

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА УГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ И ИХ РОЛЬ В РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

© 2012 М. Ю. Чайка, В. В. Новикова, Т. А. Кравченко, С. П. Стародубова

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 22.05.2012 г.

Аннотация. В результате электроосаждения на поверхности углеродного электрода сформированы частицы серебра различной степени дисперсности (95—190 нм). Процесс осаждения протекает по прогрессирующему механизму зародышеобразования. На модифицированном Ag/C-электроде исследована реакция электровосстановления молекулярного кислорода в водном растворе серной кислоты. Вследствие растворения частиц серебра при катодной поляризации и их реосаждения происходит возрастание степени заполнения подложки металлом и уменьшение размера частиц (36—58 нм). Реакция электровосстановления кислорода на более крупных частицах серебра, электроосажденных на углеродную подложку, преимущественно протекает по четырехэлектронному процессу, в то время как на частицах серебра меньшего размера превалирует двухэлектронный процесс.

Ключевые слова: электровосстановление кислорода, композитный электрод, серебро, наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению реакции электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсных металлах определяется ее применением для решения многих практических задач, таких как разработка эффективных электрокатализаторов для водородно-кислородных топливных элементов, амперометрических датчиков, редокс-сорбентов для глубокого удаления кислорода и т. д. [1—4]. Создание эффективных электрокатализаторов на основе наночастиц серебра требует выбора носителя (полимерного, углеродного), обладающего высокой проводимостью и предотвращающего агломерацию частиц. Одним из важных вопросов является нестабильность металл-углеродных катализаторов, приводящая к растворению частиц и уменьшению площади поверхности металла, осажденного на углеродную подложку [5]. Кроме того, восстановление молекулярного кислорода на данных катализаторах является структурно-чувствительной реакцией, в которой существенную роль играет размер металлических частиц и концентрация различных кристаллографических активных центров [6].

В настоящей работе исследован процесс электроосаждения частиц серебра на поверхность

углеродной подложки и кинетические закономерности реакции электровосстановления молекулярного кислорода на композитном электроде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили компактные серебряный и углеродный электроды, а также углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра различной степени дисперсности. Электрохимические исследования выполнены в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата IPC-Compact. В качестве рабочего электрода использовали вращающийся дисковый электрод, изготовленный из спектрально чистого графита, или компактный серебряный электрод. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным — углеродный электрод. Рабочие электроды подготавливали к работе шлифованием на наждачной бумаге с размером зерна «0», обезжиривали этиловым спиртом и многократно промывали дистиллированной водой. Поверхность углеродных электродов стандартизировали циклированием в области потенциалов E от 1.3 В до -0.8 В (н.в.э.) со скоростью развертки 100 мВ/с в течение 30 минут в деаэрированном аргоном 0.1 М растворе H_2SO_4 .

Электроосаждение серебра выполняли в потенциостатических условиях при $E = 0.15$ В из водного раствора $2.2 \text{ mM AgNO}_3 + 1 \text{ M KCl} + 0.2 \text{ M NH}_4\text{OH}$, деаэрированного аргонном, в котором серебро находится в виде аммиачного комплекса [7]. Размер d частиц серебра регулировали, изменяя время осаждения: $t_{\text{осажд}} = 2 \text{ с} \text{ — } d = 95 \text{ нм}$; $t_{\text{осажд}} = 5 \text{ с} \text{ — } d = 130 \text{ нм}$; $t_{\text{осажд}} = 10 \text{ с} \text{ — } d = 190 \text{ нм}$. Геометрическая площадь поверхности углеродного и серебряного электродов составляла $S_c = 0.155 \text{ см}^2$ и $S_{\text{Ag}} = 0.173 \text{ см}^2$.

Микрофотографии электродов Ag/C получали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6380 LV с увеличением $\times 25000$ и $\times 50000$.

Для исследования электровосстановления молекулярного кислорода на Ag/C-электродах применяли потенциодинамический метод. Поляризацию проводили в 0.1 M растворе H_2SO_4 , предварительно насыщенном кислородом в течение 40 минут. Концентрация растворенного кислорода составляла 1.3 ммоль/л . Измерения проводились при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Все используемые растворы приготовлены из реактивов марки «х. ч.» Для определения порядка реакции электровосстановления молекулярного кислорода по ионам H^+ использовали растворы серной кислоты с различным значением pH и постоянной ионной силой, в качестве фонового электролита использовали раствор сульфата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение дисперсного серебра на поверхность углеродного электрода было выполнено при постоянном потенциале $E = 0.15 \text{ В}$, соответствующем потенциалу катодного пика E_{p_c} на циклической вольтамперной кривой (рис. 1). Для определения потенциала осаждения частиц серебра на углеродный электрод и выявления особенностей данного процесса был использован метод циклической вольтамперометрии. На представленной вольтамперограмме (рис. 1) присутствуют катодный пик P_c , соответствующий восстановлению комплексного иона серебра, образующегося в кислом растворе нитрата серебра [7]:



и анодный пик P_a , связанный с растворением осажденного серебра. В качестве потенциала осаждения серебра был выбран потенциал катодного пика E_{p_c} .

На рис. 2 а представлены токовые транзисты электроосаждения серебра, полученные при потенциале E_{p_c} , позволяющие установить кинетику

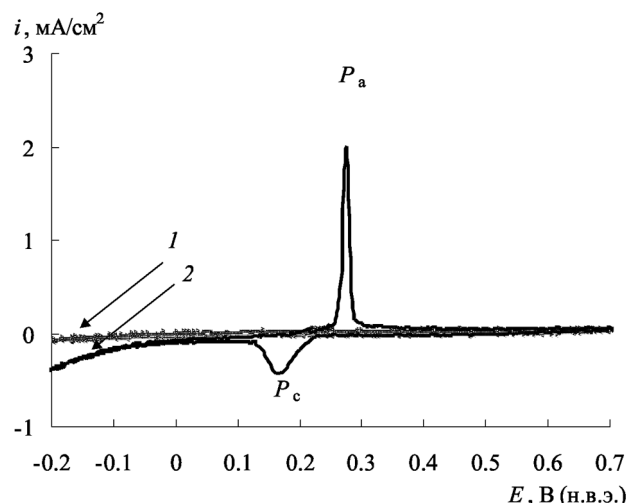


Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма электроосаждения серебра на углеродный электрод в растворе $2.2 \text{ mM AgNO}_3 + 1 \text{ M KCl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 11$) (1) и фоновая кривая в отсутствие AgNO_3 (2). Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

нуклеации и роста частиц серебра на углеродном электроде. Для описания зародышеобразования использовали модели мгновенной (2) и прогрессирующей (3) нуклеации [8]:

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = 1.9542 \left(\frac{t_{\text{max}}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-1.2564 \frac{t}{t_{\text{max}}} \right) \right]^2, \quad (2)$$

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = 1.2254 \left(\frac{t_{\text{max}}}{t} \right) \left[1 - \exp \left(-2.3367 \frac{t^2}{t_{\text{max}}^2} \right) \right]^2. \quad (3)$$

где i — плотность тока; t — время осаждения; i_{max} и t_{max} — плотность тока катодного максимума и время максимума соответственно.

Прогрессирующее зародышеобразование характеризуется быстрым ростом ядер на многих активных местах подложки, которые активируются в течение процесса электроосаждения, в результате поверхность электрода заполнена кластерами металла меньшего размера. В случае мгновенной нуклеации наблюдается медленный рост на небольшом количестве активных мест постоянного числа зародышей, при этом образуются довольно крупные частицы и степень заполнения ими поверхности невелика [8—10].

На рис. 2 б представлены транзисты электроосаждения частиц серебра в координатах $(i/i_{\text{max}})^2 \text{ — } t/t_{\text{max}}$. Также изображены теоретические кривые, рассчитанные по уравнениям (2) и (3). Видно, что для Ag/C-электродов механизм зародышеобразования — прогрессирующий. Вследствие прогрес-

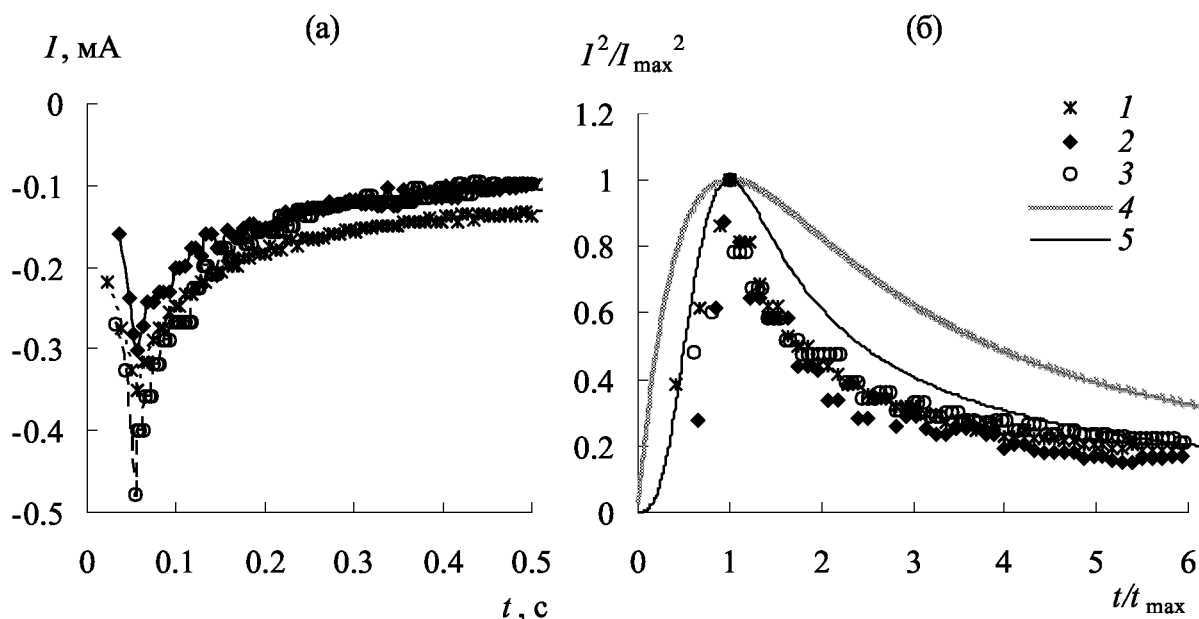


Рис. 2. Начальные участки транзиентов тока (а) и нормализованные транзиенты тока (б) электроосаждения серебра на углеродный электрод в растворе 2.2 мМ AgNO₃ + 1 М КСl + 0.2 М NH₄OH (pH = 11): 1 — 95 нм; 2 — 130 нм; 3 — 190 нм; 4 — процесс мгновенной нуклеации (теоретический); 5 — процесс прогрессирующей нуклеации (теоретический)

сирующего зародышеобразования поверхность углеродного электрода заполнена частицами серебра размером 95—190 нм.

На полученных композитных Ag/C-электродах изучали реакцию электровосстановления растворенного кислорода из 0.1 М водного раствора серной кислоты. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода на Ag/C-электродах с различной степенью дисперсности серебра представлены на рис. 3. Кривые восстановления кислорода на всех исследуемых материалах имеют положительный гистерезис, так как поверхность, катодно-очищенная от кислородсодержащих частиц, обладает большей катодной эффективностью. Все кривые характеризуются одной волной восстановления с четко выраженной областью предельного диффузионного тока. Наблюдается некоторое увеличение предельного тока на Ag/C-электроде по сравнению с углеродным электродом.

Морфологию поверхности полученных Ag/C-электродов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) непосредственно после осаждения серебра ($N = 0$, рис. 4 а, в, д) и после нескольких циклов восстановления кислорода на них ($N = 4$, рис. 4 б, з, е), где N — число циклов восстановления кислорода. На основании полученных микрофотографий было установлено, что с увеличением времени осаждения возрастает

размер частиц, масса осажденного серебра и степень заполнения поверхности электрода частицами серебра (табл. 1).

В ходе катодного восстановления кислорода обнаружено, что распределение частиц по размерам смещается в сторону меньших размеров, одновременно сужаясь (рис. 5). Это может быть объяснено одновременным протеканием нескольких процес-

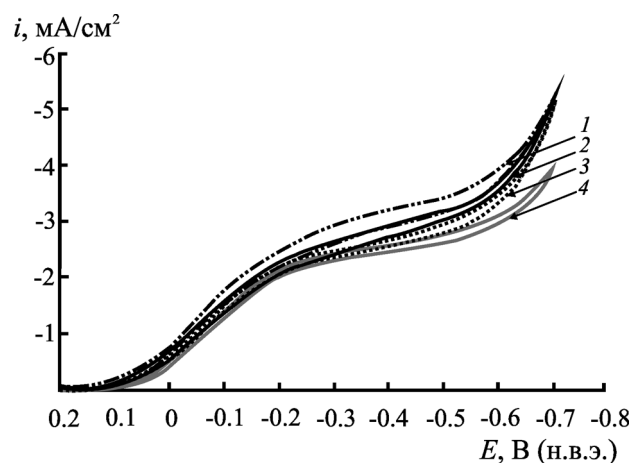


Рис. 3. Поляризационные кривые электровосстановления молекулярного кислорода в 0.1 М растворе H₂SO₄ на Ag/C — электродах с различным размером частиц серебра d , нм: 1 — 190; 2 — 130; 3 — 95 и 4 — на углеродной подложке. Скорость развертки потенциала 2 мВ/с. Скорость вращения электрода $\omega = 600$ об/мин

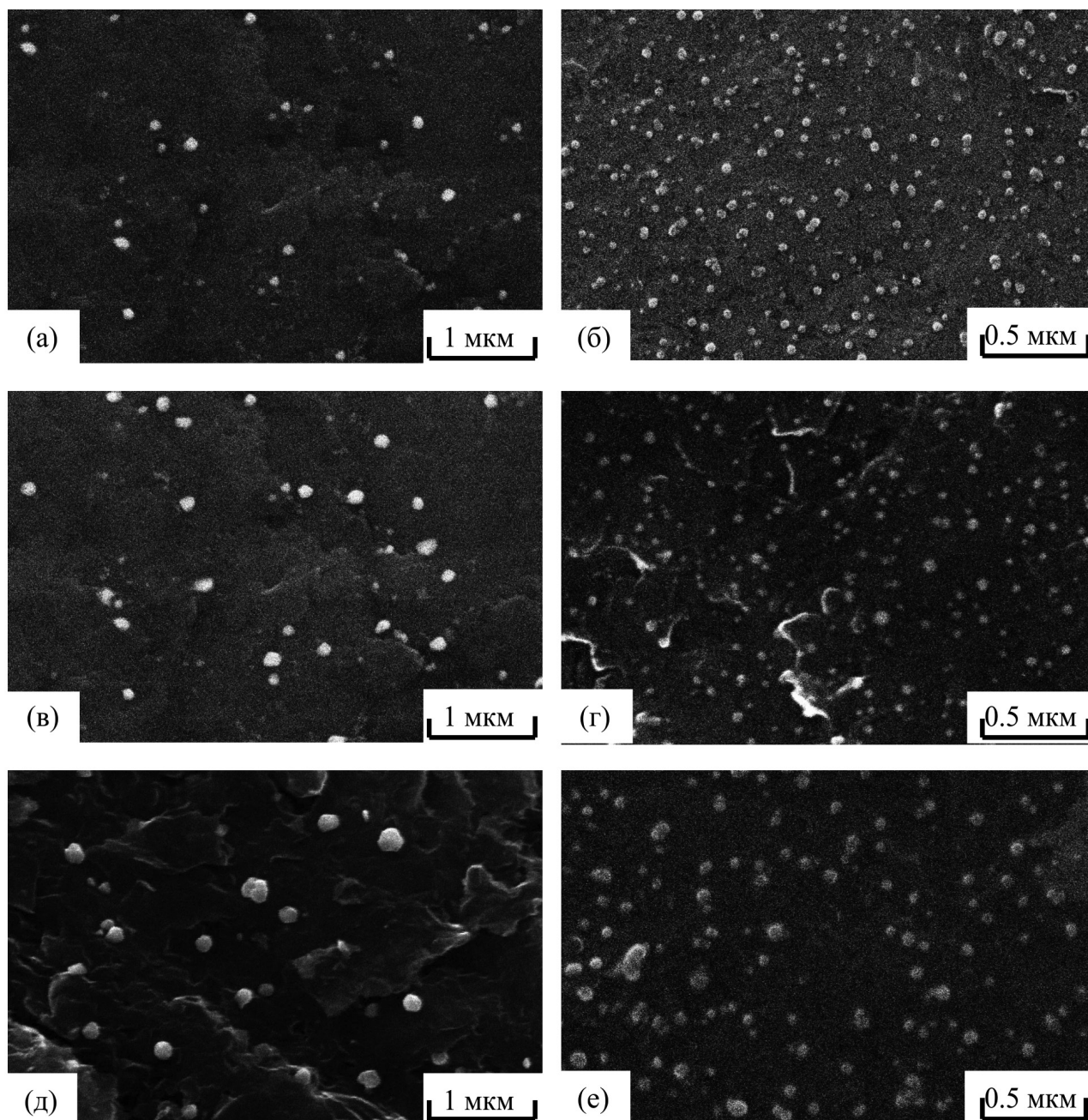


Рис. 4. Микрофотографии Ag/C — электродов с различным временем осаждения серебра $t_{\text{осажд}}$ (с): а, б — 2; в, г — 5; д, е — 10. $N = 0$ (а, в, д), $N = 4$ (б, г, е), где N — число циклов электровосстановления кислорода

Таблица 1. Зависимость диаметра d частиц, массы осажденного на поверхность электрода серебра m и степени заполнения поверхности θ частицами металла от времени осаждения $t_{\text{осажд}}$

$t_{\text{осажд}}, \text{с}$	$m, \text{мкг}$	$d, \text{нм}$		$\theta, \%$	
	$N = 0$	$N = 0$	$N = 4$	$N = 0$	$N = 4$
2	0.05 ± 0.01	95 ± 10	36 ± 10	1.11 ± 0.02	7.83 ± 0.03
5	0.11 ± 0.02	130 ± 12	45 ± 11	2.73 ± 0.01	7.78 ± 0.02
10	0.20 ± 0.01	190 ± 14	58 ± 16	2.90 ± 0.03	7.52 ± 0.02

сов: восстановление кислорода с образованием адсорбированных OH^- -ионов, взаимодействие последних с металлом, образование адсорбированных комплексов типа $\text{MeOH}_{\text{адс}}$, образование продуктов окисления и их восстановление, а также возможное растворение и диффузия в объем раствора [11—13].

Вследствие растворения металла при катодной поляризации и его обратного осаждения на углеродную подложку, размер частиц серебра изменяется для 2 с осаждения от 95 нм до 36 нм, для 5 с — от 130 нм до 45 нм, а для 10 с — от 190 нм до 58 нм, при этом одновременно возрастает степень заполнения подложки металлом (табл. 1).

Начальные участки поляризационных кривых в полулогарифмических координатах имеют линейную зависимость, тангенс угла наклона которых составляет 0.112—0.138 В (табл. 2), что указывает на замедленное присоединение первого электрона в стадии переноса заряда [14, 15]:



При переходе от **Ag/C-электродов к серебряному электроду** и с уменьшением размера частиц серебра на Ag/C-электродах тафелевский наклон снижается, что возможно связано с каталитическим действием частиц серебра, электрохимически осажденных на углеродную подложку [16].

Наблюдаемое увеличение предельного тока электровосстановления кислорода на Ag/C-электроде по сравнению с углеродной подложкой, возможно, обусловлено возрастающим вкладом четырехэлектронного процесса в реакцию электровосстановления молекулярного кислорода [6], а также и увеличением истинной поверхности за счет дисперсных частиц серебра, электроосажденных на углеродную подложку (рис. 3) [17, 18]. Зависимость предельного тока реакции электровосстановления молекулярного кислорода i_{lim} от корня квадратного из скорости вращения ω дискового электрода представлена на рис. 6. Линейная зависимость экстраполируется в начало координат. Это указывает, что наблюдаемый на поляризационных кривых предельный ток определяется внешней диффузией кислорода к поверхности электрода. Из величин наклонов прямых было рассчитано суммарное число электронов, участвующих в электродном процессе электровосстановления молекулярного кислорода по уравнению Левича (табл. 3):

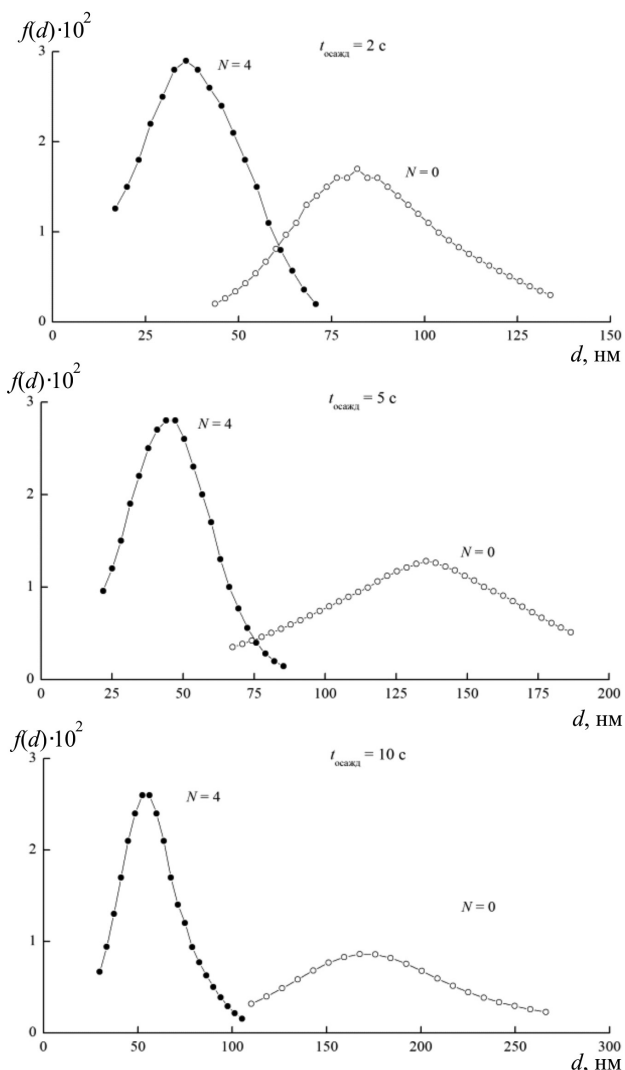


Рис. 5. Функция распределения $f(d)$ частиц серебра Ag/C — электродов по размерам d непосредственно после синтеза образцов ($N = 0$) и после нескольких циклов электровосстановления кислорода на них ($N = 4$)

Таблица 2. Тафелевские наклоны $dE/d\lg((i \cdot i_{\text{lim}})/(i_{\text{lim}} - i))$ на исследуемых электродах в 0.1 М растворе H_2SO_4 . Ag — компактный серебряный электрод; С — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

$dE/d\lg((i \cdot i_{\text{lim}})/(i_{\text{lim}} - i)), \text{ В}$				
Ag	Ag/C, $d = 95 \text{ нм}$	Ag/C, $d = 130 \text{ нм}$	Ag/C, $d = 190 \text{ нм}$	С
0.112	0.124	0.134	0.138	0.135

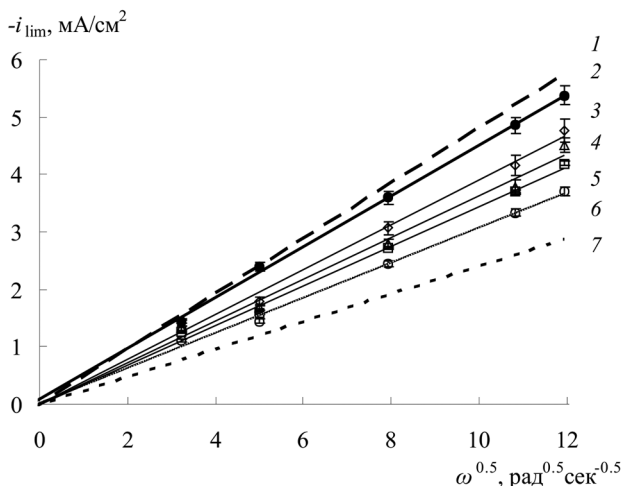


Рис. 6. Зависимость предельного тока i_{lim} электровосстановления молекулярного кислорода в 0.1 М растворе H_2SO_4 от корня квадратного из скорости вращения ω дискового электрода: 1 — четырехэлектронный механизм (теоретический); 2 — компактный серебряный электрод; 3 — Ag/C, $d = 190$ нм; 4 — Ag/C, $d = 130$ нм; 5 — Ag/C, $d = 95$ нм; 6 — компактный углеродный электрод; 7 — двухэлектронный механизм (теоретический)

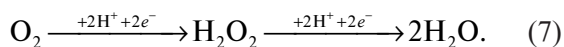
$$i_{lim} = 0.62zFD^{2/3}v^{-1/6}c_{\infty}\omega^{1/2}, \quad (5)$$

где i_{lim} — плотность предельного диффузионного тока; z — число электронов электродного процесса; F — постоянная Фарадея; D — коэффициент диффузии O_2 ; v — вязкость раствора; ω — скорость вращения электрода, c_{∞} — объемная концентрация молекулярного кислорода.

Суммарный процесс восстановления кислорода происходит с участием четырех электронов:



который можно разбить на две двухэлектронные стадии [1, 19]:



Согласно данным табл. 3 электровосстановление кислорода на частицах серебра, осажденных на углеродную подложку, протекает по смешанному четырех — и двухэлектронному процессу. Для более крупных частиц серебра (190 нм) преобладает вклад четырехэлектронного процесса, который идет без накопления промежуточного продукта (H_2O_2). Для частиц меньшего размера преобладает двухэлектронный процесс с накоплением H_2O_2 [19]. Этому способствует дефектная структура частиц. При уменьшении размера частиц повышается доля атомов металла на ребрах и угловых участках кристаллической решетки в сравнении с поверхностью граней. Грани способствуют процессу с участием

четырёх электронов, а ребра и угловые участки — с двумя электронами [6].

Порядок реакции электровосстановления молекулярного кислорода на исследуемых электродных материалах по ионам водорода H^+ (n) был определен из зависимости плотности тока от различной концентрации c_i раствора серной кислоты при условии постоянства концентрации c' всех остальных компонентов, температуры T , давления P и потенциала E электрода (табл. 4):

$$\left(\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_i} \right)_{c', T, P, E} = n. \quad (8)$$

Для компактного серебра в кислой среде скорость восстановления кислорода не зависит от pH [20]. В случае углеродного электрода порядок по H^+ составил 0.25 ± 0.01 , а для Ag/C-электродов — 0.49 ± 0.01 . Это свидетельствует о том, что на электроде с наночастицами серебра в стадии переноса заряда принимает участие ион H^+ :



Порядок реакции по кислороду p при различной скорости вращения электрода можно определить из зависимости $\lg i$ — $\lg(1 - i/i_{lim})$ при использовании

Таблица 3. Число электронов z , участвующих в реакции электровосстановления молекулярного кислорода на исследуемых электродах. Раствор 0.1 М H_2SO_4 . Ag — компактный серебряный электрод; C — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

z				
Ag	Ag/C, d = 190 нм	Ag/C, d = 130 нм	Ag/C, d = 95 нм	C
3.7	3.2	3.0	2.8	2.5

Таблица 4. Кинетические порядки n по ионам водорода на исследуемых электродах. $P(O_2) = 1$ атм. Скорость вращения электрода 1120 об/мин. Ag — компактный серебряный электрод; C — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

E, В	n		
	Ag	C	Ag/C, d(Ag) = 190 нм
0.02	0.01	0.25	0.48
0.07	0.02	0.26	0.49

Таблица 5. Кинетические порядки p по кислороду на исследуемых электродах. Ag — компактный серебряный электрод; С — углеродный электрод; Ag/C — углеродный электрод с электроосажденными частицами серебра

Ag		С		Ag/C $d(\text{Ag}) = 190 \text{ нм}$	
$-E, \text{ В}$	p	$-E, \text{ В}$	p	$-E, \text{ В}$	p
0.3	1.32	0.10	0.99	0.05	1.12
0.8	1.21	0.20	1.18	0.15	1.02

потенциалов в смешаннодиффузионной области на основании соотношения [21]:

$$\lg i = \lg i_k + p \lg \left(1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}} \right), \quad (10)$$

где i_k — кинетический ток.

Найденный порядок реакции по молекулярному кислороду на исследуемых электродах составил 1 (табл. 5). Полученное значение порядка реакции по молекулярному кислороду свидетельствует о том, что в замедленной стадии присоединения первого электрона на исследуемых электродах принимает участие молекулярный кислород согласно (9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимическим осаждением на углеродную подложку сформированы частицы серебра. Обнаружено, что с увеличением времени осаждения возрастает масса осажденного серебра, размер частиц и степень заполнения поверхности электрода частицами серебра. Установлено, что процесс осаждения протекает по прогрессирующему механизму зародышеобразования, что приводит к образованию частиц серебра размером 95—190 нм. Наблюдаемый предельный ток реакции электровосстановления молекулярного кислорода на дисперсном серебре является диффузионным. В стадии присоединения первого электрона к молекуле кислорода принимает участие протон.

Исследования поддержаны грантом РФФИ №11-08-00174_a; РФФИ №10-08-00847.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Некрасов Л. Н., Шумилова Н. А. // Успехи химии. 1965. Т. 34. Вып. 10. С. 1697—1720.
2. Гринберг В. А., Кулова Т. Л., Майорова Н. А. и др. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77—86.
3. Ван М., Ксу Кс., Гао Ж. и др. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 8. С. 975—979.
4. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю. и др. // Успехи химии. 2008. Т. 77. Вып. 3. С. 242—269.
5. Ferreira P. J., La O' G. J., Shao-Horn Y. et. al. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 11. P. A2256—A2271.
6. Yang Y., Zhou Y. // J. Electroanal. Chemistry. 1995. V. 397. P. 271—278.
7. Ramirez C., Arce E. M., Romero-Romo M., et. al. // Solid State Ionics. 2004. V. 169. P. 81—85.
8. Grujicic D., Pesic B. // J. Electrochimica Acta. 2002. V. 47. P. 2901—2912.
9. Lin Zhi-Bin, Xie Bu-Gao, Chen Jin-Shu, et. al. // J. Electroanal. Chemistry. 2009. V. 633. P. 207—211.
10. Милчев А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 6. С. 669—697.
11. Крейзер И. В., Маршаков И. К., Тутукина Н. М. и др. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 1. С. 28—30.
12. Маршаков И. К., Волкова Л. Е., Тутукина Н. М. и др. // Вестник ВГУ. 2005. № 2. С. 43—53.
13. Тарасевич М. Р., Андоралов В. М., Богдановская В. А. и др. // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 3. С. 285—290.
14. Красильщиков А. И. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 6. С. 611—622.
15. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. 253 с.
16. Гуэррини Е., Трасатти С. // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 10. С. 1131—1140.
17. Томашов Н. Д. Коррозия металлов с кислородной депполяризацией. Акад. Наук СССР, 1947. 257 с.
18. Demarconnay L., Coutanceau C., Léger J.-M. // J. Electrochimica Acta. 2004. V. 49. P. 4513—4521.
19. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А. и др. Кинетика электродных процессов. М.: изд-во Московского университета, 1952. 319 с.
20. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
21. Кинетика сложных электрохимических реакций / Под ред. В.Е. Казаринов. М.: Наука, 1981. 312 с.

Чайка Михаил Юрьевич — к.х.н., с.н.с. кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: чайка@ricon.ru

Новикова Виктория Васильевна — аспирант кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: viktoriya.novikova.85@list.ru

Chayka M.Yu. — PhD (Chem.), senior researcher of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: чайка@ricon.ru

Novikova Victoria V. — the post graduate student of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: viktoriya.novikova.85@list.ru

Кравченко Тамара Александровна — д.х.н., профессор кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: krav@chem.vsu.ru

Стародубова Светлана Павловна — магистр кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел.: (473) 2208538, e-mail: tssvetik@gmail.com

Kravchenko Tamara A. — grand PhD (Chem.), professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: krav@chem.vsu.ru

Starodubova Svetlana P. — master of Physical Chemistry Department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: tssvetik@gmail.com