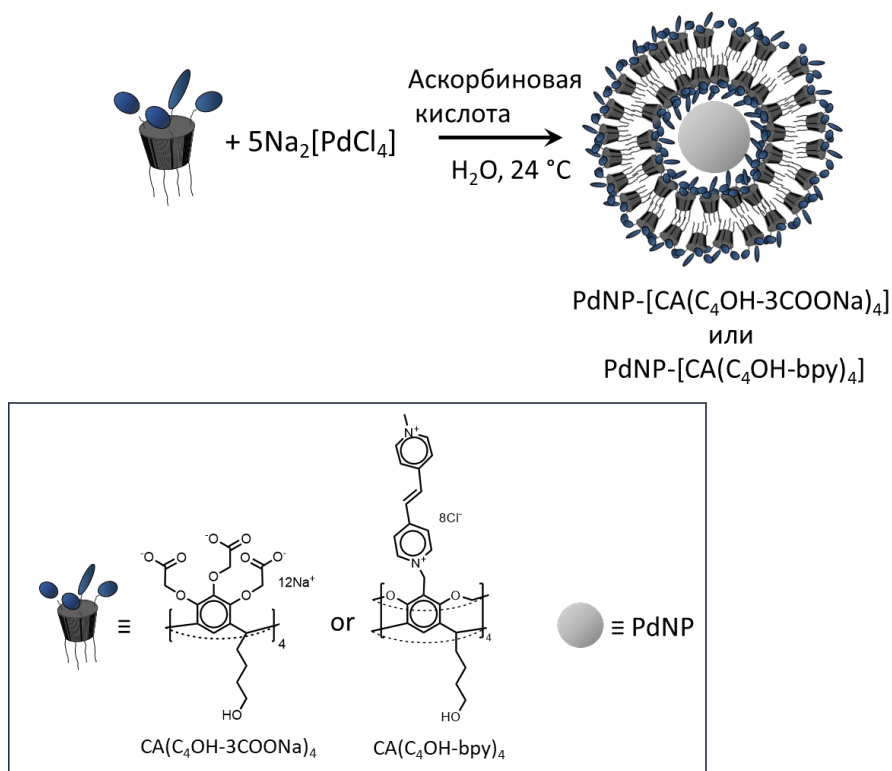


Рисунок 2 - Синтез PdNP-[CA-(C₄OH-3COONa)₄] и PdNP-[CA-(C₄OH-bpe)₄]

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.2>

В ИК-спектре композита PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] наблюдается сдвиг полосы колебаний карбоксильных групп с 1609 см⁻¹ до 1618 см⁻¹, что указывает на взаимодействие каликсарена с поверхностью наночастиц палладия через карбоксильные фрагменты (рис. 3А). Кроме того, в спектре композита регистрируется полоса колебаний COOH-

группы при 1708 см^{-1} , что позволяет предположить наличие внутри- или межмолекулярных водородных связей между карбоксилатными группами.

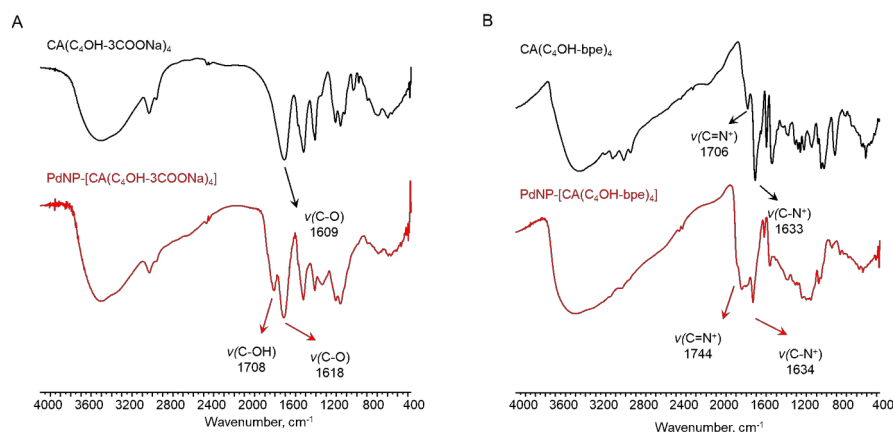


Рисунок 3 - ИК спектры (A) $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4$ и $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$; (B) $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-bpe})_4$ и $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-bpe})_4]$ в KBr

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.3>

По данным динамического рассеяния света (ДРС) гидродинамический диаметр композитов $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ составляет $16 \pm 5\text{ нм}$ (рис. 4). Электрофоретическое рассеяние света показало, что поверхностный потенциал композита (ζ -потенциал) равен $-28 \pm 2\text{ мВ}$, что свидетельствует не только о стабильности системы в водных средах, но и о наличии карбоксильных групп на поверхности композита. Таким образом, комбинация данных ИК-спектроскопии и значений ζ -потенциала позволяет заключить, что в композите $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ наночастицы палладия покрыты бислоем или мультислоями (рис. 2). Первый слой формируется за счёт взаимодействия карбоксилатных групп с поверхностью PdNP, а второй (или внешний слой в случае формирования мультислойной структуры) за счёт их ориентации в водной среде.

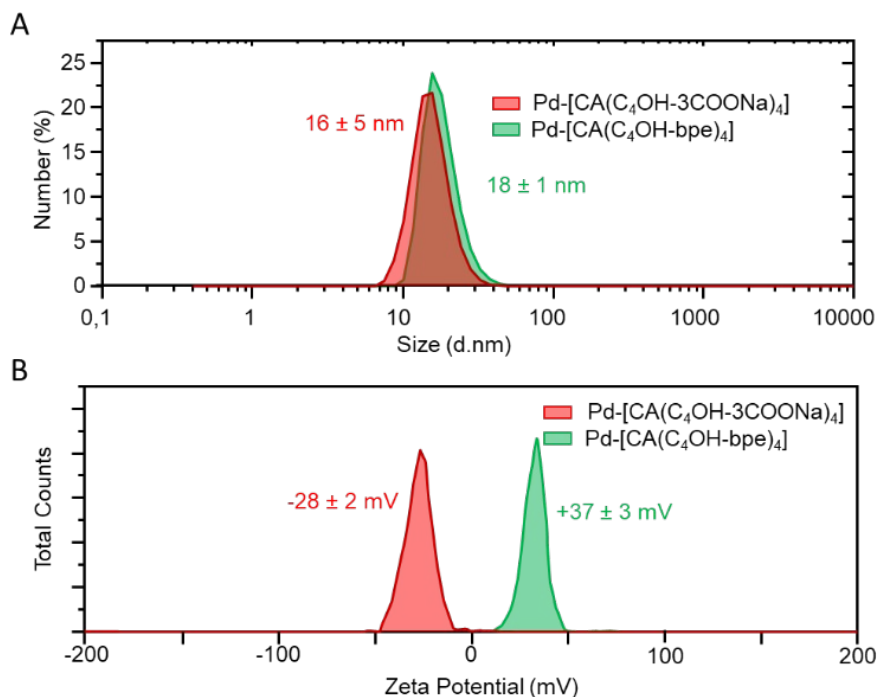


Рисунок 4 - Для композитов $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ и $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-bpe})_4]$:
A) распределение частиц по размерам по данным ДРС; B) распределение ζ -потенциала, $\text{C}(\text{Pd}) = 2.5\text{ mM}$, $\text{C}(\text{CA}) = 0.5\text{ mM}$, H_2O , 25°C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.4>

Для композита PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] также предполагается образование би- или мультислоев на поверхности наночастиц палладия. Аналогично композиту PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄], в ИК-спектре PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] наблюдается сдвиг полос колебаний пиридиновых групп, по сравнению со свободным каликсареном CA(C₄OH-bpe)₄, что свидетельствует о взаимодействии пиридиновых фрагментов с поверхностью наночастиц (рис. 3В). В отличие от PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄], композит PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] характеризуется положительным ζ-потенциалом (+37 ± 3 мВ), что подтверждает его устойчивость в водных растворах и ориентацию пиридиновых групп в сторону водной среды (рис. 2). Гидродинамический диаметр частиц PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] составляет 18 ± 1 нм (рис. 3А), что несколько больше, чем у аналога с карбоксилатными группами.

2.2. Электрохимические исследования стабилизированных наночастиц палладия

Электрокаталитическую активность электродов на основе PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] и PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] изучали методом циклической вольтамперометрии. Измерения проводили в насыщенном кислородом водном растворе 0,5 М Н₂SO₄ при комнатной температуре. Для корректного выделения вклада реакции восстановления кислорода фоновые ЦВА-кривые тех же образцов регистрировали в инертной атмосфере аргона. Полученные циклические вольтамперограммы представлены на рис. 5.

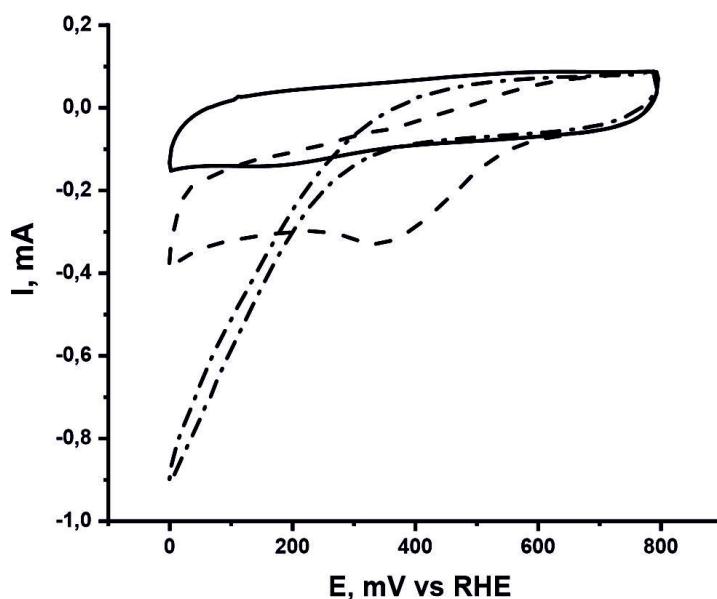


Рисунок 5 - ЦВА-кривые комплексов PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄](пунктир) и PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄](пунктир-точка) в 0,5 М Н₂SO₄, насыщенном O₂ и Ar (сплошная- PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄]), при скорости сканирования 50 мВ/с

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.5>

Сравнительный анализ ЦВА-кривых, записанных в кислородной и инертной средах, выявил существенное различие между образцами. Для PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] наблюдается хорошо выраженный катодный пик при потенциале 335 мВ относительно обратимого водородного электрода (RHE), что соответствует восстановлению молекулярного кислорода. Напротив, у PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] данный пик полностью отсутствует – токи в кислородной и аргонной атмосферах практически совпадают. Этот факт однозначно указывает на то, что только PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] проявляет заметную электрокаталитическую активность по отношению к РВК в кислой среде.

Полученное различие в активности между двумя типами каликс[4]резорцинаренов, по-видимому, обусловлено различиями в структуре стабилизирующих лигандов. CA(C₄OH-3COONa)₄ содержит додецилкарбокси- и тетрагидроксипутильные фрагменты, которые могут обеспечивать более эффективную стабилизацию наночастиц палладия, а также способствовать переносу протонов и электронов к активным центрам. CA(C₄OH-bpe)₄, несущий тетраметилбиспиридиновые этиленовые группы, вероятно, создаёт стерические или электростатические препятствия для доступа кислорода к поверхности палладия либо изменяет электронную плотность на наночастицах, что подавляет адсорбцию и активацию O₂. Таким образом, выбор стабилизирующего агента является критическим фактором, определяющим каталитические свойства наночастиц палладия.

2.3. Механизм восстановления кислорода и определение числа электронов

Как известно, молекулярный кислород в кислых водных растворах может восстанавливаться по двум основным путям:

2-электронный механизм с образованием пероксида водорода: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$;

4-электронный механизм с прямым восстановлением до воды: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$.

Двухэлектронный путь является нежелательным для применения в топливных элементах с протонообменной мембраной, поскольку образующийся H_2O_2 — сильный окислитель, вызывающий деградацию мембраны и компонентов электродных слоёв. Поэтому разработка катализаторов, обеспечивающих преимущественно четырёхэлектронное восстановление кислорода, представляет собой ключевую задачу.

Для количественной оценки числа электронов n , участвующих в РВК на электрокатализаторе $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$, был выполнен анализ кинетических параметров в рамках уравнения Коутецкого-Левича. Этот метод основан на измерении предельного диффузионного тока на вращающемся дисковом электроде как функции квадратного корня из угловой скорости вращения. На рис. 6А представлены линейные вольтамперные кривые для $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ при различных скоростях вращения электрода (от 400 до 2500 об/мин). Соответствующие графики Коутецкого-Левича в координатах j^{-1} от $\omega^{-1/2}$ приведены на рис. 6В.

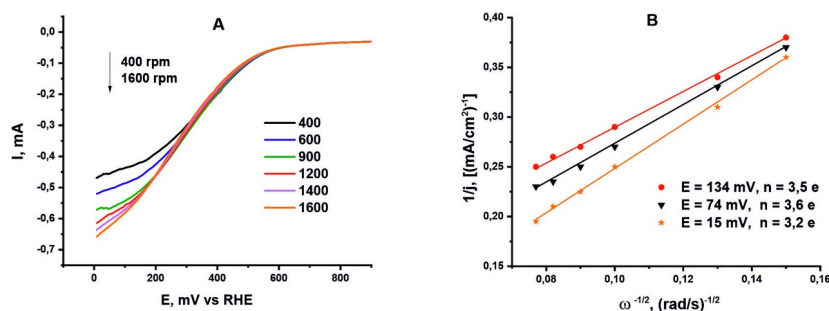


Рисунок 6 - (А) ЛВА-кривые электрокатализатора $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ при различных скоростях вращающегося дискового электрода; (В) соответствующие графики Коутецкого-Левича при различных значениях потенциала

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.6>

Наклоны зависимостей Коутецкого-Левича были рассчитаны для трёх значений потенциала: 15, 74 и 134 мВ отн. RHE. Во всех случаях наблюдается линейная зависимость, что указывает на диффузионно-контролируемый характер процесса в данной области потенциалов. Рассчитанные значения n составили 3,2; 3,6 и 3,5, соответственно. Видно, что число электронов слабо зависит от приложенного потенциала и находится в интервале между 2 и 4. Это свидетельствует о смешанном механизме восстановления кислорода на $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ который включает параллельное протекание двух- и четырёхэлектронного процессов. Среднее значение $n \approx 3,4$ означает, что примерно 70% восстановленного кислорода превращается непосредственно в воду, а 30% — в пероксид водорода. Для практического применения в ПОМТЭ такое значение является приемлемым, но уступает коммерческим платиновым катализаторам (где n обычно близко к 4). Тем не менее, полученный результат демонстрирует, что модификация наночастиц палладия каликс[4]резорцинареном $\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4$ позволяет существенно сместить механизм в сторону четырёхэлектронного пути по сравнению с немодифицированными Pd-частицами.

2.4. Испытания в мембранно-электродных блоках и оценка мощностных характеристик

Для оценки реального каталитического действия в условиях, приближенных к практическим, образец $\text{PdNP-}[\text{CA}(\text{C}_4\text{OH-3COONa})_4]$ был испытан в составе мембранно-электродного блока протонообменного топливного элемента. Плотность нанесения металлического палладия на катоде составляла $0,078 \text{ мг}_{\text{Pd}}/\text{см}^2$. Анодом служил коммерческий платиновый катализатор Pt/C (20 мас.% Pt) с загрузкой $1 \text{ мг}_{\text{Pt}}/\text{см}^2$. В качестве мембраны использовался Nafion. Для сравнения был собран эталонный МЭБ с Pt/C как на аноде, так и на катоде (при одинаковой загрузке платины $1 \text{ мг}/\text{см}^2$). Диагностические кривые (поляризационные и мощностные) представлены на рис. 7, а сводные характеристики — в табл. 1.

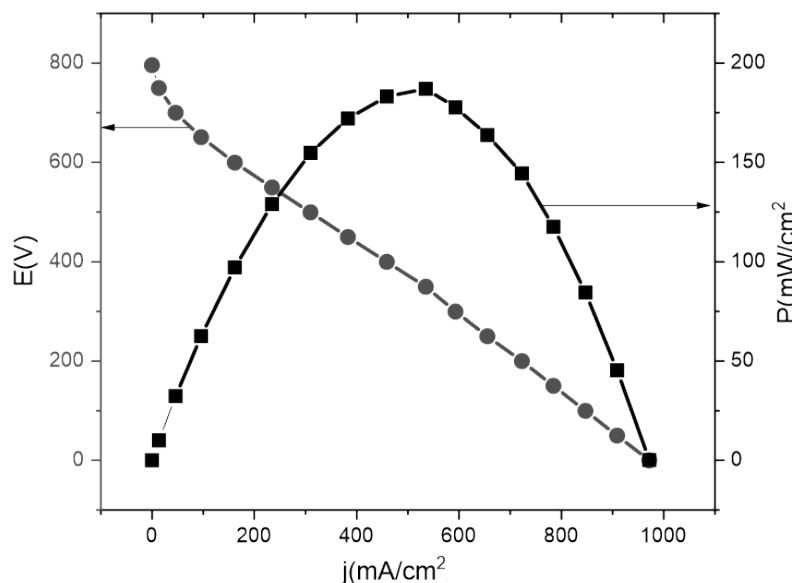


Рисунок 7 - Поляризационная кривая и кривая зависимости плотности мощности от плотности тока ПОМТЭ на основе PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] в качестве катода
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.7>

Таблица 1 - Значения напряжения холостого хода (НХХ), максимальной плотности мощности и тока для ПОМТЭ на основе Pt/C/Nf/ PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] с катодным катализатором PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] и анодным катализатором с использованием Pt/C в сравнении с ПОМТЭ с МЭБ Pt/C/Nf/Pt/C

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2026.171.69.8>

Анодный катализатор	Катодный катализатор	НХХ, мВ	Максимальная плотность тока, мА/см ²	Максимальная плотность мощности, мВт/см ²
Pt/C	PdNP-[CA(C ₄ OH-3COONa) ₄]/C	800	593	178
Pt/C	Pt/C	998	3048	677

Для МЭБ на основе PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] НХХ составило 800 мВ. Это значение ниже, чем для Pt/C (998 мВ), что связано с более низкой собственной активностью палладия в РВК и, возможно, с частичным проникновением кислорода через мембрану или с остаточными примесями. Тем не менее, величина 800 мВ является удовлетворительной для недорогого катализатора и указывает на отсутствие коротких замыканий и приемлемую газоплотность МЭБ.

Максимальная плотность мощности, достигнутая на МЭБ с PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄], составила 178 мВт/см² при плотности тока 593 мА/см². Для сравнения, эталонный МЭБ на основе Pt/C дал максимальную мощность 677 мВт/см² при плотности тока 3048 мА/см². Хотя абсолютная мощность PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] ниже почти в 3,8 раза, важно подчеркнуть, что загрузка палладия в 12,8 раз меньше (0,078 мг/см² против 1 мг/см² Pt). Если пересчитать удельную мощность на массу драгоценного металла, то для PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] получаем 2274 мВт/мг_{Pd}, тогда как для Pt/C — 677 мВт/мг_{Pt}. Таким образом, массовая эффективность катализатора PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] более чем в три раза превосходит коммерческий платиновый аналог. Это убедительно свидетельствует о высокой степени использования активных центров в палладиевых наночастицах, стабилизированных CA(C₄OH-3COONa)₄.

Полученные результаты открывают возможность значительного снижения содержания драгоценных металлов в катодных слоях топливных элементов. Палладий, хотя и относится к платиновой группе, является более доступным и дешёвым по сравнению с платиной. Использование каликс[4]резорцинаренов в качестве стабилизаторов позволяет получать высокодисперсные наночастицы с узким распределением по размерам, что предотвращает их агрегацию и спекание в процессе работы МЭБ. Несмотря на то, что PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] уступает Pt/C по абсолютным значениям плотности мощности, дальнейшая оптимизация состава каталитического слоя (например, увеличение загрузки до 0,2-0,3 мг/см², модификация углеродного носителя, подбор иономера) может позволить приблизиться к

показателям платиновых катализаторов. Отсутствие активности у PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] подчёркивает важность направленного дизайна стабилизирующих лигандов.

Заключение

В работе проведён комплексный анализ структурных, коллоидных и электрокаталитических свойств наночастиц палладия, стабилизированных двумя заряженными производными каликсаренов: отрицательно заряженным CA(C₄OH-3COONa)₄ (заряд -12) и положительно заряженным CA(C₄OH-bpe)₄ (заряд +8). Основные результаты и выводы:

Коллоидные свойства. Оба каликсарена обеспечивают формирование стабильных коллоидных систем PdNP с гидродинамическими диаметрами 16 ± 5 нм (анионная система) и 18 ± 1 нм (катионная система). Высокие значения ζ -потенциала (-28 ± 2 мВ и $+37 \pm 3$ мВ соответственно) подтверждают эффективную электростатическую стабилизацию наночастиц. Данные ИК-спектроскопии и ζ -потенциометрии свидетельствуют о формировании бислойной/мультибислойной структуры каликсаренов на поверхности палладия с ориентацией заряженных групп в сторону водной среды.

Электрокаталитическая активность. PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] демонстрирует превосходную активность в РВК с числом переносимых электронов 3.2–3.6, что указывает на преимущественно четырёхэлектронный путь восстановления кислорода. В испытаниях в МЭБ этот катализатор показал максимальную плотность мощности $178 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ при 80 °С, что является одним из лучших результатов для палладиевых катализаторов.

Влияние архитектуры лиганда. Катионная система PdNP-[CA(C₄OH-bpe)₄] показывает существенно более низкую активность ($51 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ в МЭБ) из-за комбинации электростатических, стерических и координационных эффектов: сильного связывания пиридиновых групп с поверхностью палладия, блокирующего активные центры; электростатического отталкивания протонов от положительно заряженной поверхности; стерических препятствий от объёмных винилипиридиновых заместителей; возможной деградации лиганда в условиях электрохимических измерений.

Механистические аспекты. Различия в активности обусловлены комплексом факторов, включая природу функциональных групп, стерические эффекты, электростатическое взаимодействие с протонами, стабильность лиганда и структуру бислойной оболочки. Карбоксилат-функционализированный пирогаллоларен создаёт оптимальный интерфейс для РВК благодаря слабому связыванию с поверхностью, отрицательному заряду, способствующему привлечению протонов, и рыхлой структуре оболочки, обеспечивающей доступность активных центров.

Полученные результаты демонстрируют, что каликсарены являются эффективными стабилизаторами для наночастиц палладия, а правильный выбор структуры лиганда позволяет не только обеспечить коллоидную стабильность, но и значительно повысить каталитическую активность. Анионная система PdNP-[CA(C₄OH-3COONa)₄] с плотностью мощности $178 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ является одним из лучших примеров палладиевых катализаторов для ПОМТЭ и представляет значительный интерес для дальнейших исследований. Дальнейшая оптимизация может включать модификацию структуры каликсарена, введение углеродного носителя, контроль размера наночастиц и легирование палладия вторыми металлами.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН № 124050300053-5.

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Funding

The reported study was funded by the government assignment for FRC Kazan Scientific Center of RAS No. 124050300053-5.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Debe M.K. Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells / M.K. Debe // Nature. — 2012. — Vol. 486. — P. 43–51.
2. Wang Y. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research / Y. Wang, K.S. Chen, J. Mishler [et al.] // Appl. Energy. — 2011. — Vol. 88. — P. 981–1007.
3. Shao M. Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction / M. Shao, Q. Chang, J.-P. Dodelet [et al.] // Chem. Rev. — 2016. — Vol. 116. — P. 3594–3657.
4. Seh Z.W. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design / Z.W. Seh, J. Kibsgaard, C.F. Dickens [et al.] // Science. — 2017. — Vol. 355. — P. eaad4998.
5. Gasteiger H.A. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs / H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli [et al.] // Appl. Catal. B. — 2005. — Vol. 56. — P. 9–35.
6. Stamenkovic V.R. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces / V.R. Stamenkovic, B.S. Mun, M. Arenz [et al.] // Nat. Mater. — 2007. — Vol. 6. — P. 241–247.
7. Antolini E. Palladium in fuel cell catalysis / E. Antolini // Energy Environ. Sci. — 2009. — Vol. 2. — P. 915–931.



8. Wang M. Recent progress in palladium-nonmetal nanostructure development for fuel cell applications / M. Wang, L. Li, M. Wang [et al.] // *NPG Asia Mater.* — 2022. — Vol. 14. — P. 78.
9. Koper M.T.M. Structure sensitivity and nanoscale effects in electrocatalysis / M.T.M. Koper // *Nanoscale.* — 2011. — Vol. 3. — P. 2054–2073.
10. Zheng J. Palladium nanoparticles with different morphologies for the oxygen reduction reaction / J. Zheng, Y. Chen, L. Fan [et al.] // *Chem. Commun.* — 2019. — Vol. 55. — P. 2757–2760.
11. Nørskov J.K. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode / J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir [et al.] // *J. Phys. Chem. B.* — 2004. — Vol. 108. — P. 17886–17892.
12. Kulkarni A. Understanding catalytic activity trends in the oxygen reduction reaction / A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel [et al.] // *Chem. Rev.* — 2018. — Vol. 118. — P. 2302–2312.
13. Xiao W. Recent advances of structurally ordered intermetallic nanoparticles for electrocatalysis / W. Xiao, W. Lei, M. Gong [et al.] // *ACS Catal.* — 2018. — Vol. 8. — P. 3237–3256.
14. Zhang J. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters / J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter [et al.] // *Science.* — 2007. — Vol. 315. — P. 220–222.
15. Zhu Y. Pd-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / Y. Zhu, L. Zhang, C. Hu [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* — 2021. — Vol. 9. — P. 24731–24764.
16. Li C. Recent advances in palladium-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / C. Li, H. Wang, C. Li [et al.] // *Small.* — 2022. — Vol. 18. — P. 2105969.
17. Chen C. Highly crystalline multimetallic nanoframes with three-dimensional electrocatalytic surfaces / C. Chen, Y. Kang, Z. Huo [et al.] // *Science.* — 2014. — Vol. 343. — P. 1339–1343.
18. Marcos P.M. Recent advances in calixarene-based fluorescent sensors for biological applications / P.M. Marcos, M.N. Berberan-Santos // *Sensors.* — 2024. — Vol. 24. — P. 7181.
19. Wang K. The versatile applications of calix[4]resorcinarene-based cavitands / K. Wang, K. Yan, Q. Liu [et al.] // *Molecules.* — 2024. — Vol. 29. — P. 5854.
20. Chung T.-S. The potential of calixarenes for membrane separation / T.-S. Chung, J.-Y. Lai // *Chem. Eng. Res. Des.* — 2022. — Vol. 183. — P. 538–545.
21. Li N. Application of resorcinarene derivatives in chemical separations / N. Li, R.G. Harrison, J.D. Lamb // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* — 2014. — Vol. 78. — P. 39–60.
22. Gezici O. Calixarene-engineered surfaces and separation science / O. Gezici, M. Bayrakci // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* — 2015. — Vol. 83. — P. 1–18.
23. Sharma V.S. Calixarene functionalized supramolecular liquid crystals and their diverse applications / V.S. Sharma, V.K. Vishwakarma, P.S. Shrivastav [et al.] // *ACS Omega.* — 2022. — Vol. 7. — P. 45752–45796.
24. Gutsche C.D. Calixarenes: An Introduction / C.D. Gutsche. — 2nd ed. — Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2008.
25. Ikeda A. Novel cavity design using calix[n]arene skeletons: Toward molecular recognition and metal binding / A. Ikeda, S. Shinkai // *Chem. Rev.* — 1997. — Vol. 97. — P. 1713–1734.
26. Nimse S.B. Biological applications of functionalized calixarenes / S.B. Nimse, T. Kim // *Chem. Soc. Rev.* — 2013. — Vol. 42. — P. 366–386.
27. Mutihac L. Calixarenes as functional materials for sensing and separation / L. Mutihac, R. Mutihac // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* — 2022. — Vol. 102. — P. 355–370.
28. Balasubramanian R. Encapsulation and functionalization of nanoparticles in crosslinked resorcinarene shells / R. Balasubramanian, Y.-G. Kwon, A. Wei // *J. Mater. Chem.* — 2007. — Vol. 17. — P. 105–112.
29. Sultanova E.D. Photocatalytic properties of hybrid materials based on a multicharged polymer matrix with encoated TiO₂ and noble metal (Pt, Pd or Au) nanoparticles / E.D. Sultanova, I.R. Nizameev, K.V. Kholin [et al.] // *New J. Chem.* — 2020. — Vol. 44. — P. 7169–7174.
30. Shumatbaeva A.M. Synthesis of Ag-AgCl nanoparticles capped by calix[4]resorcinarene-mPEG conjugate and their antimicrobial activity / A.M. Shumatbaeva, J.E. Morozova, Y.V. Shalaeva [et al.] // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* — 2020. — Vol. 602. — P. 125124.
31. Montasser I. Solid lipid nanoparticle-based calix[n]arenes and calix-resorcinarenes as building blocks: Synthesis, formulation and characterization / I. Montasser, P. Shahgaldian, F. Perret [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* — 2013. — Vol. 14. — P. 21899–21942.
32. Kashapov R. Emergence of nanoscale drug carriers through supramolecular self-assembly of RNA with calixarene / R. Kashapov, Y. Razuvayeva, N. Kashapova [et al.] // *Int. J. Mol. Sci.* — 2023. — Vol. 24. — P. 7911.
33. Leaym X. Synthesis of water-soluble highly charged and methylene-bridged resorcin[4]arenes / X. Leaym, S. Kraft, S.H. Bossmann // *Synthesis.* — 2008. — Vol. 6. — P. 932–942.
34. Ran X. Highly-effective palladium nanoclusters supported on para-sulfonated calix[8]arene-functionalized carbon nanohorns for ethylene glycol and glycerol oxidation reactions / X. Ran, Q. Qu, C. Liu [et al.] // *New J. Chem.* — 2018. — Vol. 42. — P. 11840–11847.
35. Carboni M. Calixarene-stabilized gold nanoparticles for direct ORR electrocatalysis / M. Carboni, A. Speghini, P. Bogno [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — Vol. 50. — P. 5468–5472.
36. Liu Y. A calixarene-protected palladium nanoparticle catalyst for Suzuki coupling reactions / Y. Liu, Y. Liu, S. Gao [et al.] // *Chem. Commun.* — 2019. — Vol. 5*. — P. 14422–14425.
37. Deng Y. Calixarene functionalized graphene oxide for enhanced electrochemical performance / Y. Deng, X. Li, Y. Wang [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* — 2020. — Vol. 8. — P. 12754–12763.



38. Zhang H. Calixarene-based supramolecular hydrogels for catalytic applications / H. Zhang, Z. Zhang, L. Zhang [et al.] // J. Mater. Chem. B. — 2021. — P. 6281–6297.
39. Kumar A. Calixarene stabilized metal nanoparticles: A review on synthesis and applications / A. Kumar, S. Pandey, D. Kumar // Coord. Chem. Rev. — 2022. — Vol. 462. — P. 214508.
40. Ertaş E. Synthesis and characterization of calixarene-stabilized palladium nanoparticles for catalytic applications / E. Ertaş, R. Işık, B. Çetinkaya [et al.] // Appl. Organomet. Chem. — 2018. — Vol. 32. — P. e4165.
41. Ozcan A. Calixarene-capped palladium nanoparticles for electrocatalytic oxygen reduction / A. Ozcan, A.S. Ozcan, E. Ertaş [et al.] // J. Electroanal. Chem. — 2021. — Vol. 898. — P. 115636.
42. Wu Z. Carboxylate-functionalized surfaces for enhanced ORR activity / Z. Wu, H. Lv, J. Li [et al.] // J. Phys. Chem. C. — 2020. — Vol. 124. — P. 26756–26764.
43. Park J. Interfacial engineering of Pt-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction / J. Park, A. Oh, H. Baik [et al.] // Nat. Commun. — 2020. — Vol. 11. — P. 5073.