

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В.ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

ТИМОФЕЕВА Елена Владимировна

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫМИ
СИСТЕМАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРИЛОЖЕНИЙ**

02.00.05 — электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва 2005

Работа выполнена на кафедре электрохимии Химического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова и на Химическом факультете Кентского Государственного Университета, Огайо, США.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор
Петрий Олег Александрович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Гамбург Юлий Давидович
доктор химических наук, профессор
Котов Виталий Юрьевич

Ведущая организация:

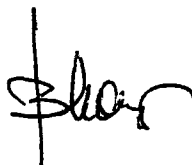
Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева

Защита состоится 23 декабря 2005 г. в 17 часов 30 минут в аудитории 337 на заседании диссертационного совета Д.501.001.49 по химическим наукам при Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «22» ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Матвеевко В.Н.

2006-4
23187

2221881
1

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Многие электрокаталитические процессы включают элементарные стадии с участием атомов кислорода, водорода и/или адсорбированных гидроксильных частиц. Фазовые и поверхностные оксиды с легко варьируемой стехиометрией могут функционировать как медиаторы переноса электрона, протона или кислородосодержащих частиц. Работа посвящена синтезу и характеристике электродов – катализаторов на основе систем платина – рутений и платина – полиоксвольфраматы. Эти системы обнаруживают схожие свойства, существенные для электрокаталитических приложений, в первую очередь благодаря реализации на платиновом электроде обратимых редокс-переходов $W(V)/W(IV)$ и $Ru/Ru(III)$ в широком интервале потенциалов.

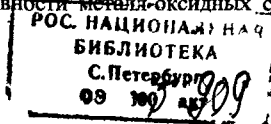
Комбинация Pt-Ru является наиболее известной бинарной системой, отчасти уникальной по электрокаталитической активности в реакциях окисления органических веществ. Несмотря на огромное число выполненных работ механизм промотирующей активности Ru все еще остается неясным и часто обсуждается на уровне корреляций активность – состав или активность – способ приготовления. Эти корреляции не проясняют двух ключевых проблем: (1) как окислительно-восстановительное состояние рутения на поверхности зависит от потенциала электрода и (2) какова селективность адсорбции различных частиц на платиновых и рутениевых центрах.

Системы на основе полиоксометаллатов также известны способностью катализировать ряд электродных реакций. Большое разнообразие этих соединений делает их привлекательными для создания металл-оксидных систем из «заранее охарактеризованных» наноразмерных молекулярных фрагментов. Кроме этого, интенсивная окраска соединений с $W(V)$ делает возможным использование in-situ оптических методов для прямого определения кислородной нестехиометрии как в двумерных, так и в трехмерных системах.

Цель работы. Целью настоящей работы является выявление закономерностей фазовой и поверхностной нестехиометрии оксидов, ее влияния на адсорбцию атомов и ионов на платиновом электроде и роли в электрокаталитических процессах.

Задачи. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

- Синтез и изучение свойств электродов – катализаторов на основе систем платина – рутений и платина – полиоксвольфраматы.
- Определение зависимостей составов поверхностных и фазовых нестехиометрических оксидов от потенциала электрода.
- Выявление зависимостей каталитической активности металл-оксидных систем от стехиометрии оксидов.



Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом фундаментальных исследований, проводимых в Московском государственном университете по теме 01.20.02.16578 «Строение заряженных межфазных границ» и в рамках проектов, поддержанных Российским фондом фундаментальных исследований (проекты № 02-03-33285а, 03-03-06347мас. 05-03-32592а), а также программы поддержки ведущих научных школ по фундаментальной электрохимии (грант Президента РФ НШ-2089.2003.3).

Научная новизна и практическая значимость. В настоящей работе впервые получены систематические сведения о зависимости степени окисления W и Ru в поверхностных оксосоединениях от потенциала модифицированного платинового электрода и развиты представления о явлении «молекулярного UPD» - формирования (суб)монослоев адсорбированного оксида с определенной степенью окисления металла при потенциалах, смещенных относительно равновесного потенциала аналогичных редокс-систем в растворах или твердой фазе. Модифицирование электродов охарактеризованными молекулярными прекурсорами может быть использовано для создания систем с окислительно-восстановительными превращениями в заданной области потенциалов, что является прямым подходом к направленному поиску каталитических систем. Разработан принципиально новый метод получения нестехиометрических оксвольфраматных пленок в процессе катодной электрокристаллизации. Содержащие неизвестную ранее фазу оксогидроксида W(V/VI) системы перспективны для электрохромных приложений.

Полученный катализатор PtRu (Pt наночастицы, декорированные атомами Ru) демонстрирует активность в реакции окисления метанола, превышающую активность коммерческих и многих лабораторных образцов.

Выявлена корреляция содержания обратимо окисленной формы Ru – Ru(OH)₃ и скорости реакции. Предложенный на основании экспериментальных данных механизм катализа может быть использован для усовершенствования известных и поиска новых катализаторов окисления метанола и других низкомолекулярных органических соединений, что особенно важно в контексте возрастающего интереса к альтернативным источникам энергии в целом и топливным элементам в частности.

Методы исследования. В работе был применен комплексный подход, основанный на использовании электрохимических методов в комбинации с прямыми физическими методами исследования in-situ (рамановская спектроскопия, генерация второй оптической гармоники, электрохимическое кварцевое микровзвешивание, спектроскопия рентгеновского поглощения) и ex-situ (сканирующая туннельная микроскопия, рентгенография, ИК-спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на 1-м и 2-м весенних и 55-м ежегодном Совещаниях Международного электрохимического общества (Аликанте, Испания, 2003; Сямынь, Китай, 2004; Солоники, Греция, 2004), на 3-й Балтийской конференции по электрохимии (Гданьск, 2003), на Международной конференции «Электрокатализ в электрохимической энергетике», (Москва, 2003), на международной конференции студентов и аспирантов «Ломоносов-2003» (Москва, 2003), на конференции студентов и аспирантов «Электрохимии будущего» (Кливленд, США, 2004), на 204 Совещании Электрохимического Общества, (Лос-Анджелес, США, 2005), на Егеровских Чтениях (Кливленд, США, 2005), на Симпозиуме по развитию приложений для Водородной Энергетики (Дейтон, США, 2005).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ, в том числе четыре статьи в рецензируемых российских и зарубежных журналах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 185 страницах машинописного текста и содержит следующие разделы: введение, обзор литературы, методическую часть, три главы, посвященные обсуждению оригинальных результатов. («Фазовые оксвольфраматные осадки на платине», «Поверхностные металл-оксидные системы» и «Электрокаталитические свойства металл-оксидных систем»), заключение, выводы и список литературы. Материал иллюстрирован 92 рисунками и 5 таблицами. Библиографический указатель включает 220 цитированных работ.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность исследования, сформулирована цель работы, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

Литературный обзор охватывает основные электрохимические и каталитические свойства исследуемых металл-оксидных систем: платина – рутений и платина – оксвольфраматы.

В **Методике эксперимента** описываются использованные в работе материалы, оборудование, а также методы синтеза и характеристики исследуемых систем.

Глава **Фазовые оксвольфраматные осадки на платине** посвящена исследованию структуры и свойств объемных осадков нестехиометрического оксида вольфрама, полученных при электрокристаллизации из кислых метастабильных растворов изополивольфраматов на поверхности платинового электрода.

В главе **Двумерные поверхностные оксиды** рассматриваются модельные системы на основе адсорбционных слоев гетерополивольфраматов и адатомов рутения на

поверхности платины. Устанавливаются закономерности адсорбции и соадсорбции с водородом, кислородом и адатомами Cu, а также области потенциалов обратимых редокс переходов $W(V)/W(VI)$ и $Ru^0/Ru(III)$.

Электрокаталитические свойства металл-оксидных систем рассмотрены на примере восстановления нитрат-анионов на платинированной платине (Pt/Pt), модифицированной оксвольфраматными пленками, и реакций окисления метанола и адсорбированного CO на наночастицах Pt, модифицированных субмонослоями адатомов Ru.

Фазовые оксвольфраматные осадки на платине

В процессе электрокристаллизации в ходе циклирования потенциала в интервале 0.05 – 1.3 В* из сернокислых долгоживущих метастабильных растворов изополивольфраматов формируются трехмерные (3D) кристаллические пленки, способные быстро обратимо перезаряжаться в области потенциалов 0.05 - 0.60 В.

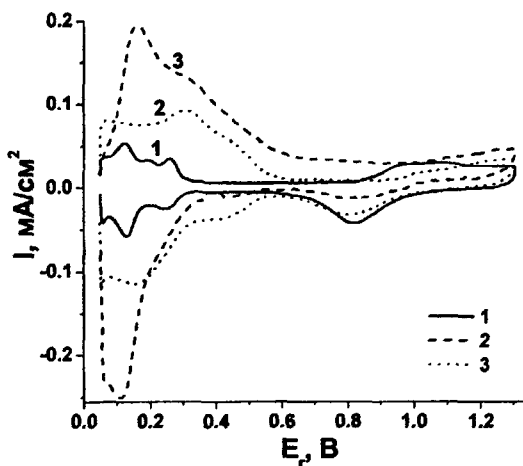


Рис. 1 Потенциодинамические кривые гладкого платинового электрода в растворе (1) – 0.5 М H_2SO_4 до модификации электрода, (2) – 0.5 М H_2SO_4 + 12 мМ Na_2WO_4 , 3 - 0.5 М H_2SO_4 после модификации электрода (~ 10 циклов). Скорость развертки потенциала $v = 20$ мВ/с.

Синтез пленок субмикронных толщин осуществлен как на гладкой, так и на платинированной платине. Осаждение пленки сопровождается протеканием окислительно-восстановительной реакции с участием растворенных частиц вольфрамата, а ее рост ограничен временем жизни метастабильных растворов, и при своевременной замене растворов может быть сформирован осадок желаемой толщины. После отмывки

* Здесь и далее все потенциалы приведены в шкале обратимого водородного электрода

модифицированного электрода наблюдаются увеличение заряда в водородной области в несколько раз (рис 1, кривая 3), причем верхняя граница интервала потенциалов перезарядки существенно смещена в сторону более положительных значений по сравнению с описанными для редокс-превращений всех известных ранее форм твердых оксвольфрамов.

Полученные методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) изображения поверхности пленки демонстрируют глобулярную структуру с размером кристаллитов 5 - 10 нм (рис. 2).



Рис. 2 СТМ-изображения поверхности Pt/Pt электрода на разных этапах осаждения оксвольфрамовой пленки. А – немодифицированный электрод, Б, В, Г - после 4, 25 и 100 циклов модификации соответственно.

Рентгенографическое исследование полученных пленок (рис.3 а) показало, что в их состав входит фаза $\text{WO}_{3-x}(\text{OH})_x$ (рис. 3 б), не описанная ранее для оксосоединений вольфрама слоистая структура, а в некоторых случаях также фазы вольфрамовых кислот.

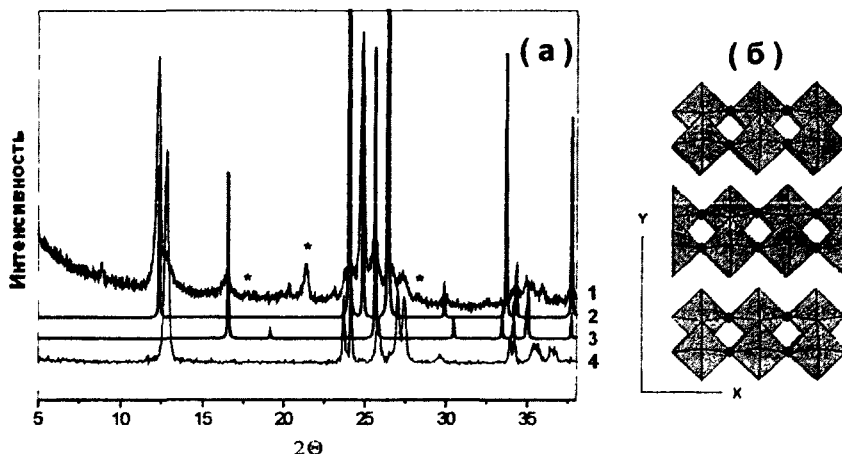
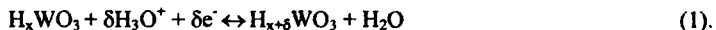


Рис. 3 (а) – Рентгенограммы: (1) – образца, состаренного на воздухе при комнатной температуре; рассчитанные для (2) – $\text{WO}_{3-x}\text{OH}_x$, (3) – H_2WO_4 , (4) – $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (б) -идеализированная слоистая структура $\text{WO}_{3-x}(\text{OH})_x$.

В рамках модели регулярных растворов из кулонометрических данных проведена оценка степени перезарядки x в пленках общего состава H_xWO_3 . Полученная величина

~ 0.1 хорошо согласуется с данными исследования редокс-состояния пленок методом *in-situ* рамановской спектроскопии. Спектры подтверждают, что перезаряджение связано с редокс-переходом $W(V)/W(VI)$, а наблюдаемый эффект старения пленок (сопровождающегося уменьшением способности к перезаряджению) связан с потерей кристаллизационной воды, участвующей в транспорте электронов и протонов:



Таким образом, при электрохимическом восстановлении молекулярных прекурсоров (изополивольфрамат-ионов) была получена фаза, области гомогенности которой отвечают более положительные значения потенциала, чем для описанных ранее аналогов. Предложенный подход открывает возможность формирования различных типов решеток оксвольфраматов со специфическими окислительно-восстановительными свойствами, что играет ключевую роль в электрокаталитических и электрохромных приложениях.

Двумерные поверхностные оксиды на платине

Взаимодействия платины с оксосоединениями наиболее ярко проявляются в двумерных системах – адсорбционных слоях, образуемых этими соединениями на платиновых подложках. Именно для таких систем, в отличие от фазовых оксосоединений, электрохимические отклики могут включать сопоставимые вклады обоих компонентов системы, что позволяет глубже понять термодинамические аспекты взаимодействий металл – оксосоединение. Кроме этой роли модельных систем двумерные системы платина – оксосоединения представляют интерес как активные катализаторы ряда электродных процессов.

Система платина - гетерополивольфраматы

Влияние платиновой подложки на потенциал редокс перехода в системе платина - оксвольфраматы исследовали на примере двумерных адсорбционных слоев гетерополивольфрамат-анионов $XW_{12}O_{40}^{n-}$ со структурой Кеггина[†] (рис. 4). Эти соединения, состоящие из соединенных углами и ребрами октаэдров WO_6 , внутри которых расположен редокс-неактивный гетероатом, можно рассматривать как наноразмерные аналоги фазовых оксидов. При этом использование соединений с различными гетероатомами (P, Si и B) дает возможность выявить влияние природы

[†] Ниже в тексте для слова «гетерополивольфрамат» используется аббревиатура ГПВ, а вместо полных формул кеггиновских анионов $PW_{12}O_{40}^{3-}$ и $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ используются сокращенные PW_{12} и SiW_{12}

заряда полианиона и редокс-потенциала $W(V)/W(VI)$, зависящего от природы гетероатома, на адсорбционные и электрохимические свойства.

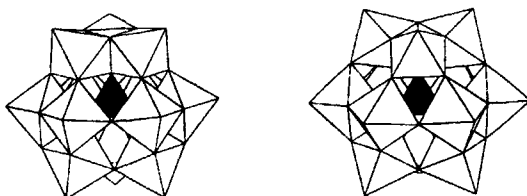


Рис. 4 Схематическое изображение α - и β -изомеров гетерополианионов со структурой Кеггина.

В растворах гетерополивольфраматов (ГПВ) на платине наблюдается наложение откликов собственных редокс-превращения, сопровождающих адсорбцию вольфраматов, и откликов адсорбции-десорбции водорода и кислорода. При этом переход $W(V)/W(VI)$ может происходить как в адсорбированном состоянии, так и с участием растворенных частиц ГПВ.

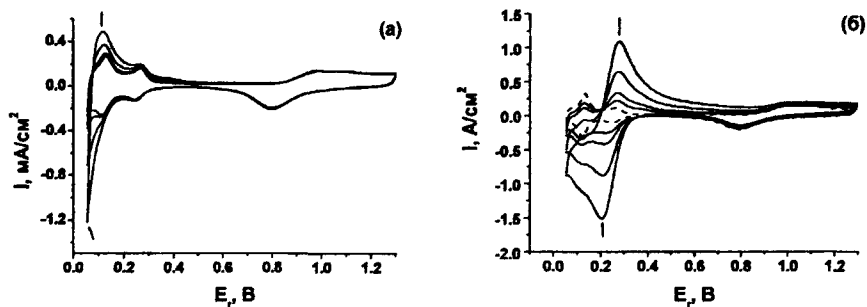


Рис. 5 Вольтамперограммы, измеренные на гладком Pt электроде в растворе 0.5 М H_2SO_4 (пунктир) с добавками $SiW_{12}(a)$ и PW_{12} (б) при последовательном увеличении концентрации 1, 2, 5 и 10 мМ, $v = 50$ мВ/с.

Серия электрохимических экспериментов в растворах гетерополивольфраматов с различной концентрацией и с варьированием скорости развертки позволила выделить вклад редокс-процесса с участием растворенных частиц. Формальный потенциал этого процесса на платиновом электроде оказался смещен на ~ 140 мВ положительнее потенциала полуволны перехода $W(V)/W(VI)$ в таком же растворе на ртутном электроде (рис. 6 а).

После учета вклада диффузионно-контролируемых процессов с участием растворенных вольфраматных частиц (выраженная зависимость от концентрации и $v^{1/2}$) на потенциодинамической кривой можно отметить небольшое увеличение заряда в водородной области (спилловер-эффект) и подавление начала адсорбции кислорода по

сравнению с кривыми в фоновом растворе (рис 6 б). Наблюдаемые эффекты выражены сильнее при высоких концентрациях ГПВ и низких скоростях развертки, что говорит о замедленной кинетике процессов

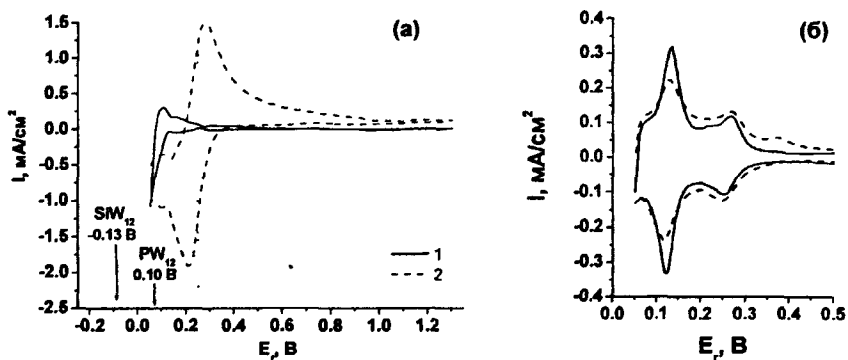


Рис. 6. (а) - Вклад диффузионно-контролируемых редокс-процессов в вольтамперограммы в растворах 10 мМ SiW_{12} (1) и PW_{12} (2) в 0.5 М H_2SO_4 . Вертикальным пунктиром обозначен формальный потенциал редокс-пары PW_{12} . Стрелками отмечены значения потенциалов полуволн, полученные полярографически в 2 мМ растворах ГПВ; (б) - вольтамперограмма, исправленная на вклад редокс процессов в растворе 0.5 М H_2SO_4 + 1 мМ PW_{12} , сплошная линия - фоновая кривая; $\nu = 50$ мВ/с.

Для тестирования структурной чувствительности процессов адсорбции кеггиновских анионов сравнительные эксперименты были выполнены на грани монокристалла $\text{Pt}(111)$ в растворах 0.5 М H_2SO_4 с добавками SiW_{12} и PW_{12} (рис. 7).

Вольтамперометрическое исследование на $\text{Pt}(111)$ показало, что уже при низких (0.001 мМ) концентрациях PW_{12} наблюдается уменьшение интенсивности пика при 0.45 В, соответствующего фазовому переходу "порядок-беспорядок" для адсорбированных на террасах $\text{Pt}(111)$ сульфат-анионов (рис 7), что говорит об адсорбции гетерополивольфрамов на грани $\text{Pt}(111)$ с нарушением структуры двумерной решетки сульфат-ионов или частичным вытеснением последних с поверхности Pt. При более высокой концентрации гетерополианионов (0.1 мМ) признаки упорядоченности решетки анионов фона на поверхности полностью исчезают, но наблюдается хорошо выраженный обратимый пик при 0.33 В, который формально отвечает сверхэквивалентной адсорбции водорода (спилловер-эффекту).

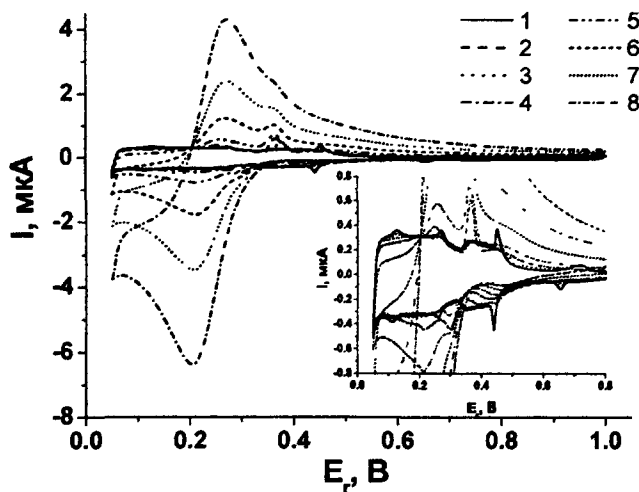


Рис. 7 Вольтамперограммы на Pt(111) в растворе 0.5 M H_2SO_4 (1) с добавками PW_{12} : 2-8 – 0.001, 0.01, 0.1, 1, 2, 5 и 10 mM соответственно, $v=100$ мВ/с. На врезке – увеличенный фрагмент рисунка.

Сравнение эффектов, наблюдаемых в растворах SiW_{12} и PW_{12} одинаковой концентрации, позволяет предположить, что для фосфорвольфрамата характерны более высокие заполнения поверхности и/или более сильное влияние на адсорбцию водорода и сульфат-ионов, чем для кремнийвольфрамата. Подавление адсорбции сульфат-анионов на Pt(111) после отмывки и переноса электрода в раствор фона свидетельствует о необратимой адсорбции гетерополивольфрамов.

Выявленное нетипичное для анионов поведение гетерополивольфрамат-анионов в отношении адсорбции водорода и кислорода на платине привлекает интерес к дальнейшему исследованию соадсорбции ионов и атомов с гетерополивольфраматами, в частности, процессов образования адатомов металлов в их присутствии. В качестве удобной модельной системы в настоящей работе использовали адатомы меди на платине (рис. 8а).

Установлено, что присутствие гетерополивольфрамат-анионов в растворе не блокирует адсорбцию катионов, а наоборот приводит к некоторому увеличению количества адсорбированной на поверхности платины меди (рис 8 а), причем эффект выражен сильнее в более разбавленных растворах ионов меди и в более концентрированных растворах гетерополивольфрамов (рис. 8 б)

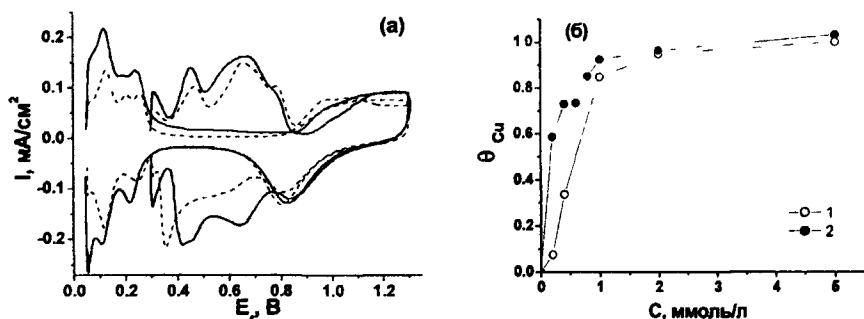


Рис. 8 (а) Вольтамперограммы в растворах 0.5 М Н₂SO₄ и 0.5 М Н₂SO₄ + 5 мМ CuSO₄ (пунктир) и в тех же растворах с добавкой 1 мМ SiW₁₂ (сплошная линия); (б) - зависимость заполнения поверхности адатомами Cu от концентрации Cu²⁺ в растворах 0.5 М Н₂SO₄ + x мМ CuSO₄, x (0, 0.2, 0.4, 1, 2, 5 мМ) без (1) и с добавкой (2) 3 мМ SiW₁₂, скорость развертки 10 мВ/с.

Таким образом, при адсорбции гетерополивольфраматов на поверхности платины формируются слои с заполнением, пропорциональным концентрации вольфрамата в растворе, проницаемые для адсорбции водорода, кислорода и катионов меди. Прямые свидетельства адсорбции и устойчивости адсорбционного слоя во всем исследуемом интервале потенциалов платинового электрода были получены с привлечением метода электрохимического кварцевого микровзвешивания (EQCM) (рис. 9).

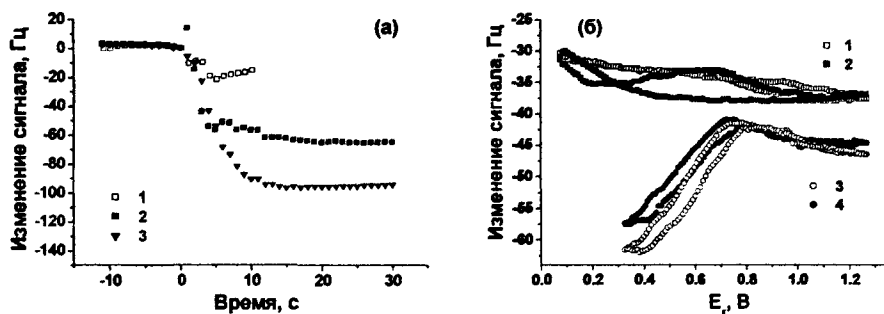


Рис. 9 (а) - Транзиенты сигнала EQCM, измеренные при разомкнутой цепи. Нулевое время соответствует введению добавки 10 мМ SiW₁₂ в растворы 0.5 М Н₂SO₄ (2) и 0.5 М Н₂SO₄ + 10 мМ CuSO₄ (3). Кривая (1) соответствует контрольному эксперименту, имитирующему перемешивание раствора. (б) - Зависимость сигнала EQCM от потенциала (1) - в фоновом растворе 0.5 М Н₂SO₄, (2) - с добавкой 10 мМ SiW₁₂, (3) - с добавкой 10 мМ CuSO₄, (4) - с добавками 10 мМ SiW₁₂ и 10 мМ CuSO₄.

При добавлении кремнийвольфрамата в раствор фона при разомкнутой цепи (рис 9 а) наблюдается снижение резонансной частоты, соответствующее формированию слоя адсорбата на поверхности электрода. Заполнение поверхности полианионами (оценки

заполнений для растворов с добавкой 10 мМ SiW_{12} демонстрируют высокие заполнения поверхности 0.8 – 1.1) незначительно изменяется при циклировании потенциала (рис. 9 б, квадраты). Введение добавки CuSO_4 в раствор ГПВ дополнительно увеличивает массу адсорбата на поверхности (рис. 9 а, кривая 3), а при циклировании потенциала наблюдаются свидетельства адсорбции и десорбции меди, характерные для системы в отсутствие вольфрамата (рис. 9 б, круги), что подтверждает проницаемость плотных слоев адсорбированных анионов со структурой Кеггина для катионов Cu^{2+} .

Прямые свидетельства адсорбции были также получены методом генерации второй гармоники (SHG). В присутствии поливольфраматов сигнал SHG обнаруживает существенные отличия от фонового, причем не только количественные, но и качественные (рис. 10).

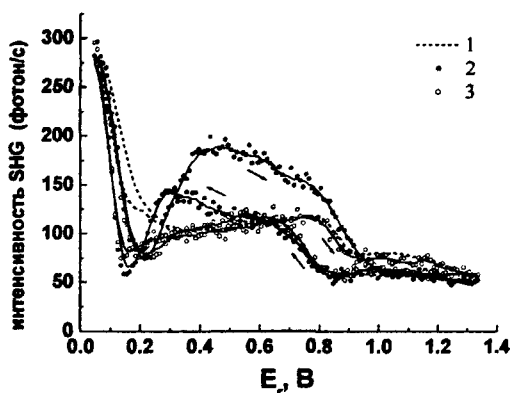


Рис. 10 Зависимость сигнала SHG от потенциала, полученная в растворе 0.5 М H_2SO_4 (1), с добавками 0.5 мМ PW_{12} (2) и 0.5 мМ SiW_{12} (3), скорость развертки 10 мВ/с.

Вклад в сигнал SHG в исследуемой системе могут вносить: (а) изменение сигнала металлической подложки (может быть связано с изменением заполнения каким-либо компонентом при сохранении постоянной степени переноса заряда, либо с изменением степени переноса заряда на отдельных частицах адсорбата при сохранении постоянного заполнения, либо с одновременным изменением этих параметров) и (б) изменение сигнала адсорбата, пропорциональное заполнению им поверхности

Характерной причиной возникновения высоких сигналов SHG при адсорбции является наличие у адсорбированных веществ интенсивной окраски в соответствующей (видимой) спектральной области. Благодаря присутствию W(V) восстановленные формы поливольфраматных анионов обладают характерной синей окраской, поэтому следует

ожидать, что даже незначительное восстановление адсорбата, должно отразиться на увеличении сигнала.

Основываясь на данных EQCM экспериментов о высоких заполнениях поверхности полианионами, можно однозначно связать форму SHG-кривой с вкладом восстановленной формы адсорбированных ГПВ (рис. 10).

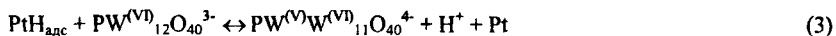
Доказанное таким образом присутствие в системе восстановленного вольфрамата при потенциалах по крайней мере до 1.0 В соответствует переносу заряда с платины на адсорбат. Возможность существования восстановленной формы при потенциалах намного положительнее равновесного (~ 800 мВ) можно рассматривать по аналогии с образованием адатомов металлов как «дофазовое» осаждение частиц сложного строения («molecular UPD»).

Сопоставление сигналов SHG в растворах вольфраматов с различными добавками ионов меди позволяет выявить следующие закономерности: присутствие вольфраматов в растворе меди незначительно влияет на форму кривой, при повышении концентрации меди или вольфрамата наблюдается ослабление сигнала SHG, причем влияние катионов меди на сигнал выражено сильнее.

Все полученные данные позволяют говорить о не типичном для анионов адсорбционном поведении ГПВ на платине. В растворах гетерополивольфраматов спонтанно образуются прочные необратимо адсорбированные проницаемые слои полианионов, не блокирующие адсорбцию водорода, кислорода и меди. Циклирование потенциала платинового электрода приводит к частичному восстановлению адсорбированных частиц, устойчивых при потенциалах намного положительнее равновесного. Увеличение концентрации раствора влияет на степень заполнения поверхности ГПВ. Заполнение платины гетерополивольфраматами, в свою очередь, влияет на количественные закономерности соадсорбции. Фосфоровольфрамат проявляет более сильные эффекты при соадсорбции с водородом, кислородом и медью, чем кремнийвольфрат, что, возможно, связано с большей шириной области устойчивости частиц, содержащих W(V) (области гомогенности двумерного оксида).

Наблюдаемые при соадсорбции с водородом избыточные заряды в водородной области обнаруживают аналогию с зарядами, затрачиваемыми на перезарядку фазовых оксвольфраматных пленок. Этот заряд относится к редокс-превращениям частиц адсорбированного вольфрамата, но можно привести аргументы в пользу механизма, аналогичного спилловер-эффекту водорода: заряд затрачивается на образование адатомов водорода, которые затем взаимодействуют с ГПВ, восстанавливая W(VI) до W(V):





На основании данных, полученных в электрохимических и SHG-экспериментах, можно утверждать, что десорбция водорода сопровождается частичным восстановлением слоя полианионов и началом адсорбции сульфат-анионов в двойнослойной области. Схематически процессы, происходящие на поверхности электрода при потенциалах водородной области, можно представить следующим образом (рис. 11 а, б). Полное разупорядочивание двумерной решетки сульфат-анионов на Pt(111) указывает на равномерное распределение ГПВ-анионов вдоль поверхности платины при потенциалах двойнослойной области (0.4 - 0.65 В) (рис. 11 в). Соадсорбция с кислородом начинается при одновременном уменьшении доли восстановленных частиц в слое анионов ($E_r > 0.65$ В). На начальном этапе адсорбции кислорода при потенциалах ниже 1.0 В (при этом потенциале уже не фиксируются признаки присутствия восстановленных частиц) наблюдается частичная блокировка (рис. 11 г, д). Согласно данным вольтамперометрических измерений, адсорбция значительных количеств кислорода начинается при значениях потенциала выше 1.0 В, что, по-видимому, сопровождается вытеснением анионов ГПВ с поверхности атомами кислорода (рис. 11 е).

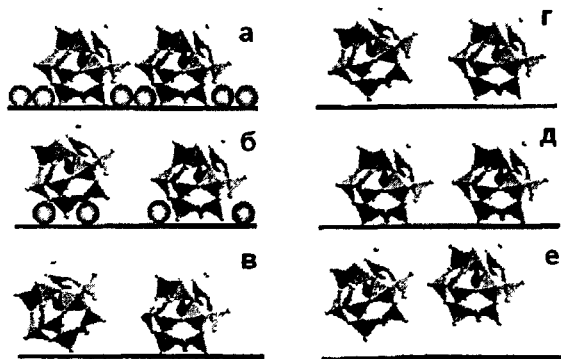


Рис. 11 Схематическое представление соадсорбции гетерополивольфраматов с водородом, анионами и кислородом на Pt, в разных интервалах потенциалов: (а) – 0.05 – 0.25 В, (б) – 0.25 – 0.4 В, (в) – 0.4 – 0.65 В, (г, д) – 0.65 – 1.0 В, (е) – > 1 В.

Сoadсорбция гетерополианионов с медью включает, по-видимому, процесс хемосорбции при постепенном вытеснении вольфрамата с поверхности платины и образовании плотного слоя адатомов меди с адсорбированными (хемосорбированными) на нем гетерополианионами (рис. 12). Иными словами, непосредственный контакт поливольфраматов с платиной отсутствует, то есть адатомы Cu локализуются между слоем вольфрамата и поверхностью (рис. 12 г).

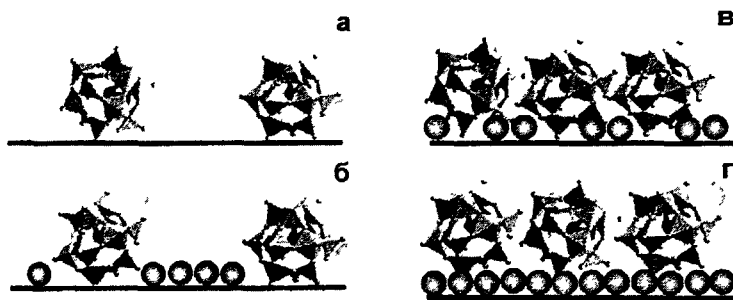


Рис. 12 Схематическое представление о соадсорбции гетерополивольфраматов с катионами меди (темные шары) и сульфат-анионами (светлые шары) в интервалах потенциалов: (а) – 0.8 – 0.9 В, (б, в) – 0.45 – 0.8 В, (г) – 0.3 – 0.45 В.

Альтернативное объяснение предполагает десорбцию кеггиновских анионов, однако эта упрощенная интерпретация не дает возможности объяснить электрохимические и оптические данные. Наблюдаемые явления представляют в широком смысле слова поверхностное комплексобразование, для которого зависимости заполнения от потенциала выражены слабее, чем при обычной конкурентной адсорбции.

Поверхностные оксиды в системе платина - рутений

Другим примером системы металл-оксосоединения являются бинарные системы Pt-Ru. Распространенное суждение об их биметаллическом характере основано на условном представлении поверхностных оксосоединений рутения как ансамблей рутений – адсорбированный кислород. Прямые свидетельства изменения степени окисления Ru стали доступны лишь в последние 10 лет благодаря развитию рентгеновской спектроскопии.

На примере оксвольфраматных систем выше была продемонстрирована возможность смещения границ областей устойчивости двумерных оксидов на сотни мВ относительно аналогичных потенциалов для фазовых оксидов. В настоящей работе предпринята попытка исследовать эту проблему экспериментально на примере наночастиц Pt, декорированных адатомами Ru.

Разработан метод модифицирования адатомами рутения наночастиц платины, не закрепленных на носителе. Декорирование проводили электрохимически из растворов $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ при различных потенциалах. Установлено, что потенциал, при котором проводится модифицирование платины, влияет как на степень заполнения поверхности рутением (заполнение выше при более отрицательных потенциалах), так и на долю окисленной формы в осадке (она выше при положительных потенциалах).

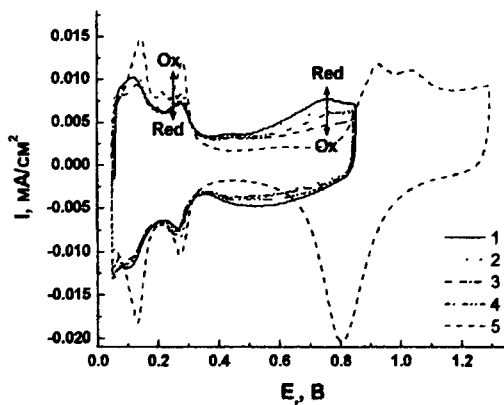


Рис. 13 Вольтамперограммы Pt наночастиц (5), модифицированных Ru (1-4). 1 - свежесажженный электрод, 2 – электрод после измерений в растворах, содержащих метанол, 3 - окисленный при 0.95 В, 4 - восстановленный при 0.05 В.

Для оценки соотношений количеств Pt, Ru и RuO_x на поверхности использовали отклики десорбции адатомов меди, что позволило выявить влияние условий модифицирования электродов на перераспределение компонентов поверхности. Было обнаружено присутствие нескольких форм поверхностного оксида рутения, отличающихся по электрохимическому поведению и каталитической активности (рис. 13). Из полученных образцов наиболее активными в окислении метанола оказались наночастицы Pt, модифицированные при потенциале 0.4 В. В этих условиях на поверхности формируются субмонослои с предельными заполнениями Ru $\sim 30\%$, содержащие незначительное ($< 1\%$) количество оксидной формы.

Природа активности этих образцов была выявлена в экспериментах по in-situ рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS). В области XANES (вблизи порога поглощения) на спектрах при потенциалах 0.05 - 0.95 В имеются две изобестические точки (рис.14 а), свидетельствующие о двухкомпонентности системы. Сравнение со спектрами стандартных соединений с известными степенями окисления показывает, что при 0.05 В адатомы рутения находятся в металлическом (Ru^0), а при 0.95 В в обратимо окисленном состоянии, отвечающем Ru(III) , по всей видимости в форме Ru(OH)_3 . Изменения спектров, наблюдаемые при увеличении потенциала от 0.05 до 0.95 В, соответствуют смещению равновесия в сторону окисленной формы. При $E \geq 1.15$ В спектр отклоняется от изобестических точек и приближается по форме к характерному для оксида четырехвалентного рутения.

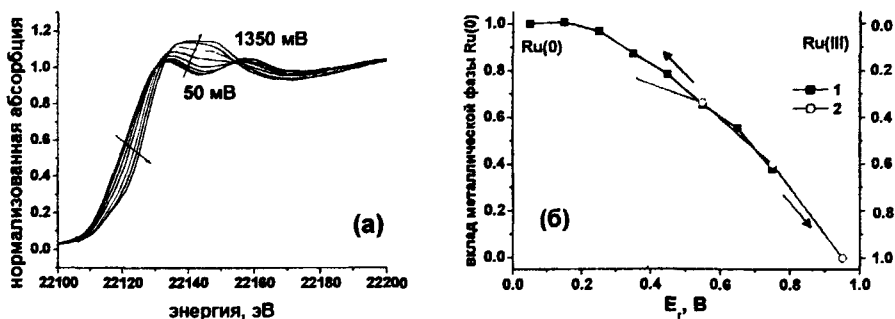


Рис. 14 (а) - Спектры флуоресценции PtRu наночастиц при потенциалах 0,05, 0,150, 0,350, 0,550, 0,750, 0,950, 1,150, 1,350 В. (б) Анализ компонентного состава катализатора при различных потенциалах, до (1) и после (2) контакта с СО при различных потенциалах.

Компонентный анализ системы позволил установить изменение стехиометрии в слое адатомов при изменении потенциала в области 0,05 – 0,95 В (рис 14 б). Найдено, что образование оксида трехвалентного рутения начинается при 0,3 В, т.е. на 400 мВ отрицательнее равновесного перехода $\text{Ru}^0/\text{Ru}_2\text{O}_3$ в твердой фазе (0,738 В). Такое сложное поведение, отличное от наблюдаемого для поверхностных слоев гетерополианионов на платине, связано, по-видимому, с наличием в системе двух типов взаимодействий: платина – рутений и рутений – кислород. В системе с поверхностными оксидами вольфрама гетерополивольфрамат-анионы можно рассматривать как целое и ограничиться лишь учетом взаимодействия платина - оксвольфрамат.

Анализ EXAFS (тонкой структуры) спектров позволил оценить количество, тип и расстояние до атомов, соседних с рутением, на основании чего был сделан вывод о преимущественном расположении адатомов рутения по ступеням на поверхности наночастицы.

Каталитические свойства металл-оксидных систем

Обнаружена способность свежеприготовленных оксвольфраматных пленок на Pt/Pt катализировать восстановление нитрат-аниона (рис 15), причем наблюдаемая корреляция потенциалов, при которых проявляется каталитическая активность, и способности оксвольфраматных пленок к обратимому перезаряджению (увеличение скорости реакции при $E_r < 0,3$ В соответствует началу образования значимых количеств W(V) в H_2WO_3) позволяет говорить о реализации в этой системе медиаторного механизма катализа.

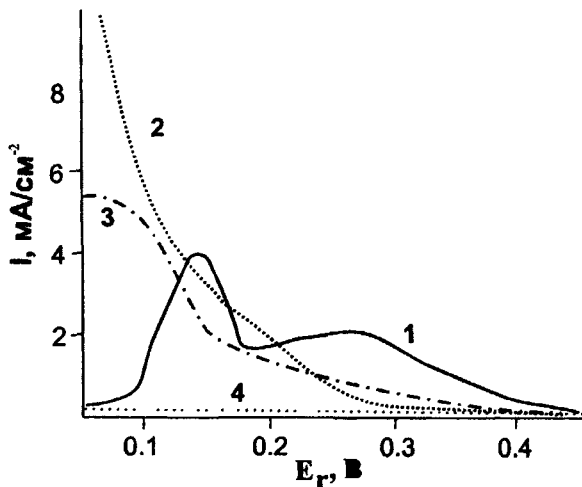
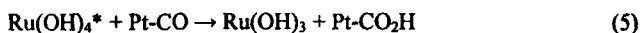
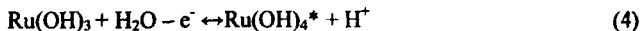


Рис. 15 Стационарные поляризационные кривые электровосстановления нитрат-аниона в растворе $0.025 \text{ M KNO}_3 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ на Pt/Pt: 1 - немодифицированный электрод, 2 - Pt/Pt со свежеприготовленной и 3 - состаренной изополивольфраматной пленкой, 4 - контрольный эксперимент с изополивольфраматом раствора фона.

Исследование каталитической активности системы платина – рутений проводили на примере реакции окисления метанола и адсорбированного CO. Как показали данные экспериментов XAS, присутствие CO и метанола не влияет на соотношение Ru и Ru(III) на поверхности. Это позволило предположить следующий механизм катализа:



Можно заключить, что одним из основных параметров, характеризующих активность катализатора, является количество активных окисленных частиц Ru на поверхности, находящихся в контакте с адсорбирующими CO атомами платиновой подложки. Такой модели соответствует полученный нами модельный катализатор – наночастицы платины, декорированные атомами Ru в преимущественно металлической форме, расположенными по периметру ступеней наночастицы (рис. 16 а).

Активность этого образца превышает активность коммерческих наночастиц сплава PtRu (рис. 16 б), а также многих образцов, полученных в лабораторных условиях. Не исключено, что другие оксидные формы также участвуют в каталитической реакции, однако, по-видимому, они менее активны, чем компонент $\text{Ru}^0/\text{Ru}(\text{OH})_3$.

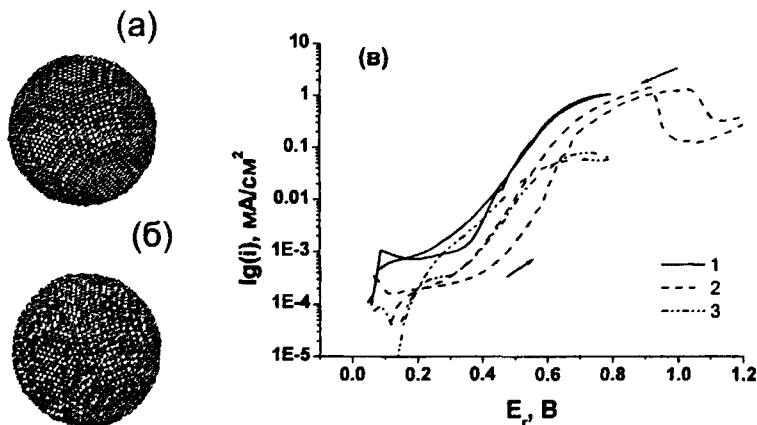


Рис. 16 Декорированные наночастицы Pt-Ru_{алс} (а), наночастица сплава PtRu (б), (с) - сопоставление активности в окислении метанола в растворе 1 М CH₃OH и 1 М HClO₄: 1 – декорированные наночастицы, 2 – немодифицированные наночастицы Pt, 3 – наночастицы сплава PtRu.

Таким образом, на основании знаний о смещениях редокс-потенциалов и стехиометрии переходов в металл-оксидных системах можно говорить об ожидаемых механизмах катализа: медиаторном и основанном на эффекте «третьего тела» для гетерополианионов и бифункциональном и электронном для системы платина – рутений (рис. 17).

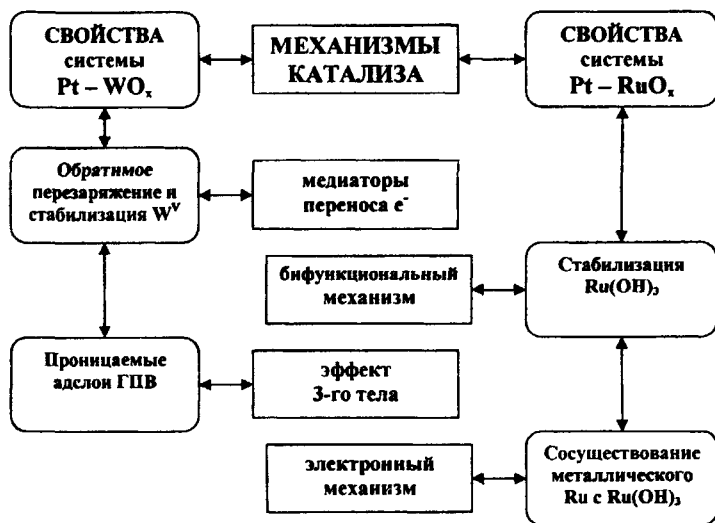


Рис. 17 Взаимосвязь электрохимических и адсорбционных свойств и механизмов катализа для систем платина – оксировольфраматы и платина – рутений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изополивольфраматы, присутствующие в долгоживущих метастабильных растворах, являются прекурсорами образования фазы неизвестного ранее твердого оксигидроксида, стабилизирующего $W(V)$ в аномально широком интервале потенциалов. На основе исследования этого явления разработан новый метод синтеза перезаряжаемых оксвольфраматных пленок с особыми свойствами.
2. Гетерополивольфраматы со структурой Кеггина склонны к прочной необратимой адсорбции на платине и взаимодействию с атомами водорода, которое проявляется как спилловер-эффект благодаря стабилизации восстановленных форм вольфрамов в адсорбционных слоях при потенциалах положительнее равновесных потенциалов соответствующих редокс-систем в растворах.
3. На поверхности $Pt-Ru_{адс}$ -электрода, функционирующего в качестве катализатора окисления метанола, сосуществуют несколько редокс-состояний рутения, отвечающих как каталитически активным, так и неактивным частицам. Каталитически активной и обратимо перезаряжаемой в области потенциалов 0.05 - 0.80 В формой в слое адатомов является редокс-система $Ru^0/Ru(OH)_3$.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. B. Palys, M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, K. Jackowska, E.V. Timofeeva, O.A. Petrii, Raman spectroscopic evidence of the bronze-like recharging behavior for conducting films deposited from isopolytungstates // *Electrochim. Acta*, 50, 2005, 1693.
2. E.V. Timofeeva, M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, E.A. Astaf'ev, O.A. Petrii, Mutual indirect probing of platinized platinum/tungstate nanostructural features // *J. Solid State Electr.*, 8(10), 2004, 778-785.
3. E.D. Mishina, G.A. Tsirlina, E.V. Timofeeva, N.E. Sherstyuk, M.I. Borzenko, N. Tanimura, S. Nakabayashi, O.A. Petrii, Adlayers of kegginn type polytungstate anions on platinum: negligible electrochemical signatures and manifestations of 'molecular UPD' // *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, 17096.

4. **Е.В. Тимофеева, Г.А. Цирлина, О.А. Петрий**, Образование перезаряжаемых пленок на платине в серноокислых растворах изополивольфрамов // *Электрохимия*, 39, 2003, 795
5. **Y. Tolmachev, E. Timofeeva, R. Hoover, A. Frenkel**, Could Ru(OH)₃ be the active species in PtRu electrocatalysts? // *Presentation at 204th Meeting of The Electrochemical Society in Los Angeles, CA, October, 2005, 1143.*
6. **Y. Tolmachev, E. Timofeeva**, Identification of Ru(III) species in PtRu electrocatalysts // *Presentation at E. Yeager's Frontiers Meeting, Cleveland, CA, October 2005*
7. **Y. Tolmachev, E. Timofeeva, R. Hoover**, Preparation. electrochemical and X-adsorption characterization of core/shell nanoparticle electrocatalysts // *Presentation at 1st Symposium on Manufacturing of MEAs for Hydrogen Applications in Dayton, OH, August 9, 2005.*
8. **M.I. Borzenko, E.V. Timofeeva**, Coadsorption phenomena in tungstate-containing systems // *55th Annual International Society of Electrochemistry Meeting, Thessaloniki, Greece, September 19-24, 2004, 42.*
9. **O.A. Petrii, M.I. Borzenko, E.V. Timofeeva**, Oxotungstates as a tool to study nanoporous structure of electrocatalysts // *2nd Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry 'Electrochemistry at nano-scale' Structuring, Characterization and Theories, Xiamen, China, March 7-10, 2004, P23.*
10. **G.A. Tsirlina, E.V. Timofeeva, S.Yu. Vassiliev**, Isopolytungstate-based rechargeable films – STM and electrochemistry // *3rd Baltic Conference on Electrochemistry, Corrosion and Materials, Gdansk – Sobieszewo, April 2003, 109.*
11. **M.I. Borzenko, E.V. Timofeeva, T. Weij**, Polytungstates immobilization on polycrystalline platinum and the prospects of oxometallate electrocatalysts // *Тезисы докладов Международной конференции «Электрокатализ в электрохимической энергетике», апрель, 2003, 33.*
12. **E.V. Timofeeva**, Formation of rechargeable films on Pt in acid solutions of isopolytungstates // *тезисы доклада Материалы международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов – 2003", секция химия, т.1. апрель 2003, 167*
13. **G.A. Tsirlina, M.I. Borzenko, S.Yu. Vassiliev, E.V. Timofeeva**, 2D and 3D nanostructuring of tungstates on noble metals // *1st Spring Meeting of ISE; Trends in surface electrochemistry · from single crystals to nanoparticles; Alicante, Spain, 2-6 March 2003, P11.*

Подписано в печать 21.11. 2005 года. Заказ № 59.
Формат 60х90/16. Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ.

05 - 2 2 7 1 1

РНБ Русский фонд

2006-4
23187