

О. Я. Добровецька, Р. В. Стадник

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної інженерії

## ЕЛЕКТРООКИСНЕННЯ $\text{CH}_3\text{OH}$ 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  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,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

O. Ya. Dobrovetska, R. V. Stadnyk

## ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF $\text{CH}_3\text{OH}$ 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  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,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

**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, формиатної 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 CO<sub>2</sub> – 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 CH<sub>3</sub>OH складу: (0,5...2,0) М CH<sub>3</sub>OH + 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<sup>-1</sup> для всіх досліджуваних систем.

Експериментальні дослідження проводили у стандартній триелектродній електрохімічній комірі об'ємом 50 см<sup>3</sup>. 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 см<sup>2</sup>. 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 CH<sub>3</sub>OH на монометалі Pd, максимальна густина струму окиснення дорівнює 1,32 мА·см<sup>-2</sup>, 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.

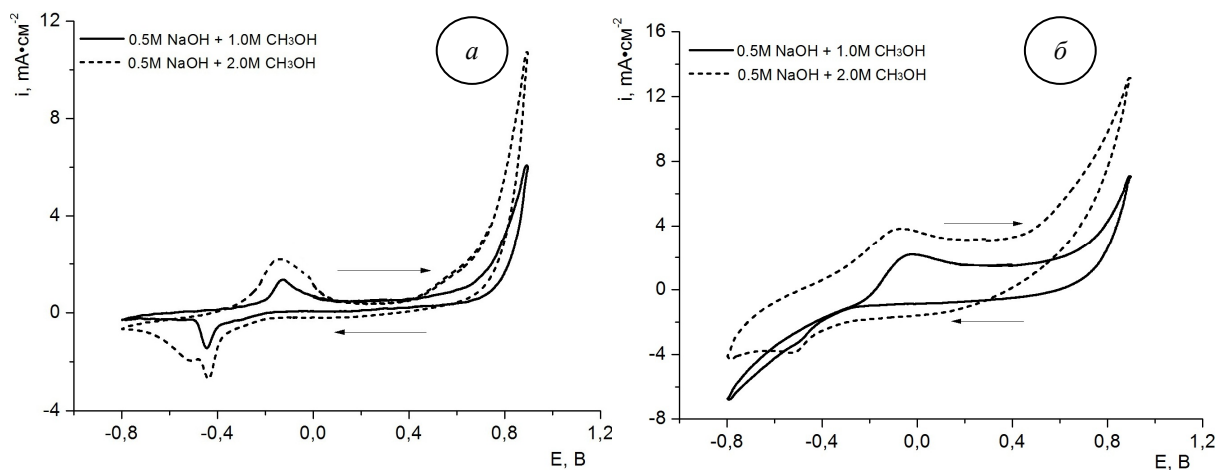


Рис. 1. ЦВА анодного окиснення метанолу на монолітному (а) та наноструктурованому ( $\text{Pd}_{\text{нано}}/\text{GC}$ ) (б) паладіях у розчині складу:  $(1.0, 2.0)$  М  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  М  $\text{NaOH}$

Криві ЦВА анодного окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  на поверхні Au анода (рис. 2) відрізняються від ЦВА анодного окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  на поверхні паладію як за піками, так і значеннями анодних струмів (рис. 1). При цьому максимумами 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  $\text{CH}_3\text{OH}$  на Au. Більш яскраво це підтверджується для 2,0 М розчину  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $\text{CH}_3\text{OH}$  відбувається на nano-Au хімічно, а не електрохімічно.

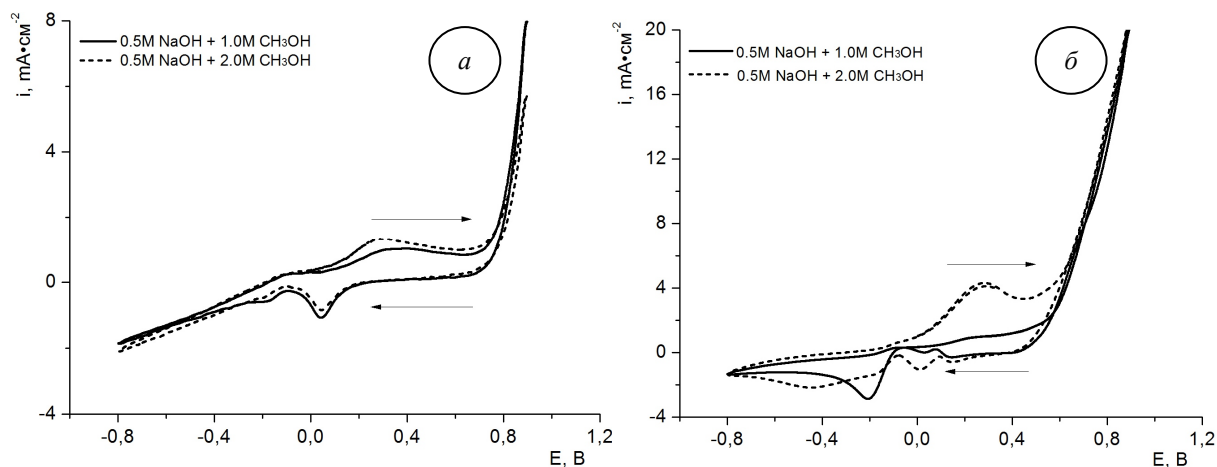


Рис. 2. ЦВА анодного окиснення метанолу на монолітному (а) та наноструктурованому ( $\text{Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$ ) (б) золоті у розчині складу:  $(1.0, 2.0)$  М  $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5$  М  $\text{NaOH}$

Порівнюючи характер анодного окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $\text{CH}_3\text{OH}$  з утворенням електрохімічно неактивних продуктів –  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

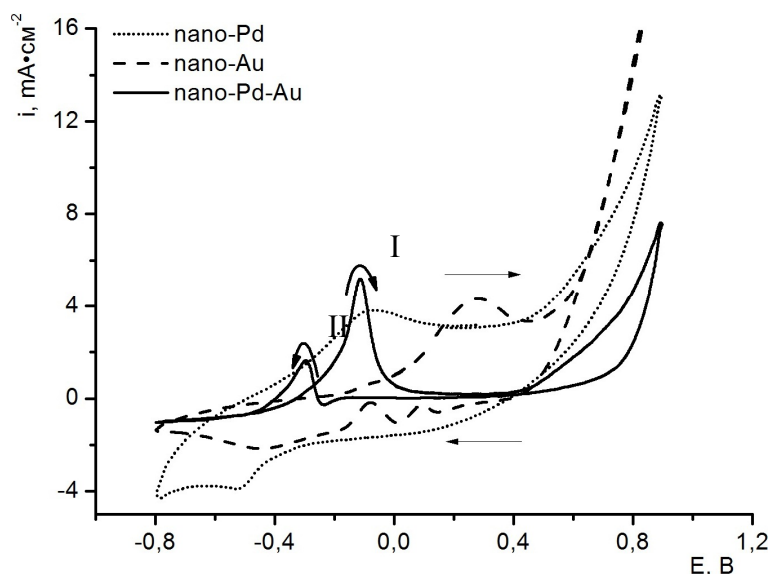


Рис. 3. ЦВА анодного окиснення метанолу на поверхнях наноструктурованих  $\text{Pd}/\text{GC}$ ,  $\text{Au}/\text{GC}$  та  $\text{Pd-Au}/\text{GC}$  електродів у розчині складу:  $2,0 \text{ M CH}_3\text{OH} + 0,5 \text{ M NaOH}$

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 ( $\text{Pd}$  і  $\text{Au}$ ) у  $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$  системі на її каталітичну активність у реакції електрохімічного окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Порівнюючи каталітичну активність  $\text{Pd-Au}_{\text{нано}}/\text{GC}$  залежно від вмісту  $\text{Pd}$  і  $\text{Au}$ , встановлено таке. Значення  $E$  максимумів густин струмів анодного окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$  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  $\text{Pd}$ . 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  $\text{Pd}$  пришвидшує пряме окиснення  $\text{CH}_3\text{OH}$ , чим сприяє

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

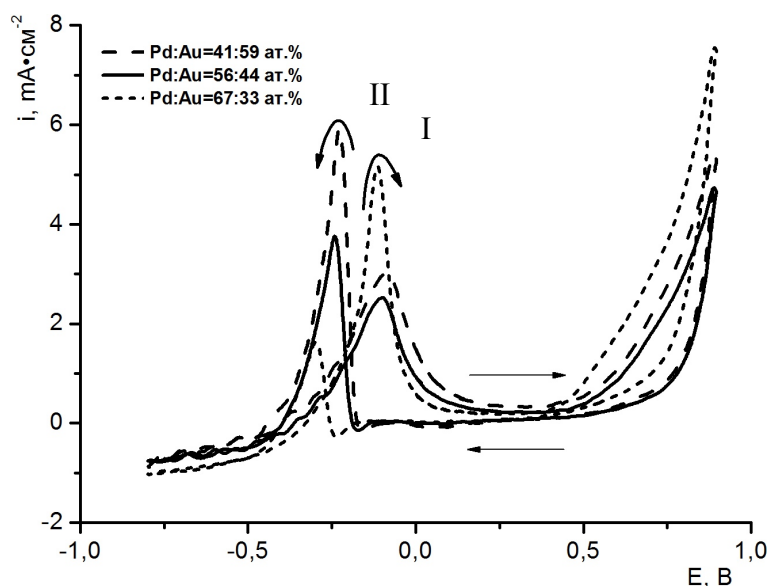


Рис. 4. ЦВА анодного окиснення метанолу на поверхні Pd-Au<sub>нано</sub>/GC електродів (за різного вмісту компонентів) у розчині складу: 2.0 M CH<sub>3</sub>OH + 0.5 M NaOH

**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 CH<sub>3</sub>OH і сприяє зменшенню вмісту проміжних сполук (інтермедіатів). Каталітична активність Pd-Au<sub>нано</sub>/GC каталізатора є в 1,5 разу більшою порівняно з каталітичною активністю Pd<sub>нано</sub>/GC та Au<sub>нано</sub>/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.