

Uticaj prisustva volfram-karbida u ugljeničnom nosaču Pt nanočestica na elektrohemijisku redukciju kiseonika u kiselom rastvoru

Maja D. Obradović¹, Biljana M. Babić², Nedeljko V. Krstajić³, Snežana Lj. Gojković³

¹Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Institut nuklearnih nauka Vinča, Beograd, Srbija

³Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Sintetizovan je nosač katalizatora u kojem se na ugljeničnoj osnovi nalaze nanočestice metalnog volframa obavijene volfram-karbidom i na njega su nanete nanočestice Pt. Karakterizacija sintetizovanog uzorka cikličnom voltametrijom u kiseloj sredini ukazala je na oksidaciju volframovih vrsta iz nosača i formiranje hidratiranih oksidnih vrsta volframa na površini Pt. Elektrohemijiska redukcija O₂ u kiseloj sredini je ispitivana na sintetizovanom uzorku i rezultati su upoređeni sa komercijalnim katalizatorom u kojem su nanočestice Pt na nosaču od ugljenika razvijene površine. Pokazano je da redukcija O₂, bez obzira na nosač katalizatora, sledi kinetiku prvog reda po O₂ uz razmenu četiri elektrona, ali da su gustine struje veće u slučaju nosača sa volfram-karbidom. Povećana aktivnost sintetizovanog katalizatora je posledica prisustva oksofilnih hidratiranih oksida volframa koji sprečavaju adsorpciju hidratiranog oksida na površini Pt i tako povećavaju površinu Pt dostupnu za adsorpciju i redukciju molekula kiseonika.

Ključne reči: Pt nanočestice, nosač katalizatora, volfram, volfram-karbid, elektrohemijiska redukcija kiseonika, kiseli rastvor.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Najčešće korišćeni katalizatori za gorivne spregove su Pt i njene legure nanete na porozne provodne materijale visoke specifične površine [1–3]. Za dobijanje visoke aktivnosti katalizatora neophodno je da materijal nosača omogući dobru disperziju i usku raspodelu veličine nanočestica katalizatora. Nosač može da utiče i na elektronsku strukturu metala katalizatora, što zatim može povećati njegovu aktivnost ali i stabilnost tokom vremena. Materijali na bazi volframa, najčešće njegovi oksidi i karbidi, mogu imati ulogu i katalizatora i nosača katalizatora [2–4]. Dobra elektronska provodljivost i mehaničke karakteristike volfram-karbida, njegova relativna stabilnost u kiseloj sredini i niska cena, inicirali su ispitivanja elektrohemijiske aktivnosti čistog volfram-karbida i volfram-karbida čija je površina modifikovana platinom za reakcije oksidacije metanola [2,5,6], vodonika [7,8] i redukcije kiseonika [3,4,9].

Pokazano je da karbidi prelaznih metala, posebno volfram-karbid [10], mogu imati katalitičke karakteristike slične Pt, što je pripisano bliskim vrednostima Fermi nivoa i elektronske gustine volframa u volfram-karbidu i platine. To znači da bi ovi karbidi mogli biti korišćeni kao elektrokatalizatori [10] i/ili kao nosači katalizatora [11] koji mogu unaprediti katalitičku aktivnost

Prepiska: M.D. Obradović, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija.
E-pošta: obradovic@ihm.bg.ac.rs

Rad primljen: 7. mart, 2012

Rad prihvaćen: 11. jun, 2012

NAUČNI RAD

UDK 544.6:546.78:54

Hem. Ind. 67 (2) 303–311 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120307063O

kroz sinergijske efekte. Pokazano je da je WC termički i elektrohemijiski stabilniji od ugljenika razvijene površine, koji je trenutno najčešće upotrebljavan nosač katalizatora [4]. Oksidacija volfram-karbida dovodi do formiranja nestehiometrijskog volfram-oksida (WO_x), koji je poluprovodnik sa umerenom električnom provodnošću. Tako se usled oksidacije WC kao nosača katalizatora struktura katalizatora menja od Pt na volfram-karbidnom nosaču, do Pt na volfram-karbidnom nosaču koji je obavijen nestehiometrijskim oksidom volframa [4]. Oksidi volframa stupaju u interakcije sa molekulima vode formirajući ne samo fizičke već i hemijske veze [12]. Hidrogenacija volfram-oksida u prisustvu Pt je primećena u mnogim sistemima, pri čemu dolazi do formiranja delimično redukovanih hidratiranih oksida volframa ili vodoničnih volframatnih bronzi (H_xWO_y, gde je 0,1 < x < 0,5 i 2 < y < 3). Ova reakcija je značajna za dobijanje efikasnih katalizatora u reakcijama oksidacije i redukcije [2,13]. Pretpostavlja se da katalitička aktivnost potiče od brze promene oksidacionog stanja W, uključujući redoks par W(VI)/W(V) [14].

WO₃ se može koristiti kao aktivni nosač [3,13] ili kao komponenta kompozitnog Pt–WO₃ katalizatora na ugljeničnom nosaču [15]. Ispitivanja površinskih oksidnih slojeva formiranih na W i WC nakon izlaganja vazduhu i vodi, metodom elektronske spektroskopije X-zracima (XPS), pokazala su da se na WC formira tanji oksidni sloj nego na čistom volframu [16]. Tokom dugotrajnog stajanja volfram-oksida u vodi dolazi do njegovog rastvaranja i formiranja volframatnih jona, dok pri niskim

pH vrednostima može doći do formiranja polivolframata. Nedostatak prahova WO_3 i WC kao nosača katalizatora je mala specifična površina ($3\text{--}10\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$), kao posledica njihovog lakog sinterovanja na visokim temperaturama, neophodnim za sintezu ovih materijala [15].

Nanočestice WO_3 i WC nisu aktivne u elektrohemijskoj redukciji kiseonika [9,17]. Ova reakcija je ispitivana na Pt dispergovanoj na WC nosaču, pre i nakon ubrzane oksidacije cikliziranjem u oblasti potencijala $0,60\text{--}1,80\text{ V}$ prema RHE [4]. Tafelove zavisnosti su pokazale da je aktivnost Pt/WC za redukciju kiseonika ostala visoka i nakon ubrzanog testa oksidacije, dok je aktivnost komercijalnog katalizatora Pt/C (HiSpec 4000TM) pri istim uslovima značajno smanjena. Nanočestice PtW na ugljeničnom nosaču su pokazale veću aktivnost za redukciju kiseonika od nanočestica Pt na ugljeničnom nosaču [18]. Povećana katalitička aktivnost je objašnjena izmenom elektronske strukture atoma Pt u prisustvu W, što je uticalo na sposobnost Pt da adsorbuje molekule O_2 . S obzirom na to da je maksimalna aktivnost postignuta u oblasti visokog sadržaja volframa, došlo se do zaključka da volfram, osim preko elektronskog efekta, povećava aktivnost Pt tako što omogućava disocijativnu adsorpciju O_2 [18] ili hemisorpciju OH_{ads}^- [12], čime se menja stepen pokrivenosti katalizatora ovim vrstama, a samim tim i njegova aktivnost.

Jedan od načina povećanja stabilnosti i katalitičke efikasnosti Pt na ugljeničnom nosaču je modifikovanje nosača u cilju povećanja interakcija sa Pt [19]. Pretpostavljeno je da modifikacija uglja karbidima volframa doprinosi povećanju disperzije i stabilnosti nanočestica Pt [17,19], a sinergetski efekat Pt i WC dovodi do povećane aktivnosti za redukciju kiseonika. Stoga je u ovom radu ispitivana aktivnost sintetizovanog uzorka nanočestica Pt na ugljeničnom nosaču modifikovanom volfram-karbidom za reakciju redukcije kiseonika u kiselj sredini. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima na komercijalnom katalizatoru od nanočestica Pt na ugljeničnom nosaču.

EKSPERIMENTALNI DEO

Nosač je sintetizovan metodom sol-gel polikondenzacije rezocinola i formaldehida u prisustvu $(NH_4)_2WO_4$ kao izvora volframa i cetiltrimetilamoniumbromida kao površinski aktivne supstance [7,11,20]. Uzorak je termički tretiran na $900\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h u atmosferi Ar, a zatim još dodatna 2 h na $95\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi H_2 . Nanočestice Pt su nanete na pripremljeni uzorak redukcijom H_2PtCl_6 pomoću natrijum-borhidrida u alkalnom rastvoru (pH 10), pri čemu je nominalni udeo Pt bio 10 mas.%. Reakcioni proizvod je filtran, ispran sa vodom, a zatim sušen na $80\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi Ar tokom 8 h.

Difrakcioni spektri X-zraka (X-ray diffraction, XRD) uzoraka W-C i Pt/W-C snimljeni su na difraktometru za prah Siemens D500 sa Ni-filtrovanim $CuK\alpha$ rendgen-

skim zračenjem (35 kV i 20 mA), u opsegu uglova 2θ od 10 do 80° kontinualnom brzinom od $0,02^\circ\text{ s}^{-1}$.

Sintetizovani prahovi W-C i Pt/W-C su suspendovani u vodi uz dodatak $50\text{ }\mu\text{L cm}^{-3}$ rastvora Nafiona® (alkoholni rastvor, 5 mas.%, 1100 E.W, Aldrich) u ultrazvučnom kupatilu tokom 1 h. $10\text{ }\mu\text{L}$ suspenzije je zatim naneto na rotirajuću disk elektrodu sa diskom od staklastog ugljenika površine $0,196\text{ cm}^2$. Nakon sušenja tokom noći na vazduhu i sobnoj temperaturi ispitivane su karakteristike ovako pripremljenog tankog sloja praha metodom ciklične voltametrijе u $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 , u atmosferi N_2 . Pre svih elektrohemijških merenja elektroda je pripremljena cikliziranjem tokom 15 min u oblasti potencijala od $0,04$ do $1,15\text{ V}$. Elektrohemijški aktivna površina Pt na katalizatoru Pt/W-C je određena merenjem količine naelektrisanja anodnog rastvaranja Cu koji je prethodno nataložen na potpotencijalu $0,33\text{ V}$ iz rastvora $2,0\times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ $CuSO_4$ u $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 [5,20].

Nakon pripreme elektrode cikliziranjem, rastvor $0,10\text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 je zasićavan kiseonikom tokom 15 min, pri čemu je nastavljeno cikliziranje potencijala od $0,04$ do $1,15\text{ V}$ brzinom 100 mV s^{-1} . Na Pt/W-C su snimljene polarizacione krive elektrohemijske redukcije O_2 pri brzini rotiranja elektrode od 400 do 2500 obrt min^{-1} i brzini promene potencijala od 20 mV s^{-1} . Rezultati su upoređeni sa polarizacionim krivama na komercijalnom katalizatoru Pt/C (proizvođač E-Tek) sa ugljenikom razvijene površine (Vulcan XC-72R) kao nosačem. Prema literaturi [21], prosečna veličina nanočestica Pt u ovom katalizatoru je $2,5\text{ nm}$, a elektrohemijški aktivna površina iznosi $73\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. U slučaju oba katalizatora količina nanočestica Pt na elektrodi iznosila je $20\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$.

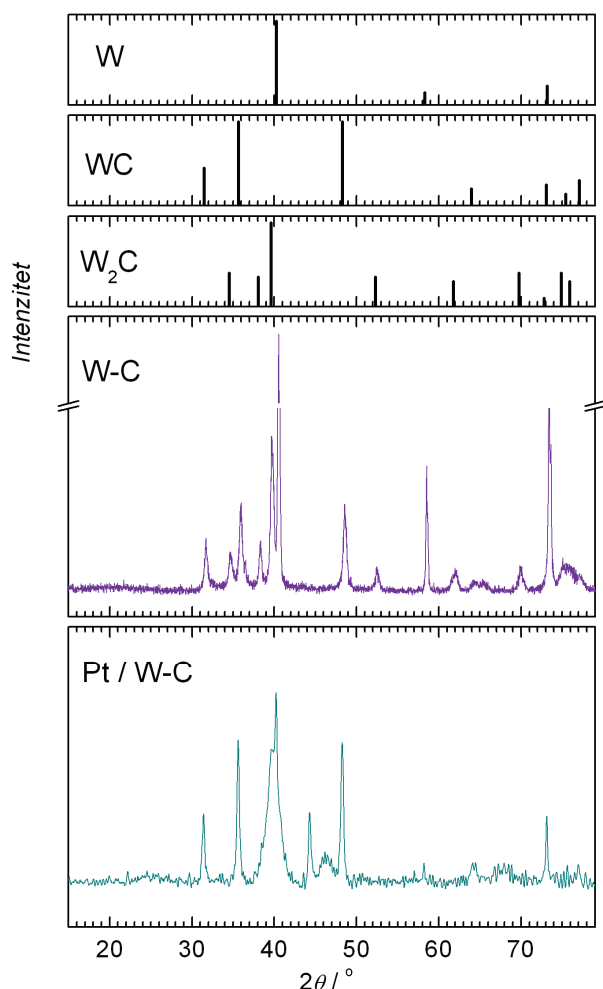
Elektrohemijška merenja su urađena u standardnoj ćeliji sa zasićenom kalomelovom elektrodom kao referentnom i Pt žicom kao pomoćnom elektrodom, na temperaturi $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$. Svi potencijali su izraženi prema reverzibilnoj vodoničnoj elektrodi (RHE). Elektroliti su pripremani od hemikalija visoke čistoće (Merck) sa visoko prečišćenom vodom (Millipore, $18\text{ M}\Omega\text{ cm}$).

REZULTATI I DISKUSIJA

Karakterizacija W-C i Pt/W-C metodom XRD

Rezultati XRD analize uzoraka nosača W-C i katalizatora Pt/W-C prikazani su na slici 1 zajedno sa referentnim spektrima za W, WC i W_2C (JCPDS kartice 04–0806, 25–1047 i 20–1315). Prisutni maksimumi na difraktogramima ukazuju da uzorak W-C sadrži metalni volfram i karbide volframa WC i W_2C . Analiza uzorka TEM-om visoke rezolucije je ukazala na bimodalnu raspodelu čestica volframa na ugljeničnom nosaču, sa veličinom čestica oko 2 i iznad 5 nm [20]. Kristalna struktura manjih čestica odgovara karbidu, dok čestice veli-

čine iznad 5 nm sadrže metalni volfram u centru koji je obavijen verovatno volfram-karbidom. Specifična površina nosača određena BET metodom W–C iznosi $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [8].



Slika 1. XRD dijagrami uzoraka W–C i Pt/W–C. Pozicije i intenziteti maksimuma za čiste W, WC i W_2C su prikazani radi poređenja.

Figure 1. XRD Patterns of W–C and Pt/W–C. The positions and intensities of the peaks for bulk W, WC and W_2C are shown for the reference.

Dodatni difrakcioni maksimumi uzoraka Pt/W–C na 2θ vrednostima od $39,75^\circ$, $46,24^\circ$ i $67,44^\circ$ odgovaraju (111), (200) i (220) kristalnim ravnima površinski centrirane kubne rešetke Pt (JCPDS 04-0802), što potvrđuje prisustvo nanočestica Pt u uzorku. Prosečna veličina nanočestica Pt izračunata je na osnovu širenja maksimuma (220) korišćenjem Šererove (Scherrer) jednačine [22]:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B_{2\theta} \cos(2\theta)} \quad (1)$$

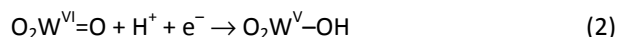
gde je d prosečan prečnik nanočestice u nm, λ talasna dužina X-zraka ($0,154056 \text{ nm}$), 2θ ugao na kome se na-

lazi maksimum, $B_{2\theta}$ širina maksimuma na polovini visine (u radijanima). Dobijena je vrednost prečnika od $5,8 \text{ nm}$. Difrakcioni maksimumi na 2θ vrednostima od $44,6^\circ$ i $65,0^\circ$ odgovaraju kristalnim ravnima (110) i (200) kristaliničnog Fe (JCPDS No. 06-0696), koje potiče iz podloge na koju je nanet uzorak prilikom XRD merenja.

Difraktogrami uzoraka W–C i Pt/W–C ne ukazuju na prisustvo kristaliničnih faza oksida volframa. Prisustvo amornih vrsta se može isključiti za uzorak W–C, s obzirom na to da je on termički tretiran na 950°C , a amorfni hidratizirani oksidi volframa postaju kristalinični na temperaturama iznad 430°C [23]. To se, međutim, ne može tvrditi za uzorak Pt/W–C. Smanjen intenzitet difrakcionih maksimuma za W_2C u Pt/W–C (slika 1) ukazuje na to da je tokom nanošenja nanočestica Pt na W–C nosač došlo do rastvaranja karbida W_2C , za koga je poznato da je najmanje stabilan u vodenoj sredini [3]. Rastvaranje W_2C je moglo dovesti do formiranja amornih oksida, koji nisu mogli preći u kristalni oblik, jer je nakon sinteze uzorak Pt/W–C samo sušen na 80°C .

Elektrohemijska karakterizacija W–C i Pt/W–C

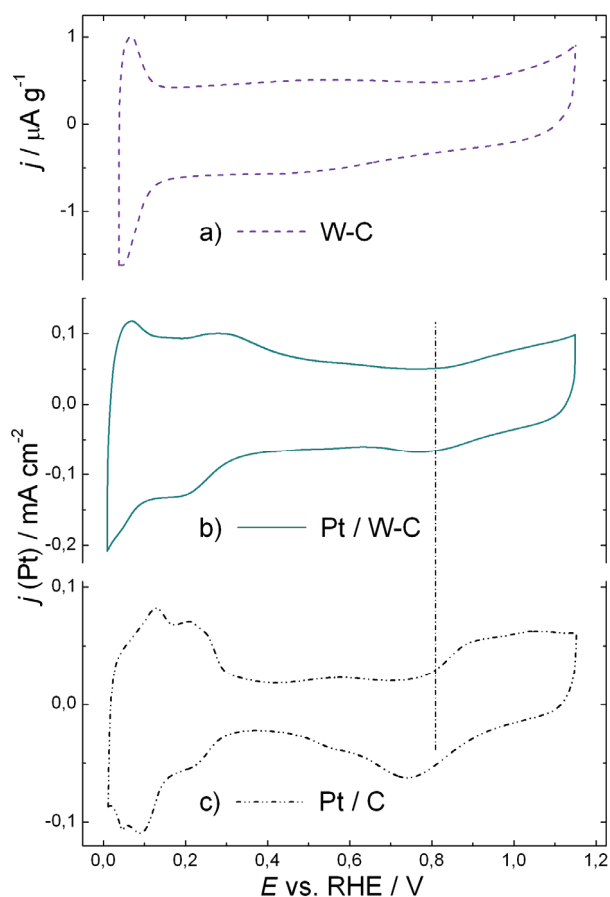
Ciklični voltamogram nosača W–C snimljen u $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ u oblasti potencijala koja odgovara njegovoj primeni kao nosača katalizatora za reakcije u gorivim spremovima, prikazan je na slici 2a. Vrednosti struja su prikazane po jedinici mase nosača. Katodni i anodni maksimumi uz samu negativnu granicu potencijala se mogu pripisati sorpciji/desorpciji vodonika u nekom od hidratiziranih oksida volframa, koji su uvek prisutni na površini u vodenim rastvorima [6,12]. Stehiometrijska jednačina ovog procesa se može prikazati kao [13]:



Ciklični voltamogram katalizatora Pt/W–C prikazan je na slici 2b, dok je voltamogram komercijalnog katalizatora Pt/C, snimljen pri istim uslovima, prikazan na slici 2c. Vrednosti gustine struje su izračunate po jedinici površine Pt, koja je određena na osnovu količine naelektrisanja desorpcije adsorbovanog monosloja Cu [5,20]. Specifična površina Pt u uzorku Pt/W–C iznosi $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ što odgovara prosečnoj veličini nanočestica Pt od $6,8 \text{ nm}$. Ovako određena prosečna veličina nanočestica Pt je nešto veća od one koja je procenjena na osnovu jednačine (1). To je očekivano jer u elektrohemijским eksperimentima nikada nije aktivna celokupna površina nanočestica, što može biti prouzrokovano blokiranjem dela površine čestica Pt koja je u kontaktu sa nosačem, nepotpune okvašenosti sloja katalizatora na elektrodi, nesavršenim električnim kontaktom čestica, nosača i površine elektrode, itd.

Na cikličnom voltamogramu Pt/W–C (slika 2b), osim strujnih maksimuma karakterističnih za W–C (slika 1a), prisutan je i par strujnih maksimuma na potencijalima $0,18/0,28 \text{ V}$. Strujni maksimumi na istim potencijalima zapaženi su i na cikličnim voltamogramima polivolframa-

mata na Pt [14], kao i u slučaju smeše Pt i WC [5], gde je pokazano da dolazi do formiranja rastvornih volframatnih vrsta i njihovog taloženja na površini Pt. Za ovako formirane hidratizane oksidne vrste volframa karakteristična je sorpcija/desorpcija vodonika u skladu sa reakcijom (2), koja se odigrava na istim potencijalima kao adsorpcija vodonika na površini Pt na potpotencijalima (H_{upd}). Usled adsorpcije vodonika na površini Pt i neposrednog kontakta volframatnih vrsta i površine Pt, proces redukcije tankog sloja hidratizanih oksidnih vrsta volframa je intenzivniji. Petrii i saradnici [14] spektroskopskim ispitivanjima su pokazali da se proces desorpcije vodonika iz hidratizanih volframatnih vrsta odigrava na potencijalima negativnijim od 0,60 V, dok su na pozitivnijim potencijalima hidratizane vrste WO_3 termodinamički stabilne.



Slika 2. Ciklični voltamogrami: a) W-C; b) Pt/W-C i c) Pt/C uzoraka snimljeni u 0,10 M H_2SO_4 , pri 50 mV s^{-1} i temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 2. Cyclic voltammetry of: a) W-C; b) Pt/W-C and c) Pt/C samples recorded in 0.10 M H_2SO_4 , at scan rate 50 mV s^{-1} and temperature $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Poređenje cikličnih voltamograma Pt/W-C i Pt/C pokazuje da prisustvo karbida u nosaču dovodi ne samo do izmene adsorpcije/desorpcije vodonika već i do izmene u oblasti adsorpcije/desorpcije oksidnih vrsta na

Pt. Adsorpcija oksidnih vrsta na nanočesticama Pt u katalizatoru Pt/W-C počinje na potencijalu od oko 0,80 V (označeno vertikalnom linijom na slici 2), što je za 50 mV potitivnije u odnosu na isti proces na nanočesticama Pt u katalizatoru Pt/C. Kao posledica pomeranja potencijala adsorpcije oksidnih vrsta na nanočesticama Pt u prisustvu karbida, količina adsorbovanih vrsta je znatno manja u odnosu na Pt/C pri istoj anodnoj granici potencijala. Zato je i strujni maksimum redukcije oksidnih vrsta na nanočesticama Pt u Pt/W-C pomećen prema pozitivnijim vrednostima u odnosu na isti na Pt/C.

Elektrohemijska redukcija kiseonika na Pt/W-C

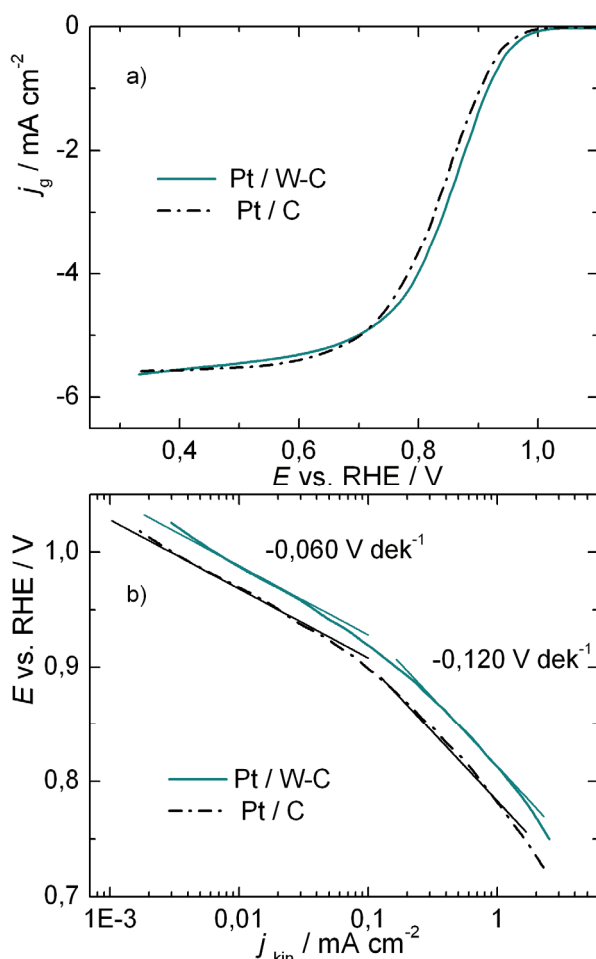
Polarizacione krive redukcije kiseonika na katalizatorima Pt/W-C i Pt/C, snimljene u rastvoru 0,1 M H_2SO_4 zasićenim kiseonikom i korigovane za osnovnu struju u atmosferi N_2 , prikazane su na slici 3a. Polarizacione krive su snimljene linearnom promenom potencijala u smeru od platoa granične struje prema potencijalu otvorenog kola, pri brzini rotiranja elektrode $1600 \text{ obrt min}^{-1}$. Vrednosti gustina struja su izražene po jedinici geometrijske površine elektrode i označene sa j_g . Obe polarizacione krive pokazuju dobro definisan plato granične difuzione struje pri potencijalima negativnijim od 0,60 V. U celoj oblasti potencijala od potencijala otvorenog kola do platoa granične difuzione struje, izmerene struje na Pt/W-C su nešto veće u odnosu na Pt/C. Međutim, za poređenje katalitičke aktivnosti ova dva katalizatora neophodno je struje iskazati po jedinici realne površine Pt i korigovati ih za uticaj difuzije.

Eksperimentalni rezultati sa slike 3a su korigovani za uticaj difuzije korišćenjem jednačine:

$$j_{\text{kin}} = \frac{i_L}{S_{\text{Pt}}(i_L - i)} \quad (3)$$

u kojoj je j_{kin} gustina kinetičke struje, i jačina struje, i_L jačina granične struje i S_{Pt} realna površina Pt. Jednačina (3) pretpostavlja da je reakcija prvog reda po O_2 . Rezultati su prikazani na slici 3b u obliku Tafelove zavisnosti $E - \log j_{\text{kin}}$ i pokazuju da, iako redukcija kiseonika na Pt/W-C počinje na istim potencijalima kao i na Pt/C (slika 3a), gustine struje na Pt/W-C su veće za 1,5 do 2 puta. Za oba uzorka se primećuju dve vrednosti Tafelovog nagiba: oko $-0,060 \text{ V dek}^{-1}$ u oblasti malih gustina struja i oko $-0,120 \text{ V dek}^{-1}$ u oblasti većih gustina struja, što je karakteristično i za polikristalnu Pt i nanočestice Pt [24]. Promena vrednosti Tafelovog nagiba je posledica promene u uslovima adsorpcije intermedijarnih vrsta koje sadrže kiseonik. Tako je pri malim vrednostima gustina struja, odnosno na pozitivnijim potencijalima, stepen pokrivenosti Pt kiseoničnim vrstama relativno visok i uslovi adsorpcije odgovaraju Tjorkinovima (*Temkin*), dok je u oblasti većih struja, odnosno na negativnijim potencijalima, stepen pokrivenosti Pt ki-

seoničnim vrstama nizak što odgovara Lengmirovim (*Langmuir*) uslovima adsorpcije [25].



Slika 3. Polarizacione krive (a) i odgovarajuće Tafelove zavisnosti (b) elektrohemijske redukcije kiseonika na Pt/W-C i Pt/C u rastvoru 0,10 M H_2SO_4 zasićenim kiseonikom; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1600 \text{ obrt min}^{-1}$ i $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figure 3. Polarization curves (a) and corresponding Tafel plots (b) for electrochemical oxygen reduction on Pt/W-C and Pt/C in 0.10 M H_2SO_4 saturated by O_2 ; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $\omega = 1600 \text{ rpm}$ and $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Da bi se utvrdio eventualni uticaj prisustva WC u nosaču katalizatora na broj razmenjenih elektrona u reakciji redukcije O_2 i na red reakcije po O_2 , snimljene su polarizacione krive na Pt/W-C u 0,10 M H_2SO_4 pri različitim brzinama rotiranja elektrode i prikazane na slici 4a. Red reakcije po rastvorenom O_2 može se odrediti na osnovu jednačine:

$$\log j = \log j_{\text{kin}} + p \log \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) \quad (4)$$

Odgovarajuća zavisnost, pri konstantnim vrednostima potencijala, prikazana je na slici 4b. Prave linije sa vrednostima nagiba ≈ 1 ukazuju na jedinični red reakcije po rastvorenom O_2 . To znači da je pretpostavka o redu

reakcije prilikom izračunavanja vrednosti j_{kin} (jednačina (3)) bila ispravna. Ista vrednost reda reakcije po rastvorenom O_2 je dobijena i u slučaju Pt/C (rezultati nisu prikazani).

Granične difuzione struje redukcije O_2 na Pt/W-C i Pt/C katalizatorima, pročitane na potencijalu 0,4 V, prikazane su na slici 5a u obliku Levičeve (*Levich*) zavisnosti:

$$j_L = B \omega^{1/2} \quad (5)$$

gde je ω ugaona brzina rotiranja elektrode, a B Levičev nagib dat jednačinom:

$$B = 0,62nFCD^{2/3}v^{-1/6} \quad (6)$$

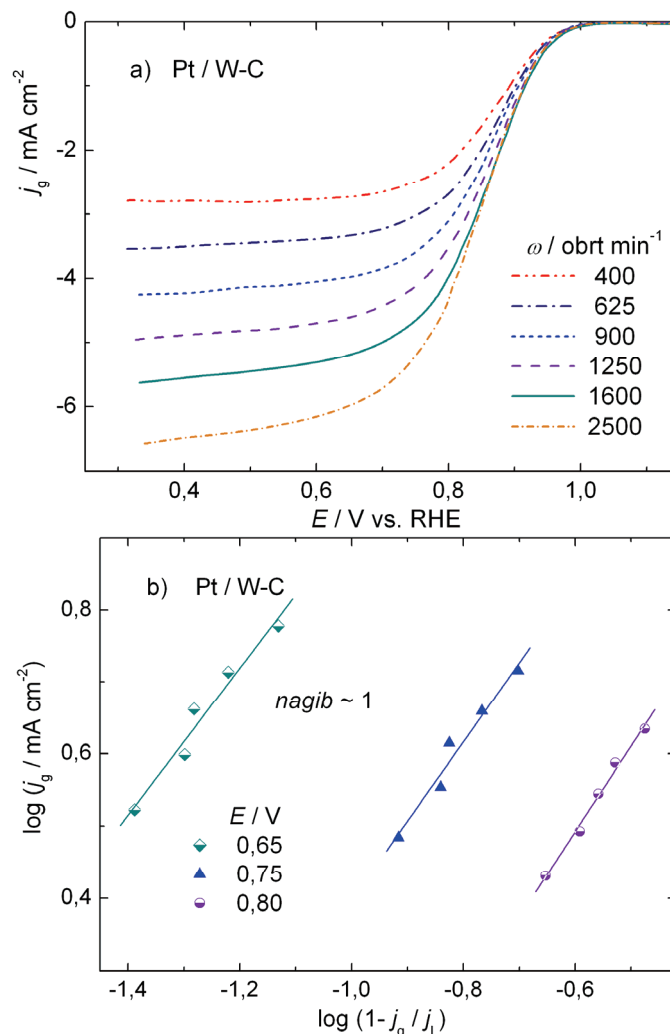
u kojoj je n broj razmenjenih elektrona, F Faradejeva konstanta, c koncentracija O_2 u rastvoru, D koeficijent difuzije O_2 u rastvoru i v kinematička viskoznost rastvora. Za oba katalizatora dobijene su identične prave linije koje prolaze kroz koordinatni početak, što potvrđuje da je na izabranom potencijalu reakcija u potpunoj difuzionoj kontroli. Korišćenjem vrednosti $c = 1,18 \text{ mol m}^{-3}$, $D = 1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [26] i $v = 0,893 \times 10^{-2}$ [27], izračunato je da je broj razmenjenih elektrona 3,7, što je približno jednako 4. Ovde treba imati u vidu da je tačnu geometrijsku površinu tankog filma katalizatora, koja utiče na izračunatu vrednost n , teško odrediti zbog načina nanošenja katalizatora na površinu elektrode.

Za reakciju u mešovitoj aktivaciono-difuzionoj kontroli koja je prvog reda po rastvorenom O_2 , kombinacija jednačina (4) i (5) daje:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{\text{kin}}} + \frac{1}{B} \frac{1}{\omega^{1/2}} \quad (7)$$

što je poznato kao jednačina Levič-Kutecki (*Koutecki*). Na slici 5b prikazane su zavisnosti $j^{-1} - \omega^{-1/2}$ za nekoliko različitih potencijala. Dobijene su paralelene linije čiji nagib odgovara nagibu Levičeve zavisnosti sa slike 5a, što pokazuje da je broj razmenjenih elektrona i u oblasti mešovite aktivaciono-difuzione kontrole blizak 4, odnosno da se u celoj oblasti potencijala O_2 potpuno redukuje do H_2O i u prisustvu karbida u nosaču nanočestica Pt.

Brojna ispitivanja redukcije kiseonika na legurama Pt u kiseloj sredini su pokazala da povećana aktivnost legura u odnosu na čistu Pt za ovu reakciju obično nastaje usled: a) modifikacije elektronske strukture Pt (slobodnih 5d orbitala); b) promene u kristalnoj strukturi Pt (rastojanje Pt-Pt i koordinacioni broj) i c) povećanja hrapavosti usled rastvaranja legirajućeg elementa [28]. Ticianelli i saradnici [7] povećanje aktivnosti legure PtW su pripisali izmeni u elektronskoj strukturi Pt, odnosno smanjenju elektronske gustine u 5d orbitalama, što dovodi do smanjenja jačine veze površine i adsorbovanih intermedijara u reakciji i samim tim do njihove olakšane redukcije. Jedno od objašnjenja povećanja



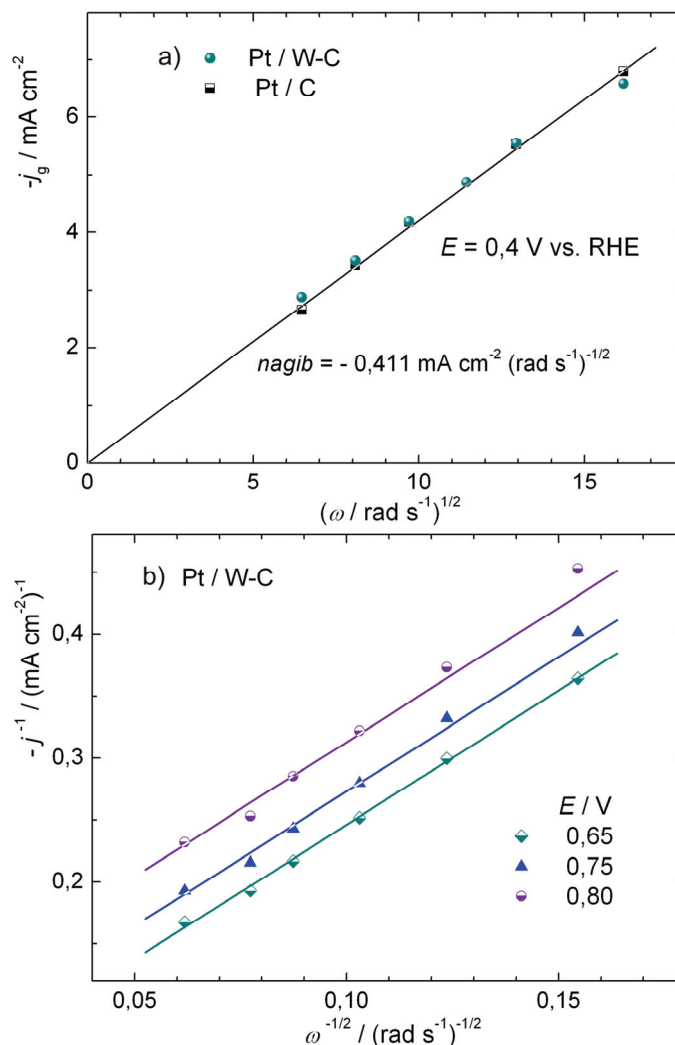
Slika 4. a) Polarizacione krive elektrohemijske redukcije kiseonika na Pt/W-C u rastvoru 0,10 M H₂SO₄ zasićenim kiseonikom u zavisnosti od brzine rotiranja elektrode; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ i $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; b) određivanje reda reakcije po kiseoniku na različitim potencijalima. Za crtanje dijagrama na slici 4b korišćeni su podaci sa slike 4a.

Figure 4. a) Polarization curves for electrochemical oxygen reduction on Pt/W-C in O₂ saturated 0.10 M H₂SO₄ at various rotation rate; $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; b) determination of the reaction order with respect to O₂ at various potentials. For plotting the dependences in Fig. 4b data has been taken from Fig. 4a.

stabilnosti katalizatora u prisustvu volfram-karbida i aktivnosti za redukciju kiseonika je sinergijsko dejstvo WC i Pt nanočestica [18]. S druge strane, reverzibilni proces vezan za hidratizane oksidne volframove vrste (jednačina (2)) odigrava se na negativnijim potencijalima u odnosu na mešovitu-aktivaciono-difuzionu oblast redukcije kiseonika. U literaturi je pokazano neelektrohemijskim i elektrohemijijskim merenjima u rastvoru [19,29] da su površine C/W(111), C/W(110), Pt/C/W(111), Pt/C/W(110) i PtW značajno aktivnije za disocijaciju vode u poređenju sa Pt. Takođe, oksofilne hidratizane oksidne vrste volframa karakteriše olakšana disocijacija vode usled formiranja hemijskih veza [12], dok je u prisustvu Pt moguć prelaz OH vrsta sa Pt na hidratizane oksidne vrste volframa [30].

Rezultati prikazani u ovom radu pokazuju da se oblast potencijala u kojoj je smanjen stepen adsorpcije

kiseoničnih vrsta na katalizatoru Pt/W-C u odnosu na Pt/C (slike 2b i 2c) poklapa sa oblašću potencijala u kojoj je redukcija kiseonika brža na Pt/W-C nego na Pt/C. Takođe je pokazano da su osnovni kinetički parametri redukcije kiseonika na Pt/W-C i Pt/C isti, pa je verovatno da se reakcija na oba katalizatora odigrava po istom mehanizmu. S obzirom na isti mehanizam, može se očekivati da smanjenje stepena adsorpcije OH na Pt u Pt/W-C ostavlja veću površinu za adsorpciju O₂ iz rastvora, što dovodi do povećane aktivnosti za ispitivanu reakciju. Međutim, na osnovu prikazanih rezultata teško je pozdano utvrditi šta je razlog smanjene adsorpcije OH vrsta na nanočesticama Pt koje su u kontaktu sa W-C nosačem i uz to delimično pokrivene hidratizanim oksidnim vrstama volframa. Imajući u vidu dimenzije nanočestica Pt oko 6 nm elektronska modifikacija Pt volframom iz nosača nanočestica se može



Slika 5. a) Levičeve zavisnosti za Pt/W–C i Pt/C i b) zavisnost Levič–Koutecki za Pt/W–C. Za crtanje dijagrama korišćeni su podaci sa slike 4a.

Figure 5. a) Levich plots for Pt/W–C i Pt/C and b) Levich–Koutecki plots for Pt/W–C on various potentials. For plotting the dependences the data has been taken from Fig. 4a.

isključiti. Verovatnija pretpostavka je da prelaz OH vrsta sa Pt na izrazito oksofilne hidratizane oksidne vrste volframa [30] dovodi do povećanja slobodne površine Pt. Uz to, oksofilne hidratizane vrste volframa mogu doprijeti boljem kvašenju i dostupnosti elektrolita nanočesticama Pt. Uzrok smanjene pokrivenosti površine Pt kiseoničnim vrstama, kao i nalaženje optimalnog odnosa Pt i hidratizani oksidnih vrsta volframa za ubrzanje redukcije O₂ može biti tema daljih istraživanja.

ZAKLJUČAK

Sintetizovan je nosač katalizatora u kojem se na ugljeničnoj osnovi nalaze nanočestice metalnog volframa obavijene volfram-karbidom. Elektrohemijaska karakterizacija u kiseljoj sredini je ukazala na oksidaciju površine nosača i formiranje hidratizanih oksidnih vrsta volframa na površini volfram-karbida. Nanočestice Pt

su nanete na nosač redukcijom jona PtCl₆²⁻ pomoću natrijum-borhidrida u alkalnom rastvoru. Ciklični voltamogrami sintetizovanog katalizatora u kiseljoj sredini pokazali su da se usled oksidacije volframovih vrsta iz nosača formiraju hidratizane oksidne vrste volframa na njegovoj površini, koje delimično pokrivaju i čestice Pt. Neposredan kontakt hidratizanih oksidnih vrsta volframa i površine Pt dovode do intenzivnije sorpcije/desorpcije vodonika u oblasti potpotencijalne adsorpcije H na površini Pt. Oksofilne hidratizane oksidne vrste volframa pomeraju potencijal adsorpcije OH vrsta na Pt za oko 50 mV prema pozitivnijim potencijalima.

Elektrohemijska reakcija redukcije kiseonika u kiseljoj sredini je ispitivana na sintetizovanom katalizatoru Pt/W–C i upoređena sa rezultatima na komercijalnom katalizatoru Pt/C. Nađena je povećana aktivnost Pt/W–C za redukciju kiseonika u oblasti aktivacione i mešovite aktivaciono-difuzione kontrole. Analiza kinetike reduk-

cije kiseonika na Pt/W–C i Pt/C pokazala je da se na oba katalizatora razmenjuju četiri elektrona po molekulu O₂ i da reakcija sledi kinetiku prvog reda po O₂. Povećanje struja redukcije kiseonika može se pripisati prisustvu oksofilnih hidratisanih oksidnih vrsta volframa na površini Pt, koje dovode do smanjenja adsorpcije kiseoničnih vrsta na površini Pt, čime se povećava površina Pt dostupna za adsorpciju O₂ i njegovu redukciju.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat broj ON 172054).

LITERATURA

- [1] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B-Environ.* **56** (2005) 9–35.
- [2] E. Antolini, E.R. Gonzalez, Tungsten-based materials for fuel cell applications, *Appl. Catal. B-Environ.* **96** (2010) 245–266.
- [3] Y. Shao, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: Current status and future prospects, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 46–59.
- [4] H. Chhina, S. Campbell, O. Kesler, High surface area synthesis, electrochemical activity, and stability of tungsten carbide supported Pt during oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources* **179** (2008) 50–59.
- [5] M.D. Obradović, B.M. Babić, A. Kowal, V.V. Panić, S.Lj. Gojković, Electrochemical properties of mixed WC and Pt-black powders, *J. Serb. Chem. Soc.* **73** (2008) 1197–1209.
- [6] A.L. Stottlemyer, E.C. Weigert, J.G. Chen, Tungsten carbides as alternative electrocatalysts: From surface science studies to fuel cell evaluation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 16–22.
- [7] L.G.R.A. Santos, K.S.Freitas, E.A Ticianelli, Electrocatalysis of oxygen reduction and hydrogen oxidation in platinum dispersed on tungsten carbide in acid medium, *J. Solid State Electrochem.* **11** (2007) 1541–1548.
- [8] M.D. Obradović, S.Lj. Gojković, N.R. Elezović, P. Ercius, V.R. Radmilović, Lj.M. Vračar, N.V. Krstajić, The Kinetics of the Hydrogen Oxidation Reaction on WC/Pt catalyst with low content of Pt nano-particles, *J. Electroanal. Chem.* **671** (2012) 24–32.
- [9] I.J. Hsu, D.A. Hansgen, B.E. McCandless, B.G. Willis, J.G. Chen, Atomic layer deposition of Pt on tungsten monocarbide (WC) for the oxygen reduction reaction *J. Phys. Chem., C* **115** (2011) 3709–3715.
- [10] R.B. Levy, M. Boudart, Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis, *Science* **181** (1973) 547–549.
- [11] R. Ganesan, D.J. Ham, J.S. Lee, Platinized mesoporous tungsten carbide for electrochemical methanol oxidation, *Electrochem. Commun.* **9** (2007) 2576–2579.
- [12] N. Yoshiike, S. Kondo, Electrochemical properties of WO₃·x(H₂O), *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 809–812.
- [13] P.J. Kulesza, L.R. Faulkner, Electrodeposition and characterization of three-dimensional tungsten(VI, V)-oxide films containing spherical Pt microparticles, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 707–713.
- [14] B. Palys, M.I. Borzenko, G.A. Tsirlina, 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) 1693–1702.
- [15] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chânet, R. Faure, Is carbon-supported Pt-WO_x composite a CO-tolerant material?, *Electrochim. Acta* **25** (2007) 1958–1967.
- [16] A. Warren, A. Nylund, I. Oleford, Oxidation of tungsten and tungsten carbide in dry and humid atmospheres, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.* **14** (1996) 345–353.
- [17] H. Meng, P.K. Shen, Tungsten carbide nanocrystal promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction, *J. Phys. Chem., B* **109** (2005) 22705–22709.
- [18] L. Xiong, T. He, Synthesis and characterization of carbon supported PtW catalysts from carbonyl complexes for oxygen electroreduction, *Electrochem. Commun.* **8** (2006) 1671–1676.
- [19] Q. Zhu, S. Zhou, X. Wang, S. Dai, Controlled synthesis of mesoporous carbon modified by tungsten carbides as an improved electrocatalyst support for the oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* **193** (2009) 495–500.
- [20] M.D. Obradović, B.M. Babić, V.R. Radmilović, N.V. Krstajić, S.Lj. Gojković, Core-shell structured tungsten-tungsten carbide as a Pt catalyst support and its activity for methanol electrooxidation, *Int. J. Hydrogen Energ.* **37** (2012) 10671–10679.
- [21] I. Esparbé, E. Brillas, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.-L. Cabot, Structure and electrocatalytic performance of carbon-supported platinum nanoparticles, *J. Power Sources* **190** (2009) 201–209.
- [22] V. Radmilović, H.A. Gasteiger, P.N. Ross, Structure and chemical composition of a supported Pt–Ru electrocatalyst for methanol oxidation, *J. Catal.* **154** (1995) 98–106.
- [23] R. Georgijević, S. Mentus, Sinteza gela volfram-trioksida rastvaranjem volframa u vodonik-peroksidu i promene prilikom termičkog tretiranja u oksidacionoj i redukcionalnoj atmosferi, *Hem. Ind.* **65** (2011) 279–286.
- [24] H.A. Gasteiger, S.S. Kocha, B. Sompalli, F.T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen, reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal., B* **56** (2005) 9–35.
- [25] D.B. Sepa, M.V. Vojnovic, A. Damjanovic, Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes, *Electrochim. Acta* **26** (1981) 781–793.
- [26] K.E. Gubbins, R.D. Walker, The Solubility and diffusivity of oxygen in electrolytic Solutions, *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 469–471.
- [27] R.C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.

- [28] V. Stamenković, T.J. Schmidt, P.N. Ross, N.M. Markovic, Surface segregation effects in electrocatalysis: kinetics of oxygen reduction reaction on polycrystalline Pt₃Ni alloy surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **554–555** (2003) 191–199.
- [29] J.-H. Meng, C.A. Menning, M.B. Zellner, J.G. Chen, Effects of bimetallic modification on the decomposition of CH₃OH and H₂O on Pt/W(110) bimetallic surfaces, *Surf. Sci.* **604** (2010) 1845–1853
- [30] W.C. Conner, J.L. Falconer, Spillover in heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 759–708.

SUMMARY

EFFECT OF TUNGSTEN CARBIDE IN CARBON Pt CATALYST SUPPORT ON ELECTROCHEMICAL OXYGEN REDUCTION IN ACID SOLUTION

Maja D. Obradović¹, Biljana M. Babić², Nedeljko V. Krstajić³, Snežana Lj. Gojković³

¹University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

²University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia

³University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Tungsten carbide was synthesized by calcination of carbon cryogel with embedded tungsten in a form of metatungstate. This material was used as a support for Pt nanoparticles. XRD pattern of W–C support indicated the presence of WC, W₂C, and unreacted W, as well as graphitized carbon. According to previous TEM analysis of W–C support, it contains particles with core-shell structure, where the W particle was covered with the shell of a mixture of WC and W₂C. The average Pt grain size calculated from XRD pattern was about 6 nm. A cyclic voltammogram of W–C support was recorded within the potential range relevant for its application as a catalyst support in fuel cells. The pair of anodic/cathodic peaks close to the negative potential limit could be ascribed to the intercalation of hydrogen within hydrous tungsten oxide, which is always present on the surface of WC in aqueous solutions. The cyclic voltammogram of Pt/W–C indicated that tungsten oxide species are present on tungsten carbide shell as well as on the surface of Pt nanoparticles. The Pt surface is only partially covered by hydrous tungsten oxide. Hydrogen intercalation in hydrous tungsten oxide is enhanced in the presence of Pt nanoparticles. Also, the presence of hydrated tungsten oxide leads to the decrease of OH chemisorbed on Pt surface. Stripping of underpotentially deposited copper was used for the assessment of Pt surface area and the specific surface area of Pt was estimated to be 41 m² g⁻¹. The electrochemical oxygen reduction reaction was examined on the synthesized Pt/W–C catalyst and compared with the results on the commercial Pt/C catalyst. It was found that the current densities at Pt/W–C were almost twice as high as those on Pt/C. The Tafel plots for both catalysts are characterized with two Tafel slopes: –0.060 V dec⁻¹ at low current densities, and –0.120 V dec⁻¹ at high current densities. From the rotational dependence of the reaction rate, it was found that oxygen reduction on both Pt/W–C and Pt/C follows the first order kinetics with respect to O₂ and that four electrons are transferred per O₂ molecule. The results show that the presence of tungsten carbide in support material, i.e. hydrous tungsten oxide on Pt surface, leads to promotion of oxygen reduction on the Pt/W–C catalyst. It was assumed that oxophilic hydrated tungsten oxide hinders OH adsorption on Pt surface, thus increasing Pt surface area available for O₂ adsorption and its electrochemical reduction.

Keywords: Pt nanoparticle • Catalyst support • Tungsten • Tungsten carbide • Electrochemical oxygen reduction • Acid solution