

О. Я. Добровецька, Р. В. Стадник

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної інженерії

ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ CH_3OH НА ПОВЕРХНІ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ Pd-Au/GC ЕЛЕКТРОДІВ

© Добровецька О. Я., Стадник Р. В., 2018

Методом циклічної вольтамперометрії досліджено каталітичну активність наноструктурованих Pd-Au/GC електродів у реакціях електрохімічного окиснення CH_3OH у лужному середовищі. Встановлено, що під час електрохімічного окиснення метанолу на поверхні Pd-Au/GC проявляється послідовна каталітична дія компонентів Pd та Au. Збільшення вмісту паладію пришвидшує повне окиснення метанолу, сприяючи зменшенню вмісту проміжних сполук, що підтверджує високу ефективність наноструктурованих Pd-Au/GC електродів.

Ключові слова: біметалеві наноструктуровані електроди, Pd-Au, каталіз, електроокиснення, CH_3OH .

O. Ya. Dobrovetska, R. V. Stadnyk

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF CH_3OH ON THE SURFACE OF NANOSTRUCTURED BIMETALLIC Pd-Au/GC ELECTRODES

© Dobrovetska O. Ya., Stadnyk R. V., 2018

The catalytic activity of nanostructured Pd-Au in electrochemical oxidation of CH_3OH in an alkaline environment was researched by the method of cyclic voltammetry. It was found, that during the in electrochemical oxidation of methanol on the surface of the Pd-Au/GC electrode is manifested sequential catalytic action of components Pd and Au. An increase in the content of palladium accelerates the complete oxidation of methane, contributing to a decrease in the content of intermediates, indicating the high efficiency of nanostructured Pd-Au/GC electrodes.

Key words: bimetal nanostructured electrodes, Pd-Au, catalysis, electrooxidation, CH_3OH .

Постановка проблеми. Аналіз результатів, отриманих протягом останнього десятиліття в області електрокаталізу анодного окиснення спиртів, свідчить, що у провідних країнах світу та деяких наукових закладах України ведеться активний пошук нових каталітичних систем, які б забезпечили вищу ефективність та економічність таких процесів.

Перспективними сьогодні є прямі метанольні паливні елементи як джерела живлення для портативних електронних пристроїв та транспортних засобів завдяки високій енергетичній здатності, порівняно із паливними елементами на основі газоподібних видів палива. У таких паливних елементах використовують електроди, на які нанесено шар каталізатора – найчастіше метали чи сплави платинової групи. Висока вартість та обмежений запас Pt є серйозними перешкодами на шляху розвитку виробництва спиртових паливних елементів. З метою зниження собівартості паливних елементів роботи спрямовані на розроблення дешевших наноструктурованих каталізаторів платинової групи, зокрема Pd-Au.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. В останнє десятиліття на фоні інтенсивного розвитку нанотехнологій зростає інтерес до використання в гетерогенному каталізі наноструктурованих матеріалів [1], які проявили себе як високоактивні катализатори. Каталіз на наночастинках можна розглядати як прояв розмірного ефекту. Особливо це стосується металевих наноструктурованих катализаторів. З'ясовано [2], що за використання нанорозмірних катализаторів можна впливати на кінетику процесу, вихід продукту і термодинаміку хімічних реакцій.

Останніми роками вчені інтенсивно досліджують наноструктуровані біметалеві системи, які порівняно з відповідними монометалевими відзначаються, насамперед, значно вищими каталітичними властивостями. Найбільше вивченими серед них є системи Pt-Ti, Pt-Fe, Pt-Co, Pt-Mo, Pt-W, Pt-Ni, Pt-Au, які відзначаються найвищою каталітичною активністю у хімічних та електрохімічних процесах, зокрема в електрохімічному окисненні низькомолекулярних спиртів, форміатної кислоти тощо, та використовуються у паливних елементах, сенсорах [3–6]. Однак висока вартість Pt та невеликі її запаси зумовлюють необхідність пошуку альтернативних наноструктурованих біметалів. Перспективними є дешевші та доступніші Pd-Ru, Pd-Au, Pd-Ag катализатори, серед яких особливою ефективністю відзначається наноструктурована біметалева система Pd-Au [7–9].

Висока електрокаталітична активність біметалевих наноструктурованих катализаторів, окрім геометрії частинок, вмісту компонентів, значною мірою пов'язана з різницею електронегативностей двох металів. Так, для Pd-Au катализатора значення електронегативності металів є такими: Au (2.54) та Pd (2.20) [10]. Різниця між значеннями електронегативності призводить до перенесення заряду від одного компонента до іншого і впливає на каталітичні властивості таких катализаторів [11]. Це можна пояснити, по-перше, синергетичним ефектом, по-друге, один з металів виступає промотором під час реакції окиснення метанолу. Водночас існує також альтернативний варіант, а саме випадок біфункціонального каталізу. Якщо перші стадії окиснення відбуваються на одному компоненті, то як доокиснення до електрохімічного неактивного CO₂ – на іншому.

Мета роботи – дослідження каталітичної активності наноструктурованих Pd-Au/GC електродів у реакціях електрохімічного окиснення метанолу в лужних розчинах.

Експериментальна частина. Основним методом дослідження каталітичних властивостей наноструктурованих біметалевих Pd-Au/GC електродів є метод одноциклічної і багатоциклічної вольтамперометрії. Дослідження здійснювали у водних розчинах CH₃OH складу: (0,5...2,0) М CH₃OH + 0,5 М NaOH, за кімнатної температури, в діапазоні $E = -0,8...+0,8$ В. Зміну струму в часі фіксували за допомогою програми VAM-9. Напрямок розгортки потенціалу спочатку був анодним, потім автоматично змінювався на катодний і повертався практично до вихідного значення потенціалу. Швидкість розгортки потенціалу становила 50 мВ·с⁻¹ для всіх досліджуваних систем.

Експериментальні дослідження проводили у стандартній триелектродній електрохімічній комірі об'ємом 50 см³. Робочими електродами були GC стрижні, модифіковані наноструктурованими частинками Pd, Au та Pd-Au, одержані за імпульсного режиму електролізу, які описані у [12–14]. Допоміжним електродом була платинова пластина площею 2 см². Всі значення робочих потенціалів віднесені до хлорид-срібного електроду порівняння Ag/AgCl у насиченому розчині KCl.

Обговорення результатів. Характер ЦВА (рис. 1) свідчить, що фактор нанорозмірності Pd проявляється у зростанні значень густин струмів електрохімічного окиснення метанолу. Так, за $E = -0,13$ В у 1,0 М CH₃OH на монолітному Pd, максимальна густина струму окиснення дорівнює 1,32 мА·см⁻², тоді як на наноструктурованому (за $E = -0,03$ В) у 1,5 рази більша. Водночас значення початкового потенціалу окиснення на модифікованому нано-Pd та

монолітному Pd практично збігаються, а тому можна було б стверджувати про відсутність нанокаталізу. Водночас наявність струмів відновлення в області потенціалів $-0,4 \dots -0,8$ В на монолітному Pd (рис. 1, а) свідчить, що процес анодного окиснення метанолу в цьому випадку не є повним, а зупиняється на утворенні електроактивних продуктів, які згодом можуть відновлюватися. Водночас на nano-Pd максимум відновлення є єдиним, він спостерігається за $\sim -0,5$ В, і лише для більш концентрованого розчину $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NaOH}$. Тож можна зробити висновок, що все-таки nano-Pd каталізує більш повне окиснення метанолу.

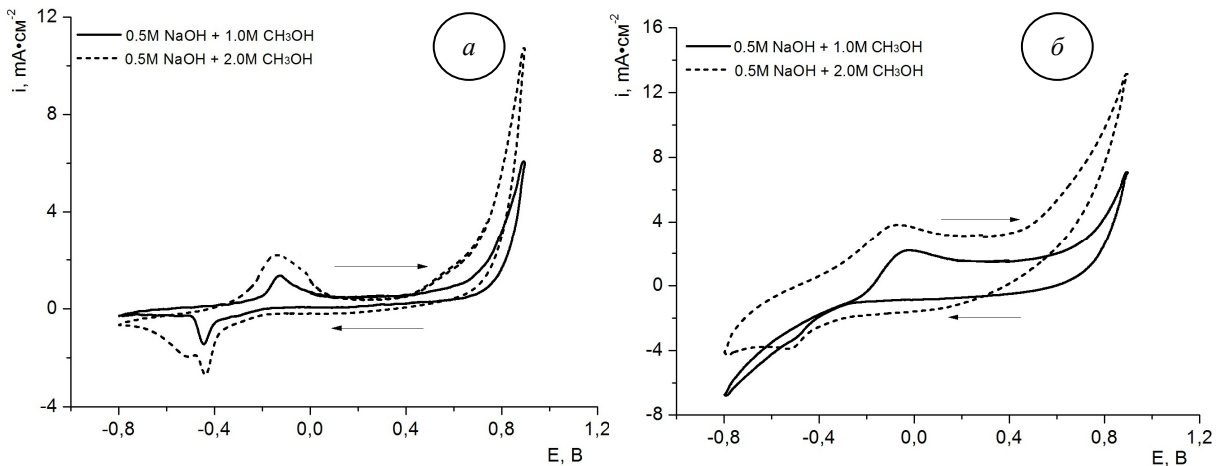


Рис. 1. ЦВА анодного окиснення метанолу на монолітному (а) та наноструктурованому ($\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$) (б) паладіях у розчині складу: $(1,0, 2,0)$ М $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5$ М NaOH

Криві ЦВА анодного окиснення CH_3OH на поверхні Au анода (рис. 2) відрізняються від ЦВА анодного окиснення CH_3OH на поверхні паладію як за піками, так і значеннями анодних струмів (рис. 1). При цьому максимуми окиснення як на монолітному Au, так і на nano-Au співвимірні з ідентичними зразками Pd. Як і у випадку Pd, максимум окиснення метанолу є оборотний, що свідчить про неповне окиснення CH_3OH на Au. Більш яскраво це підтверджується для 2,0 М розчину CH_3OH на $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$, для якого спостерігається ширший максимум відновлення ($-0,20 \dots -0,75$ В), який перекривається з максимумами на Pd-електродах. Тому можна припустити, що часткове доокиснення інтермедіатів анодного окиснення CH_3OH відбувається на nano-Au хімічно, а не електрохімічно.

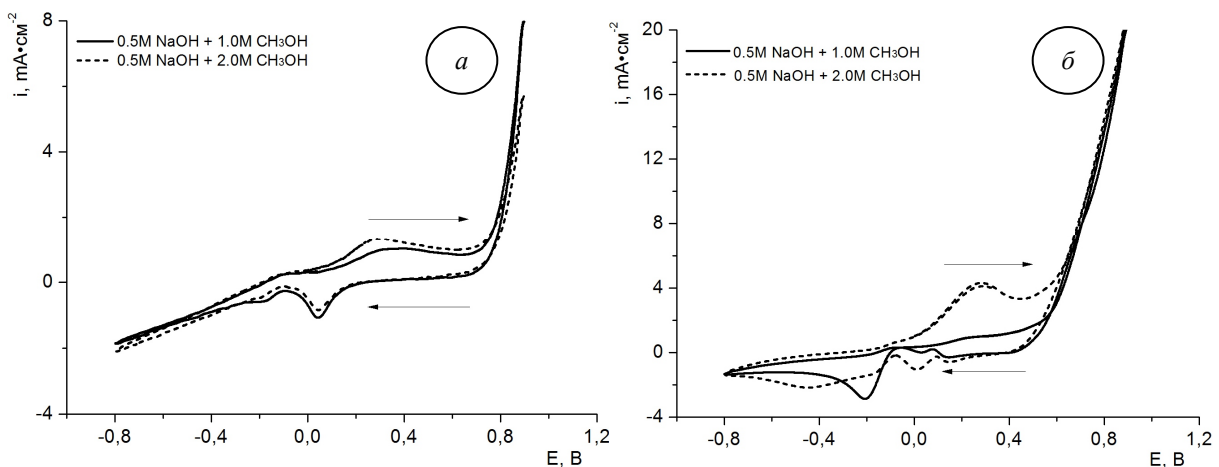


Рис. 2. ЦВА анодного окиснення метанолу на монолітному (а) та наноструктурованому ($\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$) (б) золоті у розчині складу: $(1,0, 2,0)$ М $\text{CH}_3\text{OH} + 0,5$ М NaOH

Порівнюючи характер анодного окиснення CH_3OH на поверхнях $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$, $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ та $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ електродів на основі ЦВА, спостерігаємо таке. Характер піків густин струмів та значення потенціалів електрохімічного окиснення метанолу на $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ електроді суттєво відрізняються від піків для $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ та $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ (рис. 3). Так, циклічні криві анодного окиснення метанолу на $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ електродах характеризуються двома чітко вираженими піками густин струмів: за $E = -0,11$ В (прямий напрям сканування) та за $E = -0,25$ В (зворотній напрям сканування). На ЦВА анодного окиснення метанолу на $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ та $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ спостерігається тільки один пік густини струму окиснення: за $E = -0,1$ В та за $E = 0,3$ В, відповідно.

Основною особливістю отриманої ЦВА (рис. 3) є відсутність максимумів відновлення за зворотного напрямку розгортки потенціалу, що свідчить про повне окиснення CH_3OH з утворенням електрохімічно неактивних продуктів – CO_2 . Суттєвий зсув II піка окиснення відносно I піка свідчить, що за зворотного сканування окиснення метанолу відбувається легше. Тоді як за прямого сканування анодне окиснення відбувається у від'ємній області потенціалів, коли іонізований спирт відштовхується від електрода і окиснювати може лише молекули CH_3OH .

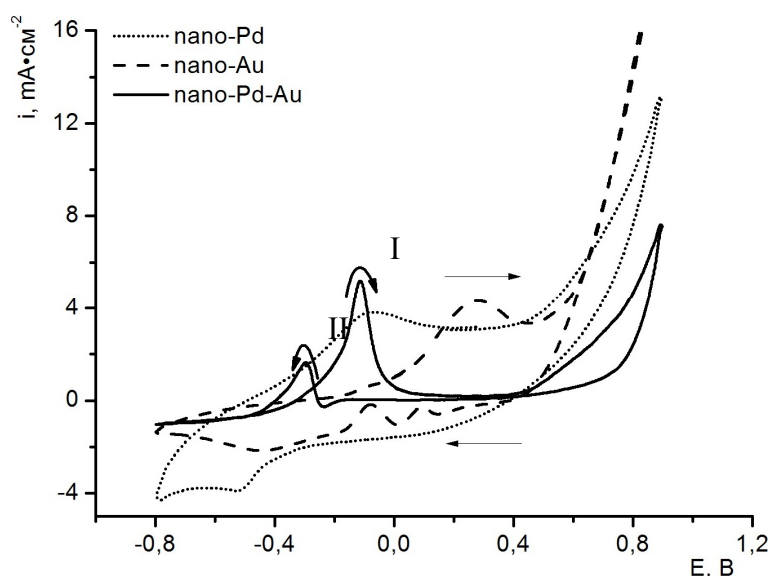


Рис. 3. ЦВА анодного окиснення метанолу на поверхнях наноструктурованих Pd/GC , Au/GC та $\text{Pd-Au}/\text{GC}$ електродів у розчині складу: $2,0$ М CH_3OH + $0,5$ М NaOH

Отже, порівнюючи характеристики електрохімічного окиснення метанолу за використання наноструктурованого біметалевого $\text{Pd-Au}/\text{GC}$ каталізатора з $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ та $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$, спостерігаємо: вищу каталітичну активність $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$, зсув потенціалів анодного окиснення в менш додатні значення, відсутність процесів відновлення за зворотного сканування. За використання $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ швидкість окиснення метанолу є у 1,5 разу більша за швидкість окиснення на $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ та $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ електродах, що вказує на каталітичну ефективність наноструктурованого біметалевого $\text{Pd-Au}/\text{GC}$ каталізатора.

Оскільки співвідношення компонентів у наноструктурованих біметалевих системах є однією із головних характеристик ефективності їх каталітичної дії, досліджено вплив вмісту компонентів (Pd і Au) у $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ системі на її каталітичну активність у реакції електрохімічного окиснення CH_3OH . Порівнюючи каталітичну активність $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ залежно від вмісту Pd і Au , встановлено таке. Значення E максимумів густин струмів анодного окиснення CH_3OH за прямого (пік I) та зворотного (пік II) сканування практично не залежать від вмісту компонентів у біметалевій системі (рис. 4). Щодо значення анодних струмів, спостерігається тенденція до збільшення значень струмів I піка та зменшення цієї величини II піка за підвищення вмісту Pd . Так, за вмісту $\text{Pd} = 41, 56, 67$ ат.% густини струмів піків дорівнюють $3,01; 2,54; 5,17$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (I пік), $i = 5,88; 3,78; 1,62$ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (II пік), відповідно. Отже, збільшення вмісту Pd пришвидшує пряме окиснення CH_3OH , чим сприяє

зменшенню вмісту проміжних сполук (інтермедіатів). Анодні струми зворотного сканування, які відповідають процесу доокиснення, зменшуються.

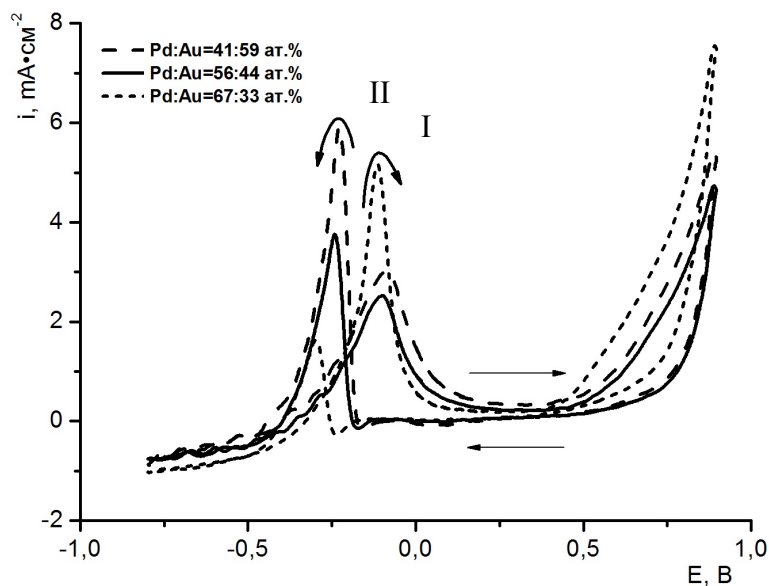


Рис. 4. ЦВА анодного окиснення метанолу на поверхні Pd-Au_{нано}/GC електродів (за різного вмісту компонентів) у розчині складу: 2.0 М CH₃OH + 0.5 М NaOH

Висновки. Електрохімічне окиснення метанолу на поверхні біметалевих наноструктурованих Pd-Au електродах відбувається з почерговою каталітичною дією Pd та Au. Більший вміст Pd у наноструктурованій біметалевій системі Pd-Au пришвидшує пряме окиснення CH₃OH і сприяє зменшенню вмісту проміжних сполук (інтермедіатів). Каталітична активність Pd-Au_{нано}/GC каталізатора є в 1,5 разу більшою порівняно з каталітичною активністю Pd_{нано}/GC та Au_{нано}/GC каталізаторів, що вказує на високу ефективність біметалевої наноструктурованої системи Pd-Au/GC, одержаної за імпульсного режиму електролізу.

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом (Ф75/147-2018) Державного фонду фундаментальних досліджень.

1. Волков С. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали / С. В. Волков, Є. П. Ковальчук, В. М. Огненко, О. В. Решетняк. – К.: Наук. думка, 2008. – 423 с.
2. Guzman J. Catalysis by supported gold: correlation between catalytic activity for CO oxidation and oxidation states of gold / J. Guzman, B. C. Gates // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126, No. 9. – P. 2672–2673.
3. Savadogo O. New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium / O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya // *Electrochem. Commun.* – 2004. – Vol. 6, No. 2. – P. 105–109.
4. Fernandez J. L. Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au) / J. L. Fernandez, D. A. Walsh, A. J. Bard // *J. Am. Chem. Soc.* V. – 2005. – Vol. 127, No. 1. – P. 357–365.
5. Sarkar A. Low cost Pd–W nanoalloy electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells / A. Sarkar, A. V. Murugan, A. Manthiram // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19, N 1. – P. 159–165.
6. Wang W. Carbon-supported Pd-Co bimetallic nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction / W. Wang, D. Zheng, C. Dua, Z. Zoua, X. Zhang, B. Xia, H. Yang, D. L. Akins // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 167, No. 2. – P. 243–249.
7. Xu J. B. Stabilization of the palladium electrocatalyst with alloyed gold for ethanol oxidation / J. B. Xu, T. S. Zhao, S. Y. Shen, Y. S. Li. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – Vol. 35. – P. 6490–6500.
8. Hong W. Synthesis of dendritic PdAu nanoparticles with enhanced electrocatalytic activity / W. Hong, C. Shang, J. Wang, E. Wang // *Electrochem. Commun.* – 2014. – Vol. 48. – P. 65–68.
9. Sirlane G. da Silva. PdAu/C Electrocatalysts as anodes for direct formate

fuel cell / Sirlane G. da Silva, Júlio César M. Silva, Guilherme S. Buzzo, Estevam V. Spinacé, Almir O. Neto, Mônica H. M. T. Assumpção // *Electrocatalysis*. – 2015. – Vol. 6. – P. 442–446. 10. Renjith A. One step preparation of 'ready to use' Au@Pd nanoparticle modified surface using deep eutectic solvents and a study of its electrocatalytic properties in methanol oxidation reaction / A. Renjith, V. Lakshminarayanan // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – Vol. 3, No. 6. – P. 3019–3028. 11. Yin Z. Supported bimetallic PdAu nanoparticles with superior electrocatalytic activity towards methanol oxidation / Z. Yin, M. Chi, Q. Zhu, D. Ma, J. S. Xinhe // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1, No. 32. – P. 9157–9163. 12. Pokhmurskii V. I. Formation of palladium nanoparticles under pulse current in a dimethylformamide solution / V. I. Pokhmurskii, O. I. Kuntiyi, S. A. Kornii, O. I. Bilan', E. V. Okhremchuk // *Protection of Metals and Physic. Chem. Surfac.* – 2011. – Vol. 47. – P. 59–62. 13. Sus L. Controlled gold deposition by pulse electrolysis / L. Sus, Ye. Okhremchuk, I. Saldan, O. Kuntiyi, O. Reshetnyak, S. Korniy // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 139. – P. 296–299. 14. Fratini E. Nucleation and growth of Au and Au–Pd nanoparticles at the beginning of electrochemical deposition / E. Fratini, A. Girella, I. Saldan, C. Milanese, O. Dobrovetska, L. Sus, Ye. Okhremchuk, O. Kuntiyi, O. Reshetnyak // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 161. – P. 263–266.