



УДК 541.138.2:546.59

Адсорбция кислорода на золоте в растворе гидроксида натрия

Кращенко Т.Г., Бобринская Е.В., Введенский А.В.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 7.06.2013 г.

Аннотация

Адсорбция кислородсодержащих частиц из растворов гидроксида натрия исследована на поликристаллическом золоте. Установлено наличие пяти устойчивых форм кислорода: трех адсорбционных – $Au - OH_{ads}^-$, $Au - \dot{O}H_{ads}$ и $Au - \ddot{O}_{ads}$ и двух фазовых – AuO и Au₂O₃. Стационарная адсорбция компонентов описывается изотермой Темкина, а кинетика подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича. Адсорбционные Ox,Red-превращения кислорода в системах $Au, \dot{O}H | OH^-$; $Au, \ddot{O} | OH^-$ и $Au, \dot{O}H | \ddot{O}$ квазиравновесны.

Ключевые слова: вольтамперометрия, изотерма адсорбции, золото, гидроксид-ион, ИК-спектроскопия

The adsorption of oxygen-containing particles from potassium hydroxide solutions were studied at polycrystalline gold electrode. Five stable forms of oxygen has been determined as adsorption $Au - OH_{ads}^-$, $Au - \dot{O}H_{ads}$, $Au - \ddot{O}_{ads}$ and phase AuO and Au₂O₃. Stationary adsorption of components are described by Temkin's isotherm. The kinetics follows Roginski-Zeldovich equation. Adsorption Ox,Red-transformations of oxygen in $Au, \dot{O}H | OH^-$; $Au, \ddot{O} | OH^-$ and $Au, \dot{O}H | \ddot{O}$ systems are quasi-equilibrium.

Keywords: voltammetry, adsorption isotherm, gold, hydroxide-ion, IR-spectroscopy

Введение

Считается, что золото является слабым адсорбентом и имеет весьма протяженную двойнослойную область [1, 2]. При этом, в отличие от платины, сродство к атомарному водороду для него крайне мало, в то время как различные формы атомарного кислорода легко сорбируются поверхностью электрода [3].

Несмотря на большой объем проведенных исследований, пока нет ясности в вопросах адсорбции гидроксид-ионов и субмонослойного окисления поверхности золотого электрода. Очевидно, что начальной стадией процесса является адсорбция кислородсодержащих компонентов раствора, в частности, гидроксид-ионов [1–4]. Их взаимодействие с золотом имеет достаточно сложный механизм, зависящий от ряда факторов, в частности от pH [1, 5, 6], ориентации граней монокристалла [1, 3]. При

этом в [7, 8, 9] показано, что адсорбция OH^- идет с существенным частичным переносом заряда (γ):



Помимо этого, в щелочном растворе может также протекать электроокисление золота с образованием AuO , Au_2O_3 или $\text{Au}(\text{OH})_3$ [7].

Присутствие адсорбированных OH^- анионов играет роль в формировании каталитических свойств золота в процессах адсорбции кислорода [3], электроокисления гидроксид-ионов [8] и небольших органических молекул [10].

Цель работы: исследование закономерностей адсорбции OH^- на поликристаллическом золоте в широкой области потенциалов.

Эксперимент

Измерения проведены при температуре 298К в атмосфере х.ч. аргона методами циклической линейной вольтамперометрии (ЛВА) (потенциостаты IPC-Compact и IPC-Pro MF), снятия кривых заряжения, модулированной по потенциалу отражательной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием (FTIR спектрометр «Vertex 70») и анодно-катодных потенциостатических импульсов.

Для снятия вольтамперных кривых использовалась стандартная трехэлектродная ячейка. Рабочим электродом служила пластина золота (Au 99,99), армированная в эпоксидную смолу. В опытах по снятию кривых заряжения гладкое золото заменялось на Au(Au)-электрод. Последний получали электрохимическим осаждением золота из раствора HAuCl_4 на золотую пластину. Ток осаждения, подобранный экспериментально, составлял 10 мА/см². Пропускаемый заряд соответствовал двадцати монослоям золота в расчете на видимую поверхность. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, отделенный от рабочего раствора капилляром Лuggина. Вспомогательным электродом служила Pt(Pt)-сетка. Все потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (ст.в.э.).

В экспериментах по ИК спектроскопии отражения использовалась тонкослойная ячейка с оптическим окном из CaF_2 ; угол падения луча - 70°.

Перед всеми измерениями рабочий электрод подвергали анодно-катодной активации в 0,1М NaOH путем 100-кратного циклирования между потенциалами -1,3 ÷ 1,4 В со скоростью наложения потенциала 0,5 В/с для получения однородной воспроизводимой поверхности.

Результаты вольтамперометрических измерений корректировали на токи выделения водорода, заряжения ДЭС, восстановления следов молекулярного кислорода; перекрывание пиков учитывали по методике, изложенной в [11].

Обсуждение результатов

Циклические вольтамперограммы (ВАГ), снятые на гладком золоте в растворах гидроксида натрия, представлены на рис. 1. Пока скорость сканирования потенциала ν не выше 1 В/с, на кривой можно выявить четыре максимума: А1, А3, А4 и А5. Увеличение ν вплоть до 35 В/с приводит к постепенному исчезновению максимума А5 и появлению слабого максимума А2, причем токи всех пиков увеличиваются, а А4 и А5, кроме того, меняют положение.

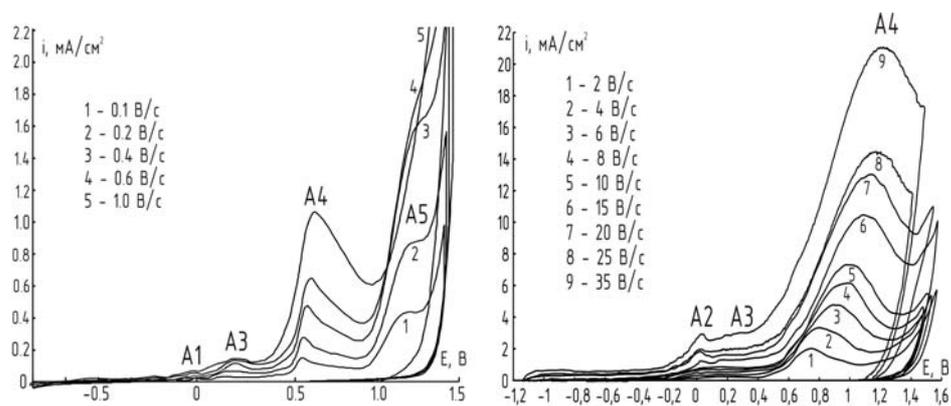


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы Au-электрода в растворе 0.1M NaOH при различных скоростях сканирования потенциала

Изменение концентрации OH^- -ионов приводит к росту анодного тока во всей области потенциалов, но положение максимумов сколь либо значительно не изменяется.

Обработку результатов проводили в рамках теории ЛВА Ох, Red-реакции, осложненной адсорбцией Ох и Red [12, 13]. Влияние ν на параметры максимума тока отражено в табл.1. Видно, что степень обратимости стадии разряда/ионизации может быть установлена только по уровню воздействия ν на потенциал максимума (E^m), но не по влиянию скорости сканирования на ток максимума (i^m). Увеличение активности обеих форм в растворе должно приводить к увеличению i^m вне зависимости от предполагаемой модели адсорбции и степени обратимости реакции (табл.2).

Таблица 1. Влияние скорости сканирования на ток и потенциал максимума в условиях постоянства активностей Ох и Red и наличия адсорбционных осложнений

Критерий	Red-Ох реакция необратима		Red-Ох реакция обратима	
	анодный	катодный	анодный	катодный
$\frac{d \lg i^m }{d \lg \nu}$	1	1	1	1
$\frac{dE^m}{d \lg \nu}$	$\frac{2.3RT}{\beta zF}$	$-\frac{2.3RT}{\alpha zF}$	0	0

Таблица 2. Влияние активностей Ох и Red форм на параметры максимума

Критерий	Модель адсорбционного взаимодействия			
	$(\psi=0; \frac{d\psi}{d\Theta}=0)$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} > \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} = \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$	$\frac{d\psi_{\text{Ox}}}{d\Theta_{\text{Ox}}} < \frac{d\psi_{\text{Red}}}{d\Theta_{\text{Red}}}$
$\frac{d \lg i^m }{d \lg a_{\text{Red}}}$	>0	>0	>0	>0
$\frac{dE^m}{d \lg a_{\text{Red}}}$	0	>0	0	<0

Потенциал максимума не зависит от концентрации реагентов только в случае их ленгмюровской адсорбции, или при однотипной зависимости стандартной

энергии Гиббса адсорбции $\Delta G^0(\Theta) = \Delta G^0(0) + RT\psi(\Theta)$ от степени заполнения поверхности. Здесь $\psi(\Theta)$ – функция, определяемая типом равновесной изотермы; при $\psi(\Theta)=0$ реализуется изотерма Ленгмюра; при $\psi(\Theta)=f\Theta$ – Темкина [12, 13]. В иных случаях параметр $dE^m/d\lg a_{Red}$ отличен от нуля, а знак его определяется тем, какой из реагентов адсорбируется предпочтительнее: Ох или Red.

Анализ $\lg i^m, \lg v$ -зависимостей (рис. 2а) показывает, что анодные процессы в системе Au|OH⁻, протекающие в области потенциалов пиков А1, А2, А3 и А4, осложнены адсорбцией реагентов, ибо критериальный параметр $d\lg i^m/d\lg v$ близок к единице. Однако для процесса, отвечающего пику А5, значение данного параметра снижается и становится близко к 0,5, что характерно для объемно-диффузионных осложнений электрохимической стадии.

Показателен характер влияния v на E^m (рис. 2б). Окислительно-восстановительные процессы, протекающие в системе Au|OH⁻ при потенциалах пиков А1 и А2, являются полностью обратимыми, для них $dE^m/d\lg v = 0$. По всей видимости, при этих потенциалах идет адсорбция OH⁻ с частичным переносом заряда и образованием ион-радикала $\dot{O}H^{-(1-\lambda)}$. По мере роста v степень частичного переноса заряда λ , скорее всего, приближается к единице и OH⁻ уже адсорбируется на А4 как монаорадикал $\dot{O}H$.

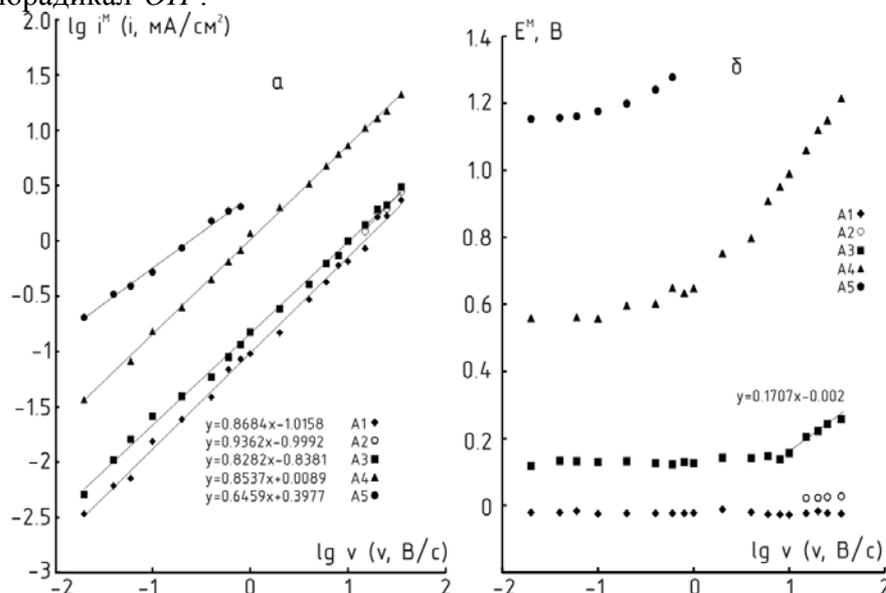
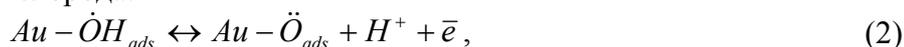
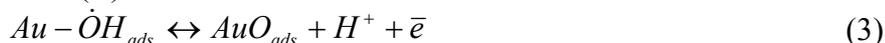


Рис. 2. Зависимость логарифма тока пика (а) и потенциала пика (б) от скорости сканирования при $C_{OH^-} = 0,1M$

Кинетическая обратимость процесса, протекающего при потенциале пика А3, нарушается, когда скорость сканирования потенциала становится больше 8÷10 В/с; параметр $dE^m/d\lg v$ достигает значения 0,17 В. Предположительно имеет место анодное доокисление монаорадикала гидроксида с образованием бирадикала адсорбированного кислорода:



однако возможно и субмонослойное окисление золота с образованием адсорбционного оксида Au(II):



Пики А4 и А5, которые сливаются в один при высоких скоростях сканирования потенциала, следует отнести к процессу образования фазового оксида или гидроксида Au(III).

С ростом C_{OH^-} амплитуда пиков возрастает, хотя и в разной степени (рис. 3), что согласуется с данными табл. 2. Однако влияние концентрации на положение максимума принципиально различно: с ростом C_{OH^-} потенциал пиков А1 и А3 не изменяется, а пиков А4 и А5 – несколько разблагораживается. Первое, согласно табл. 2, указывает на реализацию Ленгмюровской модели адсорбции, либо, что гораздо более вероятно, относится к неленгмюровской адсорбции ионов OH^- и продуктов их окисления – \dot{OH} и \ddot{O} . Трактовка отрицательного знака производной $dE^m / d \lg C_{OH^-}$ для пиков А4 и А5 затруднена тем, что на электроде накапливаются фазовые, а не адсорбционные продукты Ох, Red-превращений, тогда как в табл.2 приведены критериальные параметры для процесса соадсорбции реагентов.

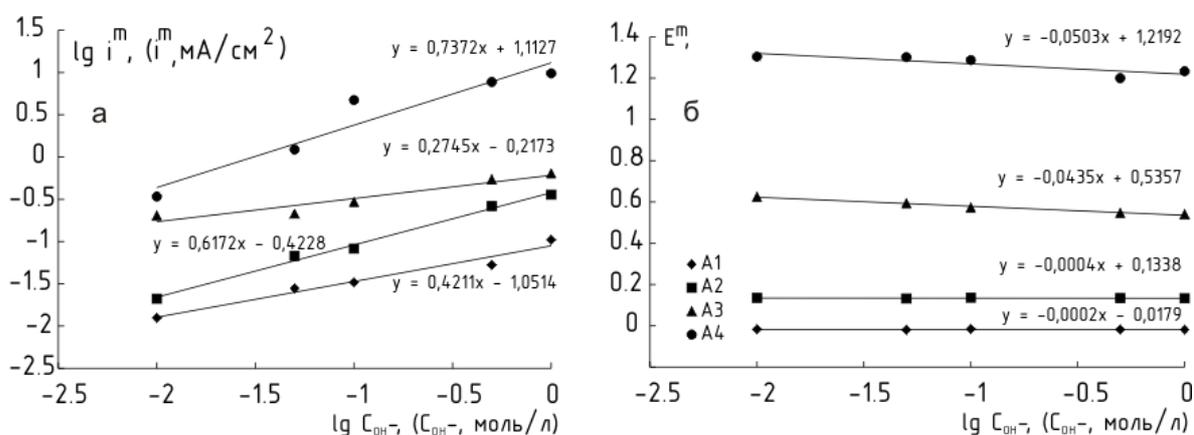


Рис. 3. Зависимость тока (а) и потенциала максимума (б) от концентрации гидроксид-ионов при $v=0.06V/c$

Интегрируя анодные участки ВАГ, рассчитали величины анодных зарядов и степень заполнения поверхности золотого электрода кислородом (рис. 4) без учета фактора шероховатости. Понятно, что значения $\Theta < 1$ соответствуют наличию на поверхности адсорбционных слоев кислорода, тогда как образование оксида характеризуется $\Theta \gg 1$. Значение степени заполнения зависит от скорости наложения потенциала. Чем больше v , тем при более высоких значениях E начинается рост фазового слоя оксида, т.е. тем шире оказывается область адсорбции.

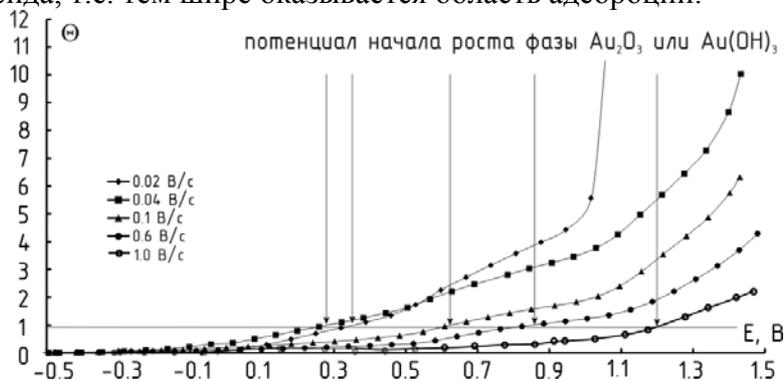


Рис. 4. Степень заполнения поверхности золота гидроксид-ионами по данным ЛВА

Аналогичный результат получен и с использованием метода снятия кривых заряжения на Au(Au)-электроде при различных потенциалах адсорбции. Оказалось (рис. 5), что степень заполнения поверхности начинает заметно превышать единицу именно в области потенциалов пика А5.

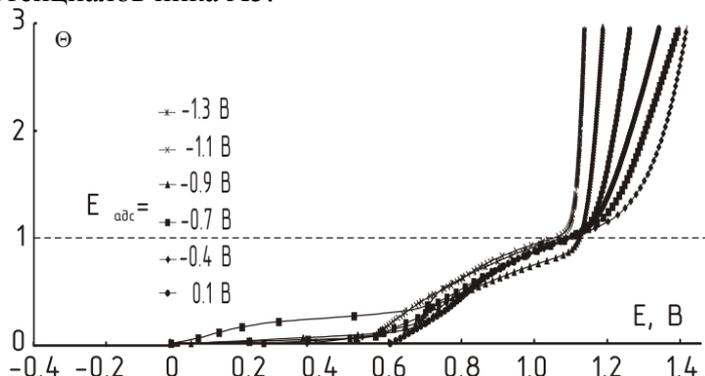


Рис. 5. Степень заполнения поверхности золота гидроксид-ионами по данным метода кривых заряжения

Для уточнения природы адсорбированных частиц и продуктов электроокисления золота в щелочной среде сняты *in-situ* ИК-спектры отражения. Полосы, относящиеся к колебаниям формирующейся связи AuO–H регистрируются начиная с потенциалов выше -1,0 В и имеют частоту 1650 и 3680 см^{-1} . Их интенсивность растет с увеличением E (рис. 6а), что может быть связано с образованием Au(OH)₃ либо слоя адсорбированных OH частиц на слое оксида. Косвенно данное предположение подтверждается наличием в спектре двух слабых, положительно идущих полос при 2000 см^{-1} и 2700 см^{-1} и отрицательно идущей полосы при 1620 см^{-1} , отвечающих процессу образования Au₂O₃ [14, 15]. Отметим, что рост относительной интенсивности полосы при $\nu = 1620 \text{ см}^{-1}$ наблюдается только при больших анодных потенциалах (рис. 6б). Полосы с частотами 1900 и 2150 см^{-1} соответствуют соединениям адсорбционного типа Au-OH_{ads} и Au-O_{ads} [14] (рис. 6в). Их исчезновение, начиная с потенциала 0,1 В (область пиков А3 – А5) свидетельствует о смене природы частиц.

Таким образом подтверждается, что в области потенциалов пиков А1-А3 ($E = -0,01 \div 0,45 \text{ В}$) на Au-электроде в 0,1 М NaOH возникают адсорбционные состояния типа Au-O_{ads} и Au-OH_{ads}, тогда как при потенциале $> 0,46 \text{ В}$ – фазовые соединения состава AuO и Au₂O₃.

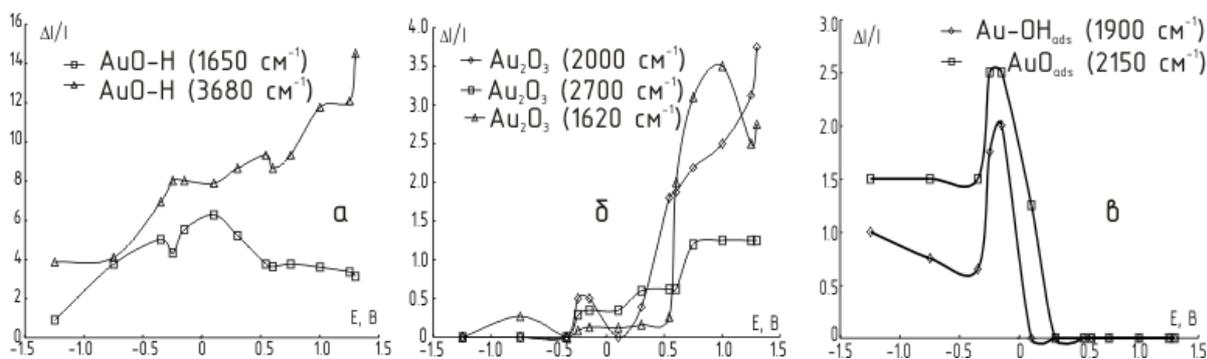


Рис. 6. Результаты *in situ* FTIR-спектроскопии системы Au|OH⁻ при 298К

Кинетика анодных процессов в системе Au|OH⁻ при разных потенциалах изучена методом сложных анодно-катодных потенциостатических импульсов [16], с

вариацией продолжительности адсорбционного накопления при потенциале E_{ads} . Полученные Θ, t -зависимости, перестроенные в полулогарифмических координатах, приведены на рис. 7.

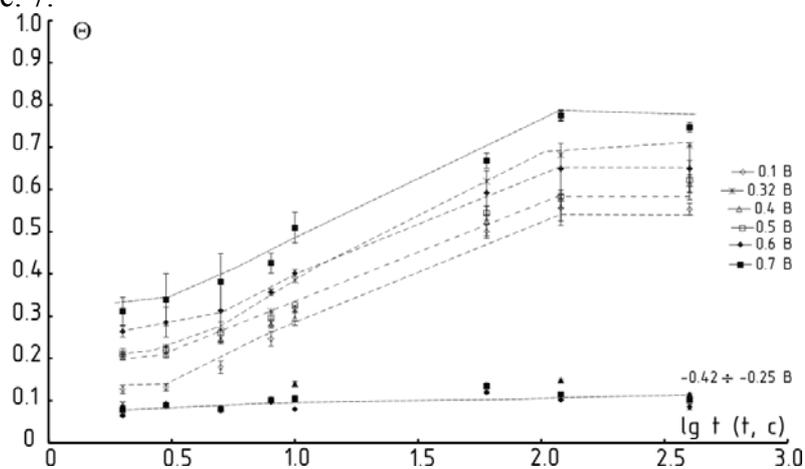


Рис. 7. Накопление различных форм кислорода на Au в 0,1M NaOH

При потенциалах, более отрицательных, чем A1, значения Θ невелики и практически не изменяются во времени. Можно полагать, что адсорбция кислорода на золоте, главным образом в форме OH^- , осуществляется электростатически, а заполнение электрода анионами практически мгновенно стабилизируется. Однако с превышением потенциала пика A1 ситуация кардинально меняется: после короткого индукционного периода начинается заметный рост Θ во времени. И лишь при $\tau_{ads} > 100\text{c}$ заполнение поверхности золота разными формами адсорбированного кислорода стабилизируется. Наличие четкого линейного участка на $\Theta, \lg t$ – зависимости в области $\Theta = 0,2-0,7$ указывает на выполнимость кинетического уравнения Рогинского-Зельдовича. Такая линеаризация справедлива лишь при реализации темкинской модели адсорбции, для которой $\psi(\Theta) = f\Theta$. Отметим, что смена природы продукта адсорбции (OH^- , O либо соответствующих субмонослойных фазовых соединений типа AuOH , AuO или островов Au_2O_3) не влияет на характер $\Theta, \lg t$ – зависимости.

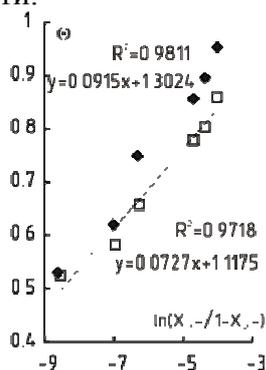


Рис. 8 Стационарная изотерма адсорбции кислорода в системе Au|OH⁻ при E=0,60В (◆) и 0,32В (□)

По стационарным значениям Θ^∞ , найденным в опытах с различным содержанием OH^- -ионов, построены $\Theta^\infty, C_{\text{OH}^-}$ -зависимости, проанализированные по формулам различных моделей адсорбции. И в этом случае опытные данные надежно линеаризуются в критериальных координатах, отвечающих изотерме Темкина (рис. 8). При этом фактор энергетической неоднородности поверхности f , фигурирующий

в уравнении изотермы, оказался равным 10,93 при $E=0,60$ В, где основными адсорбционными продуктами являются оксиды золота, и $E=0,32$ В, когда адсорбция кислорода главным образом осуществляется в форме $\dot{O}H$ или \ddot{O} .

Результаты адсорбционных измерений устраняют неоднозначность трактовки данных ЛВА, касающихся выбора модели адсорбционного взаимодействия кислорода с поверхностью золота. Установленное опытным путем значение параметра $dE^m/dlgv = 0$ для адсорбционных пиков А1, А2 и А3 отвечает, согласно табл. 2, реализации именно темкинской модели адсорбции частиц OH_{ads}^- , $\dot{O}H_{ads}$ и \ddot{O}_{ads} .

Заключение

В области анодных потенциалов, предшествующей выделению молекулярного кислорода на поверхности поликристаллического золота в щелочной среде, удается выявить пять относительно устойчивых форм кислорода: три адсорбционных $Au-OH_{ads}^-$, $Au-\dot{O}H_{ads}$ и $Au-\ddot{O}_{ads}$, и две фазовые AuO и Au_2O_3 , представляющие соединения золота с кислородом.

Границы сосуществования адсорбционных и фазовых форм зависят от скорости сканирования потенциала и концентрации OH^- в среде, но не от продолжительности процесса потенциостатического адсорбционного накопления.

Адсорбция ионной, монадиальной и бирадикальной форм кислорода описывается моделью Темкина накопления адсорбата на энергетически равномерно-неоднородной поверхности; кинетика адсорбции подчиняется уравнению Рогинского-Зельдовича.

Адсорбционные редокс-превращения кислорода в системах $Au, \dot{O}H | OH^-$; $Au, \ddot{O} | OH^-$ и $Au, \dot{O}H | \ddot{O}$ квазиравновесны в широкой области потенциалов. Образование фазовых соединений золота с кислородом также идет квазиравновесно, но лишь вплоть до $v \leq 1$ В/с.

Список литературы

1. Hamelin A., Sottomayor M. J., Silva F. et al. Cyclic voltammetric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline solution // J. Electroanal. Chem. 1990. V.295. P.291-300.
2. Chen A., Lipkowski J. Electrochemical and spectroscopic studies of hydroxide adsorption at the Au(111) electrode. J. Phys. Chem. B. 1999. V.103. P.682-691.
3. Strbac S., Adzic R.R. The influence of OH^- chemisorption on the catalytic properties of gold single crystal surfaces for oxygen reduction in alkaline solutions // J. Electroanal. Chem. 1996. V.403. P.169-181.
4. Введенский А.В. Морозова Н.Б. Адсорбция и электроокисление OH^- на золоте и сплавах Ag-Au, Cu-Au // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т.8. С.190-203.
5. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E. et al. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au. Part II: A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane // Electrochim. Acta. 1986. V.31, №8. P.1051-1061.
6. Strbac S., Adzic R.R. The influence of pH on reaction pathways for O_2 reduction on the Au (111) face // Electrochim. Acta. 1996. V.41, №18. P.2903-2908.

7. Burke L.D., McRann M. Thick oxide growth on gold in base // J. Electroanal. Chem. 1981. V.125. P.387-399.
8. Angerstein-Kozłowska H., Conway B.E. et al. Electrocatalytic mediation of oxidation of H₂ at gold by chemisorbed states of anions // J. Electroanal. Chem. 1990. V. 277. P. 233-252.
9. Gordon J.S., Jonson D.C. Application of an electrochemical quartz crystal microbalance to a study of water adsorption at gold surfaces in acidic media // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 365. P.267-274.
10. Sun S.-G., Chen A. Effects of ethylene glycol (EG) concentration and pH of solutions on electrocatalytic properties of Pt(111) electrode in EG oxidation—A comparison study with adjacent planes of platinum single crystal situated in [1 $\bar{1}$ 0] and [01 $\bar{1}$] crystallographic zones // Electrochim. Acta. 1994. V.39, №7. P. 969-973.
11. Бобринская Е.В., Введенский А.В., Кращенко Т.Г. Вольтамперометрия Ох, Red-реакции с использованием общего вида изотерм соадсорбции Ох- и Red-форм // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т.13, №3, С.247-254.
12. Бобринская Е.В., Введенский А.В., Кращенко Т.Г. Линейная вольтамперометрия Red-Ох процесса с соадсорбцией реагентов // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2012. Т.48, №3, С.376-382.
13. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications // Wiley, N.-Y., 1980.
14. Сафронов А.Ю., Кристенсен П.А. ИК-спектроскопические характеристики поверхности золотого электрода в растворах с различным рН // Электрохимия. 1990. Т.26, 7, с.869-873.
15. Habib M.A., Bockris J. O`M. FT-IR spectrometry for the solid/solution interface // J. Electroanal. Chem. 1984. V.188. P.287-306.
16. Дамаскин Б.Б. Электродные процессы в растворах органических соединений. М. : МГУ, 1985. 112 с.

Бобринская Елена Валерьевна – к.х.н., доцент, Воронежский государственный университет, кафедра физической химии, Воронеж, тел. 2-208-538

Введенский Александр Викторович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский Государственный университет, Воронеж

Кращенко Татьяна Геннадьевна – инженер, Воронежский государственный университет, кафедра физической химии, Воронеж

Bobrinskya Elene V.- PhD, lecturer, Voronezh State University. 394006 Voronezh

Vvedenskii Alexander V. – PhD, professor, Head of Department, Voronezh State University. 394006 Voronezh, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Krashchenko Tatyana G. – engineer, Voronezh State University. 394006 Voronezh