

УДК 541.138.3

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В КИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ
НА СИСТЕМЕ НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА/УГЛЕРОДНЫЙ НОСИТЕЛЬ****О. В. Трипачев, М. Р. Тарасевич, Е. А. Малеева***Учреждение Российской академии наук
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
119991 Москва, Ленинский проспект, 31, Россия*

E-mail: tochem@rambler.ru

Поступила в редакцию 30.08.10 г.

Осуществлен синтез катализаторов различной степени дисперсности состава 20 Au/C. Полученные системы исследовали в реакции электровосстановления кислорода методами снятия циклических вольтамперограмм и поляризационных кривых. Установлено повышение скорости и глубины протекания процесса (с повышением числа электронов с 2 до 3.5) при переходе от компактного золота к наночастицам.

Ключевые слова: реакция восстановления кислорода, золото, синтез наночастиц, циклическая вольтамперометрия.

The synthesis of catalysts 20 Au / C with different degree of dispersion. These systems were investigated for activity in the oxygen electroreduction reaction with methods of the cyclic voltammograms and polarization curves. The increase of rate and depth of process (the number of electrons increases from 2 to 3.5) in the transition from compact to gold nanoparticles.

Key words: oxygen reduction reaction, gold, synthesis of nanoparticles, cyclic voltammetry.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из важнейших направлений в области электрокатализа и электрохимической энергетики является создание катализаторов, особенно катодных, не содержащих платины. Одним из возможных направлений является разработка катодных каталитических систем на основе золота, стоимость которого ниже, а коррозионная стабильность заметно выше по сравнению с платиной.

Однако золото является плохим катализатором электровосстановления кислорода, что связано, по-видимому, с низкой энергией адсорбции кислорода на поверхности золота [1, 2]. Данный факт не является неожиданным, так как атом золота, имея электронную конфигурацию ... 5d¹⁰6s¹, мало склонен к задействованию электронных орбиталей в образовании донорно-акцепторной связи с электронной оболочкой молекулы кислорода. Очевидно, что возможное повышение активности катализатора может быть достигнуто изменением электронной структуры атома золота с обязательным смещением части электронной плотности с 5d-орбитали. В работе [3] повышение каталитической активности наночастиц золота, нанесенных на Fe₂O₃, связано именно со смещением электронной плотности с атома Au на носитель. Можно предположить, что подобное изменение свойств будет наблюдаться для наночастиц золота, в которых поверхностные атомы будут характеризоваться повышенной электронной плотностью.

Для Pt и других металлов платиновой группы, характеризующихся высокими энергиями адсорбции кислорода, уменьшение размеров наночастиц металла ниже определенного предела (~ 5 нм) вызывает значительное снижение удельной активности металла в реакции электровосстановления кислорода. Это снижение при дальнейшем уменьшении размеров сказывается еще значительнее. Явление связано с возрастанием доли угловых атомов и рёбер, обладающих большим сродством к O и OH, затрудняющими адсорбцию на активных центрах молекулярного кислорода. Однако, согласно квантовомеханическим расчётам, для золота должна наблюдаться иная зависимость: с уменьшением размеров наночастиц удельная активность будет возрастать. В работе [4] расчётная кривая удельной активности золота имеет практически экспоненциальный характер. Активность возрастает на всем интервале от 10 нм до 2.5 нм, причем при размере наночастиц 2.5 нм прогнозируемая удельная активность наночастиц золота должна быть в 6–7 раз больше, чем у приведенного эталона – монокристалла Pt(111).

Имеется ряд работ, где исследовано влияние размера наночастиц золота на активность катализатора в реакции восстановления кислорода. В работе [5] рассмотрено влияние размера наночастиц в диапазоне 1.4–6.3 нм, синтезированных на подложках из углеродного материала и оксида титана, на их характеристики. Зависимость размер–активность свидетельствует о снижении удельной

активности с уменьшением размера наночастиц, причём она падает практически до нуля. Полученные результаты не подтверждают данных квантовохимических расчетов, это может быть обусловлено формированием частиц из газовой фазы, что приводит к отличию их структуры от прогнозируемой. В работе [6] также не было обнаружено возрастания активности наночастиц золота по сравнению с поликристаллом, что можно связать со свойствами исследуемого катализатора, а именно с широким распределением частиц по размерам.

В работах по синтезу наночастиц золота используются различные методы, в том числе химическое восстановление из солей [7], электрохимическое осаждение [8], напыление из газовой фазы [9], радиохимическое восстановление [10]. В сравнении с остальными методами, которые либо сложны в исполнении, либо приводят к получению слишком широкого диапазона размеров наночастиц, химическое восстановление золота обладает рядом преимуществ. Возможность выбора восстановителя и стабилизатора для процесса получения золя золотых наночастиц позволяет сформировать частицы размером 1.8–100 нм, при этом не изменяя значительно методику синтеза.

Главными задачами настоящей работы являлись разработка метода синтеза наночастиц (НЧ) золота различного размера и попытка установления взаимосвязи между размером наночастиц золота и их активностью в реакции электровосстановления кислорода в кислой среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез заключался в получении золя НЧ золота и последующем осаждении его на частицы суспензии дисперсного носителя, в качестве которого использовали сажу Vulcan XC 72 R с удельной поверхностью 250 м²/г.

Методика синтеза заключалась в следующем. В мерный стакан ёмкостью 1000 мл помещали 600 мл деионизованной воды, добавляли при перемешивании на магнитной мешалке 10 мл 1%-ного раствора цитрата натрия и аликвоту 3.2 мл маточного раствора золота (4.8 г золота в 500 мл). Раствор помещали на холодную баню (проточная вода, ~12°C) и продолжали перемешивание. К 10 мл 1%-ного раствора цитрата натрия добавляли навеску 30 мг борогидрида натрия. Раствор борогидрида сразу же при перемешивании вливали в раствор золота. Через 15–20 мин интенсивного перемешивания при охлаждении к смеси добавляли 120 мг носителя Vulcan XC72R, смоченного этанолом. Пере-

мешивание продолжали, не допуская нагревания смеси, до полного обесцвечивания раствора (примерно 6–10 ч). Полученный катализатор отмывали декантированием или на центрифуге многократным избытком деионизованной воды, упаривали досуха на водяной бане и высушивали в вакууме при температуре 60°C в течение 6 ч.

В синтезе использовали H[AuCl₄] (производитель ОАО «Аурат») в качестве прекурсора, в качестве восстановителя – Na[BH₄] (Aldrich) и гидроксилламин (хч), стабилизатор – трёхзамещенный цитрат натрия (хч) и поливинилпирролидон (M = 10⁴, Aldrich). Растворы были приготовлены на деионизованной воде.

На этапе получения наночастиц в виде коллоидного раствора были проведены спектрофотометрические исследования. Наличие на поверхности частиц золя так называемых поляритонов, склонных к возбуждению видимым светом [11], дает возможность по характеру спектра определить дисперсность коллоидной системы. На рис. 1 в качестве примера приведен спектр поглощения поверхностного плазмона для золя золота.

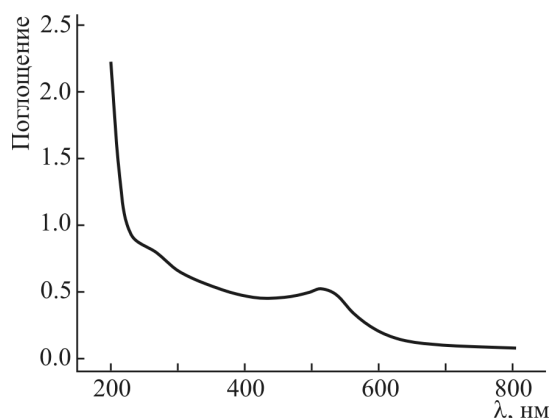


Рис. 1. Спектр поглощения поверхностного плазмона золя золота, полученного при стабилизации цитратом натрия

Наблюдаемый в спектре максимум при длине волны ~500 нм соответствует поглощению поверхностного плазмона частиц с наиболее часто встречающимся диаметром. Аналогично работе [12] вычисление размера частиц золя проводилось на основе аппроксимирующей зависимости при помощи специализированной программы обработки спектра. Наночастицы диаметром 50 нм и более заметного максимума поглощения в видимой области не имеют. В работе [13] сообщается, что и наночастицы размером менее 2.5 нм также не дают пика поглощения в видимой области. Таким образом, метод вполне применим для оценки параметров частиц размером 2.5–50 нм в коллоидной системе.

Исследования катализаторов проводились методом вращающегося дискового электрода. В качестве рабочего использовали пирографитовый электрод площадью 0.2 см². Поверхность электрода полировалась абразивной бумагой, затем промывалась этанолом и деионизованной водой. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую сетку, в качестве электрода сравнения – ртутносulfатный электрод. Потенциалы переводили в шкалу обратимого водородного электрода.

Наносили катализаторы из суспензии в воде. Для закрепления катализатора на поверхности пирографитового электрода в суспензию добавляли 0.1% (мас.) протонпроводящего полимера Nafion (1:4 в отношении к массе катализатора). Загрузка катализатора оптимизировалась из расчёта, что толщина полученного слоя катализатора должна быть меньше по сравнению с толщиной диффузионного слоя, а покрытие поверхности катализатором будет сплошным. На рис. 2 приведена зависимость удельной величины плотности тока при потенциале 0.3 В от количества нанесённого на электрод золота в составе катализатора.

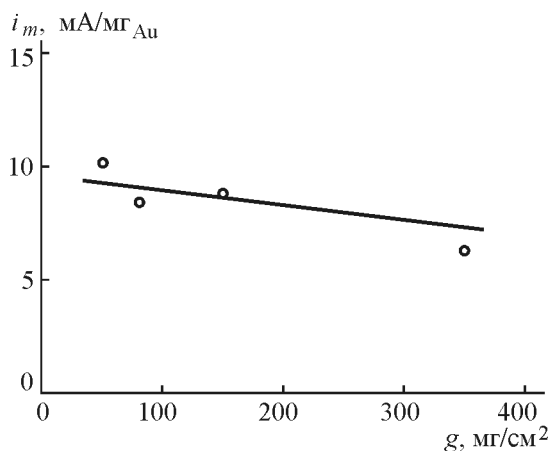


Рис. 2. Зависимость величины удельной плотности тока при 0.3 В от количества катализатора с удельной поверхностью 27.3 м²/г на электроде

Эта область потенциалов, как будет показано далее, соответствует чисто кинетическому режиму восстановления кислорода. Поскольку величина массовой активности (i_m) при потенциале 0.3 В практически не зависит от количества нанесенного катализатора при его загрузке до 150 мкг/см², в дальнейшем наносили катализатор из расчёта 150 мкг на 1 см² геометрической поверхности электрода.

Растворы готовили с использованием H₂SO₄ (осч) в деионизованной воде. Все измерения проводили в 0.5M H₂SO₄ при температуре 25±1°C.

Перед снятием кривых заряжения и поляризационных кривых осуществлялась продувка раствора соответственно аргоном и кислородом особой чистоты в течение 1 ч. Электрохимические измерения осуществляли на потенциостате Solartron SI 1287. Измерению поляризационных кривых предшествовало снятие ЦВА в атмосфере аргона в диапазоне -0.1...+1.68 В со скоростью 50 мВ/с – 15–20 циклов. Электрод во время исследования методом ЦВА не вращался. Поляризационные кривые снимали в атмосфере кислорода, начиная от стационарного потенциала, при различных скоростях вращения. Скорость развёртки составляла 5 мВ/с. На рис. 3 и 7 приведен катодный ход кривых.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены поляризационные кривые для катализатора с $S_{уд}$ 27.3 м²/г в 0.5M H₂SO₄ в зависимости от количества катализатора на электроде.

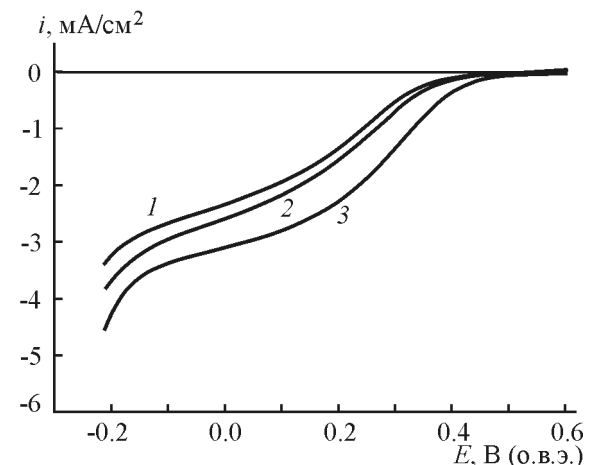


Рис. 3. Поляризационные кривые на 20Au/C при различной загрузке катализатора, мкг/см²: 1 – 50; 2 – 80; 3 – 150. 0.5 M H₂SO₄, 1500 об/мин. Скорость развёртки потенциала – 5 мВ/с

На основании приведённых данных можно наблюдать, что предельный диффузионный ток реакции восстановления кислорода возрастает с увеличением загрузки катализатора, причем смещение потенциала полуволны восстановления кислорода не превышает 30 мВ при переходе от 50 к 150 мкг/см² катализатора. Это обусловлено увеличением степени покрытия пирографитового электрода катализатором Au/C. При этом потенциал начала выделения водорода также изменяется незначительно. Тафелевские зависимости (рис. 4) в расчёте на единицу массы катализатора харак-

теризуются независимостью угла наклона и лишь незначительным изменением величины токов от загрузки катализатора.

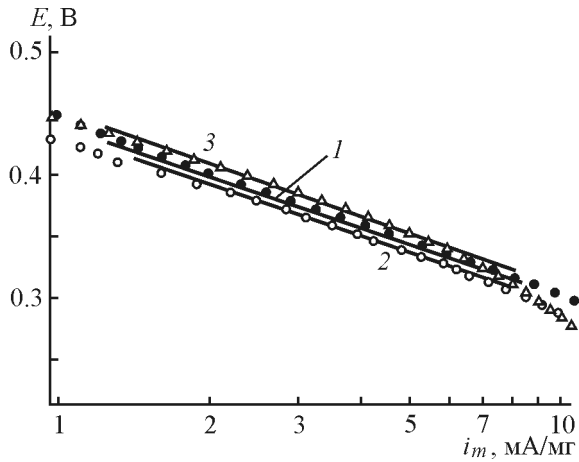


Рис. 4. Тафельские участки поляризационных кривых при различных загрузках катализатора 20Au/C: 1 – 50, 2 – 80, 3 – 150 мкг/см². 0.5M H₂SO₄, 1500 об/мин, 20°C

Величина тафельского наклона ~120 мВ на порядок тока говорит о том, что при малых перенапряжениях реакция контролируется стадией переноса первого электрона согласно уравнению: $O_2 + e^- = O_2^-$, что находится в соответствии с литературными данными [6].

Определение величины удельной поверхности металлической фазы катализаторов на основе

золота, синтезированных на углеродном материале, проводилась при помощи измерения кривых заряжения, по величине количества электричества, расходуемого на десорбцию кислорода. Десорбция кислорода на кривой заряжения характеризуется пиком, который можно использовать для расчёта активной площади как компактного золота [14], так и наночастиц. Для наночастиц золота (в том числе и при сравнении их с поликристаллическим золотом) авторы [7] использовали величину площади под пиком на вольтамперных кривых (ЦВА) с развёрткой до 1.68–1.7 В в анодную сторону. Развёртка потенциала до этого значения достаточна для формирования монослоя хемосорбированного кислорода.

На рис. 5 представлены ЦВА в 0.5M H₂SO₄ на компактном золоте и катализаторах 20Au/C. Для них на катодном ходе можно наблюдать один пик десорбции кислорода с максимумом при потенциале $E \sim 1.15$ В. Величину заряда, соответствующего площади под пиком, использовали для определения удельной поверхности золота, предполагая, что поверхность металла заполнена монослоем кислорода. На основании параметров кристаллической решетки золота в предположении о поликристаллическом характере поверхности на 1 см² поверхности золота адсорбируется такое количество атомов кислорода, которому при десорбции соответствует заряд 384 мкКл.

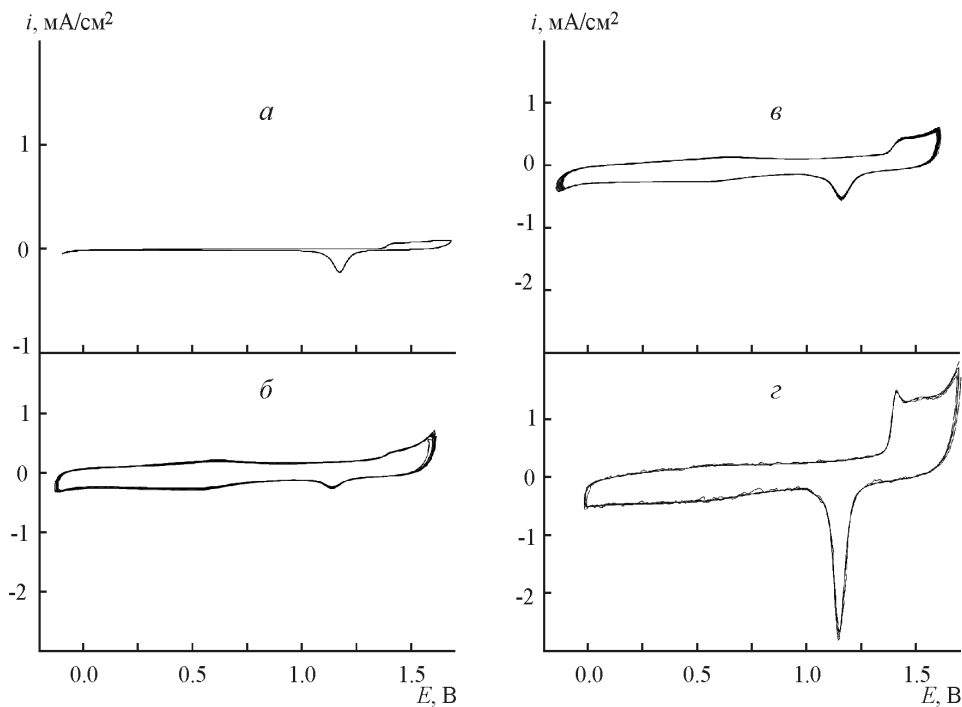


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы на компактном золоте (а) и 20Au/C с различными величинами удельной поверхности: 1.2 (б), 3.6 (в), 27.3 м²/г (г). 0.5M H₂SO₄, скорость развёртки 50 мВ/с

Исследования кривых заряжения на образцах золотого катализатора на углеродном носителе с различной степенью дисперсности позволили установить некоторое влияние дисперсности (величины удельной поверхности) золотых наночастиц на потенциал максимума пика десорбции кислорода (рис. 6).

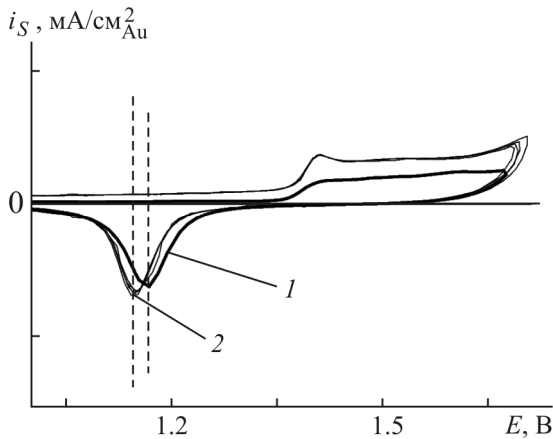


Рис. 6. Участки ЦВА (см. рис. 4) в области десорбции кислорода, приведённые к единице истинной поверхности золота: поликристаллическое золото (1), катализаторы 20Au/C с удельной площадью поверхности золота 27,3 м²/г (2)

Здесь сопоставлены участки, соответствующие области десорбции кислорода с поверхности

золота. Согласно представленным данным очевидно, что форма пика десорбции не подвергается изменению, в то время как потенциал максимума смещается. Смещение этого потенциала в катодную сторону при переходе от компактного металла к наночастицам, достигающее 20 мВ, позволяет говорить о возрастании энергии адсорбции кислорода на поверхности наночастиц. Если принять существование корреляции между энергией адсорбции (десорбции) кислорода из воды и молекулярного кислорода из газовой фазы, то это изменение может указывать и на возрастание энергии адсорбции молекулярного кислорода на катализаторе.

В таблице приведён ряд характеристик для различных катализаторов 20 Au/C. Потенциал полуволны определяли на основании поляризационных кривых (рис. 7), полученных на катализаторах при нагрузке 150 мкг/см² геометрической поверхности электрода. На фоне довольно протяжённого (по интервалу потенциалов) участка возрастания катодного тока с переходом к выделению водорода правильным представлялось определение величин предельного тока методом построения касательных к поляризационным кривым этих процессов и нахождение значения тока при потенциале их пересечения.

Основные характеристики катализаторов 20 Au/C с различными значениями величин удельных поверхностей

№ катализатора	$S_{уд}$ м ² /г Au	$E_{1/2}$, В	$\partial E/\partial \lg i$, [мВ/ порядок]	$I_{диф}$, мА/см ²	$n_{эксп}$
1	0.14	0.215	135	1.95	1.68
2	1.2	0.265	130	2.28	1.97
3	3.6	0.28	145	3.1	2.67
4	20.8	0.315	133	3.7	3.18
5	27.3	0.33	120	4	3.44

Экспериментальные значения n были получены путем проведения расчетов по уравнению Левича:

$$i_{диф} = 0.62 n F D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} C^0 \omega^{1/2},$$

где n – число электронов, F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), D_{O_2} и C^0 – диффузионный коэффициент ($1.8 \cdot 10^{-5}$ см²/с) и концентрация кислорода ($1.13 \cdot 10^{-6}$ моль/см³) в 0.5M H₂SO₄, ν – вязкость раствора (0.01 см²/с), ω – угловая скорость вращения электрода. Значения констант были взяты из [15].

Полученные данные показывают, что с возрастанием удельной площади (дисперсности частиц Au) поверхности имеет место увеличение значения n .

Этот факт может свидетельствовать о повышении селективности кислородной реакции в отношении образования воды и согласуется с обнаруженным упрочнением связи кислорода с поверхностью при переходе к катализаторам с большей удельной поверхностью. Одновременно имеет место увеличение общей скорости процесса восстановления O₂, что проявляется в смещении потенциала полуволны в положительную сторону.

При этом сохраняется значение наклона тафелевской кривой (~130 мВ) в области малых поляризации. Таким образом, синтезированные катализаторы по сравнению с компактным золотом имеют более высокую общую (i_s , мА/см²) и массовую (i_m , мА/гAu) активность. Этот эффект возрастает при увеличении поверхности металлической фазы. Важное значение, однако, имеет сопоставление удельной активности (i_s , мА/см²_{Au}) синтезированных систем.

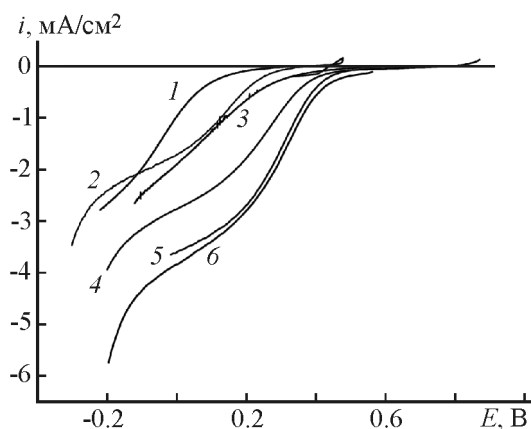


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления кислорода на саже XC 72 R (1), поликристаллическом золоте (2) и катализаторах 20Au/C с различной удельной поверхностью, м²/г: 3 – 0.32, 4 – 3.6, 5 – 20.8, 6 – 27.3

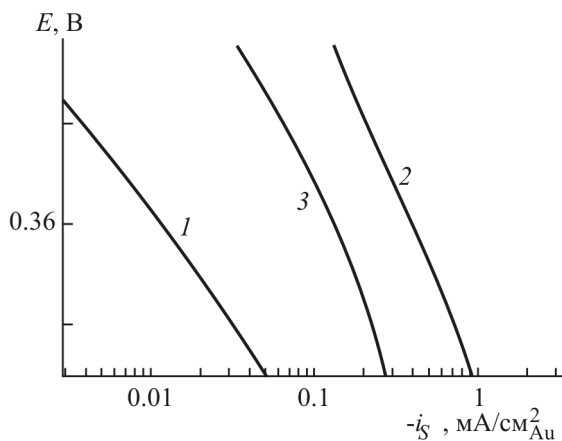


Рис. 8. Тафелевские участки поляризационных кривых (см. рис. 5) для сажи (1), поликристаллического золота (2), катализаторов 20 Au/C с различной удельной поверхностью, м²/г: 3.6 (2), 27.3 (3)

Ориентировочный средний размер частиц Au на поверхности может быть рассчитан, исходя из величины общей поверхности золота. Для катализаторов № 3, 4, 5 (см. таблицу) он составляет соответственно около 80, 15 и 11 нм. Сопо-

ставление активности в расчете на поверхность, найденную по кривой заряжения (i_s , мА/см²Au), было проведено в области наклона тафелевской кривой ~120 мВ (рис.8) и составило при $E = 0.35$ В для компактного Au и катализаторов №3 и № 5, соответственно 0.015, 0.4 и 0.15 мА/см².

Как видно из сопоставления данных для катализаторов № 3 и № 5, в отличие от вышеприведенных результатов, более крупные наночастицы имеют большую удельную активность (i_s) по сравнению с наночастицами меньшего размера. При этом их массовая активность (i_m) отличается в 2 раза в обратную сторону.

Эти противоречия, по-видимому, могут быть разрешены путем более точной оценки поверхности различных фракций наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии.

ВЫВОДЫ

На основании проведенной работы, можно сделать следующие выводы:

1. Разработан метод синтеза НЧ золота на поверхности углеродного носителя, который позволяет варьировать величину их удельной поверхности (дисперсности).

2. Установлено, что при увеличении удельной поверхности (дисперсности) наночастиц Au на углеродном носителе при их постоянном массовом содержании 20 Au/C наблюдается ускорение процесса электровосстановления молекулярного кислорода, что проявляется в сдвиге потенциала полуволны в анодную сторону.

3. Для НЧ золота с наиболее высокой поверхностью ($S_{уд} > 20$ м²/г) наблюдается увеличение среднего числа электронов от 2 до 3.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Norskov J.K., Rossmeisl J., Logadottir A., Lindqvist L., Kitchin J.R., Bligaard T., Jonsson H. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol.108. P. 17886.
2. Zheng Shi, JiuJun Zhang, Zhong-Sheng Liu, Haijiang Wang, David P. Wilkinson // Electrochimica Acta. 2006. Vol.51. P. 1905–1916.
3. Zhengping Hao, Lidun An, Hongli Wang, Tiandou Hu // React. Kinet. Catal. Lett. 2000. Vol. 70. P. 153–160.
4. Greeley J., Rossmeisl J., Hellman A., Norskov J.K. // J. Phys. Chem. 2007. Vol. 221. P. 1209–1220.
5. Guerin S., Hayden B.E., Pletcher D., Rendall M.E., Suchsland J.-P. // J. Comb. Chem. 2006. Vol.8. P. 679–686.
6. Ave Sarapu, Margus Nurmik, Hugo Mandar, Arnold

Rosental, Timo Laaksonen, Kyosti Kontturi, David J. Schiffrin, Kaido Tammeveski // J. Electroanal. Chem. 2008. Vol. 612. P. 78–86.

7. *Takeshi Inasaki, Shu Kobayashi // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 4893–4897.*

8. *Zhang Y., Suryanarayanan V., Nakazawa I., Yoshihara S., Shirakashi T. // Electrochim. Acta. 2004. Vol. 49. P. 5235–5240.*

9. *Guerin S., Hayden B.E., Pletcher D., Rendall M.E., Suchsland J.-P. // J. Comb. Chem. 2006. Vol. 8. P. 679–686.*

10. *Mirdamadi-Esfahani M., Mostafavi M., Keita B., Nadjo L., Kooyman P., Etcheberry A., Imperor M., Remita H. // Gold. Bull. 2008. Vol. 41. P. 98–104.*

11. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. М.: Наука, 1985. С. 23.

12. *Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Melnikov A. G. // J. Coll. and Interface Science. 1996. Vol. 180. P.436–445.*

13. *Wilcoxon J. P., Martin J. E., Provencio P. // J. Chem. Phys. 2001. Vol. 115. P. 998–1008.*

14. *Rand D.A.J., Woods R. // J. Electroanal. Chem. 1971. Vol. 31. P.29–38.*

15. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. D.R. Lide // Boca Raton. CRC Press, 2001.