

NEBOJŠA MARINKOVIĆ^{1*}, KOTARO SASAKI²,
MENG LI², RADOSLAV R. ADŽIĆ²

¹Synchrotron Catalysis Consortium and Columbia University, New York, NY, ²Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, USA

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.179.152

doi: 10.5937/ZasMat1504463M



Zastita Materijala 56 (4)

463 – 470 (2015)

Karakterizacija nanočestica elektrokatalizatora korišćenjem apsorpcione spektroskopije sa X-zracima

IZVOD

Apsorpciona spektroskopija sa X-zracima (X-ray absorption Spectroscopy, XAS) je nedestruktivna spektroskopska tehnika koja najčešće koristi sinhrotron kao izvor zračenja, i meri promenu koeficijenta apsorpcije x-zraka uzorka u zavisnosti od energije. Jedinstvena snaga tehnike leži u tome što može otkriti unutrašnju strukturu nanočestica, čak i kada je ona sačinjena od više elemenata. Analizom rezultata dobijamo međuatomska rastojanja i koordinacione brojeve za svaki element, a njihove vrednosti i međusobni odnosi ukazuju da li su elementi u nanočestici u homogenom rastvoru, fizički razdvojeni, ili formiraju jezgro-ljuska (core-shell) česticu u kojoj se jedan broj elemenata pretežno nalaze u sredini, a ostali u ljusci. Ova poslednja vrsta nanočestica je od naročitog značaja za katalizu i elektrokatalizu jer se smanjuje količina plemenitih metala u nanočestici time što se plemeniti metali u jezgru nanočestice zamene jeftinijim. U ovom radu opisujemo način određivanja unutrašnje strukture nanočestica elektrokatalizatora in situ metodom apsorpcione spektroskopije sa X-zracima i dajemo nekoliko primera elektrohemijskih sistema sačinjenih od dva ili tri metala.

Ključne reči: apsorpciona spektroskopija sa X-zracima, EXAFS, XANES, nanokatalizatori, jezgro-ljuska.

1. UVOD

Relativno mali broj tehnika može da proučava uzorak katalizatora *in situ*, na primer za vreme promene elektrohemijskog potencijala. Vakuumske tehnike kao fotoelektronska spektroskopija (XPS), Ožeova (Auger) elektronska spektroskopija (AES) i difrakcija elektrona niske energije (LEED), bez obzira što su osetljive samo na površinu, ne mogu se koristiti u elektrohemiji jer voda isparava u vakuumu, te stoga mogu samo da pruže informacije o početnom i krajnjem stanju površine katalizatora, odnosno pre i posle reakcije. Reflekciono-apsorpciona spektroskopija infracrvenih zraka (IRRAS) i diferencijalna elektrohemijska masena spektroskopija (DEMS) omogućavaju praćenje čestica apsorbovanih na faznoj granici između površine i rastvora, ali ne i promenu strukture katalizatora. Na suprot ovim, apsorpcija x-zraka je idealna tehnika jer su x-zraci prodorni te lako prolaze i kroz rastvor i kroz katalizator. Tehnika može sa se primeniti ne samo na kristalne površine već i na amorfne materijale (za razliku od difrakcije x-zraka), a takođe i na uzorke u bilo kom fizičkom stanju; takođe mogu se detektovati tanki filmovi, uključujući monoslojeve, tj. filmove debljine jednog atomskog sloja.

Autor za korespondenciju: Nebojša Marinković

E-mail: marinkov@bnl.gov

Rad primljen: 17. 06. 2015.

Rad prihvaćen: 11. 08. 2015.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

U elektrokatalizi, najveća pažnja se poslednjih godina posvećuje izradi katalizatora koji uspešno katalizuje određenu elektrohemijsku reakciju a da pri tom sadrži minimalnu količinu retkih i skupih plemenitih metala, pre svega platine. To se postiže bilo legiranjem platine sa drugim jeftinijim metalom, ili nanošenjem platine u vidu tankog sloja, ili monosloja na površinu čestice sačinjene od drugog metala. Takvi se sistemi lako mogu detektovati XAS spektroskopijom. Tehnika omogućava da se odredi orijentacija susednih atoma koju u prostoru okružuju atom koji apsorbuje x-zrak, te tako daje informaciju o trodimenzionalnoj strukturi nanočestice. Za razliku od difrakcije x-zraka koja ne može da detektuje čestice manje od oko 2 nm, XAS detektuje nanočestice bilo koje veličine, osim pojedinačnih atoma.

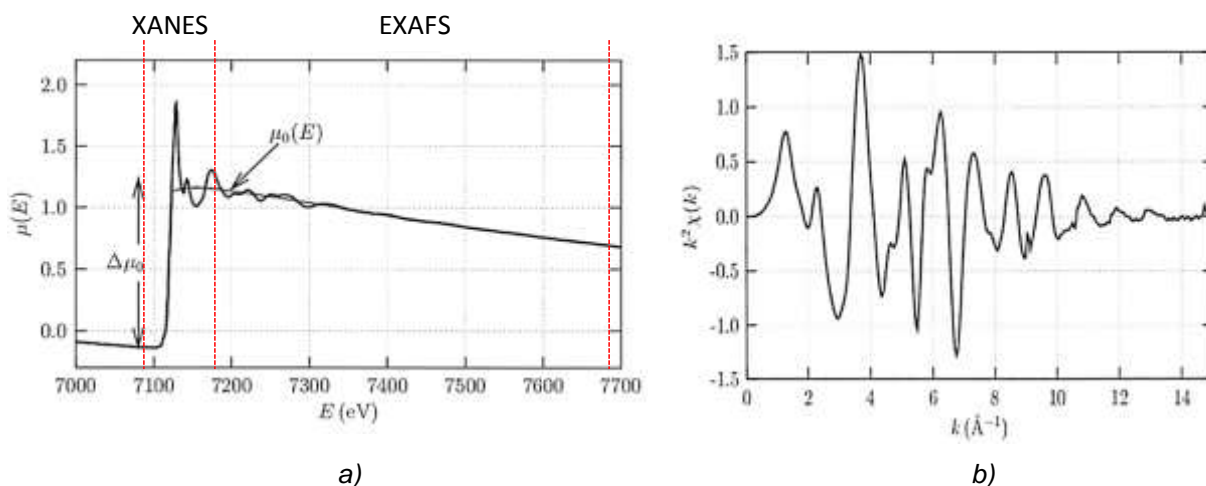
2. PRINCIP RADA

Materija interaguje sa x-zrakom putem fotoelektričnog efekta. Atom u svom osnovnom stanju apsorbuje x-zrak i izbacuje elektron (tzv. Fotoelektron) iz svoje unutrašnje ljuske [1]. U zavisnosti iz koje je ljuske elektron izbačen, razlikujemo K, L, M, itd. elektronske prelaze, odnosno K- L- ili M- granice (edge), pri čemu K-granica odgovara izbacivanju elektrona iz 1s podljuske. Postoje tri L-granice, a one su označene tako da L1 odgovara elektronskom prelazu iz 2s podljuske, dok L2 i L3 odgovaraju prelazu iz 2p podljuske. Ta dva prelaza

imaju različitu energiju usled spin-orbitalnog spari-
vanja, tj. $l + s$ odgovara L2 prelazu, dok $l - s$ od-
govara L3 prelazu. Na sličan način, postoje pet M-
granica (jedan 3s, dva 3p i dva 3d), ali se one
uglavnom ne koriste u XAS tehnici.

U XAS spektroskopiji pratimo promenu apsorpcionog koeficijenta x-zraka (μ) u zavisnosti od energije x-zraka u blizini elektronske granice koja se ispituje; grafički predstavljen, spektr je u načelu sličan onom na slici 1a. Deo spektra iznad elektronske granice podeljen je na dva dela: apsorpcija x-zraka u blizini granice (X-ray Absorption Near-Edge Spektroskopija, XANES) i širokoenergetska apsorpcija

x-zraka fine strukture (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). Za visoke vrednosti kinetičke energije elektrona, kao što je u EXAFS oblasti, talasna dužina fotoelektrona (λ) je manja od rastojanja između susednih atoma (R), tako da se smatra da se unutar EXAFS oblasti dešavaju monoelektronski procesi, tj. jedan elektron napušta podljusku dok svi ostali elektroni miruju. S druge strane, unutar XANES oblasti kinetička energija elektrona je mala te je $\lambda > R$, pa se unutar XANES oblasti dešavaju multielektronski procesi. Obe oblasti se koriste za proučavanje materijala [2].



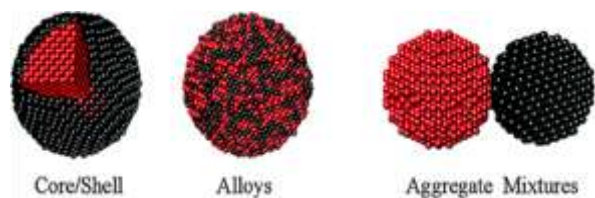
Slika 1 - (a) Grafik $\mu(E)$ za Fe K-granicu u kondenzovanom sistemu (metalna folija) sa naznačenim XANES i EXAFS oblastima pokazuje karakteristične oscilacije oko krive $\mu_0(E)$ koja bi se dobila kada bi atom-apsorber bio potpuno izolovan. Oduzimanjem $\mu_0(E)$ od $\mu(E)$ i podelom sa apsorpcionim skokom $\Delta\mu_0$ izoluju se oscilacije χ koje prouzrokuju okolni atomi, (b) EXAFS spektr se obično predstavlja u funkciji talasnog broja k , a $\chi(k)$ se množi sa k^2 da se uvećavaju amplitude oscilacija pri većim vrednostima k .

Koeficijent apsorpcije opada sa energijom po relaciji $\mu \sim 1/E^4$, ali u blizini granice naglo raste [1,2]. Kada bi atom koji apsorbuje x-zrak (atom-apsorber) bio potpuno izolovan, nakon ovog naglog rasta, μ bi nastavio da opada po gornjoj relaciji. Međutim, u kondenzovanom sistemu elektronski talas koji putuje od atoma-apsorbera se reflektuje od elektronskog oblaka susednog atoma (rasejača) i vraća u blizinu atom-apsorbera, gde zatim stupa u interferenciju sa novim elektronskim talasom koji iz atom-apsorbera izlazi. Usled ove interferencije u spektru $\mu(E)$ vidi se sinusoidna funkcija superponirana na krivu $\mu \sim 1/E^4$. Ove oscilacije zavise od prirode i trodimenzionalnog rasporeda atoma rasejača i predstavljaju tzv. finu strukturu, odnosno EXAFS. Ako se oduzme kriva izolovanog atoma $\mu_0(E)$, a oscilacije se normalizuju na jediničnu apsorpciju, dobija se grafik nalik na slici 1b. Na toj slici umesto energije x-zraka na apscisu je nanet talasni broj k koji zavisi od energije po relaciji $k = 0,512 (E - E_0)^{1/2}$ i izražava se u inverznim angstromima, \AA^{-1} (E_0 je energija granice). Da bi se uvećala amplituda oscilacija, naročito pri većim vrednostima k , najčešće se normalizovana apsorpcija

$\chi(k)$ pomnoži sa kvadratom talasnog broja. Sinusoida na slici 1b naziva se spektr u k -prostoru (k -space) i razlikuje se od spektra u R -prostoru, gde ovaj drugi predstavlja magnitudu Furijeove transformacije u funkciji rastojanja od atoma-apsorbera, izražen u \AA , slika 3. Rastojanja u R -prostoru su povezana sa stvarnim rastojanjima između dva atoma ali su obično kraća za 0,3 do 0,5 \AA usled faznog pomeranja [1,2].

Pošto XANES oblast odgovara multielektronskim prelazima koji su suviše komplikovani da bi mogli da se matematički izraze, ne postoji jednačina kojim se opisuje ova oblast. Sa druge strane, spektr u EXAFS oblasti može da se matematički opiše [3]. Izraz za normalizovanu apsorpciju $\chi(k)$ sadrži pre-eksponencijalan deo (amplitudu) koji je proporcionalan prirodni i broju identičnih rasejača a obrnuto proporcionalan rastojanju između apsorbera i rasejača. Ova amplituda se množi sa sinusnom funkcijom u kojoj sudeluju mnogi faktori, uključujući gubitke usled višeelektronskog efekta, verovatnoću elastičnog odbijanja od rasejača, odstupanje od stacionarnog rastojanja apsorber-ra-

sejač, kao i fazni pomeraj. Obrada EXAFS spektra zasniva se na kompjuterskoj simulaciji teorijskog spektra konstruisanog na osnovu predviđenog modela kondenzovanog sistema, i podešavanja parametara u EXAFS jednačini tako da se teorijski spektar što bolje preklopi sa eksperimentalnim. Kristalna rešetka u kojoj figurišu atomi-rasejači, njihov koordinacioni broj i rastojanje do apsorbera koristi se kao baza za teorijski spektar. Na kraju simulacije (fitovanja) program ispisuje dobijene parametre, a njihove vrednosti i odnosi među njima su u direktnoj vezi sa unutrašnjom strukturom uzorka. Na primer, za čvrsti rastvor dva metala u nanočestici je pokazano da koordinacioni brojevi dva metala zavise od molskog udela tog metala u čestici [4]. Takođe, za ovakvu nanočesticu mogu se pretpostaviti sledeći uslovi: a) oba metala moraju imati isti broj suseda, pa stoga ukupan broj veza prvog metala M_1 mora biti jednak ukupnom broju veza drugog metala M_2 ; b) rastojanje između atoma dva metala M_1 - M_2 mora biti veća od rastojanja M_1 - M_1 a manja od M_2 - M_2 , jer su prečnici različitih atoma međusobno različiti. Slično tome, i za ostale dve nanočestice u kojoj su atomi u heterogenoj rasporedeli (slika 2) mogu se izvesti odgovarajuće zavisnosti koordinacionih brojeva i međuatomskih rastojanja. Pošto je EXAFS signal specifičan za svaki element, obrada EXAFS spektara omogućava kompletnu analizu čestice, njenu veličinu i sastav, što je od velikog značaja za elektrohemiju, elektrokatalizu, kao i za nauku o koroziji.



Slika 2 - Tri tipa bimetalne smeše u nanočestici (s leva na desno): jezgro-ljuska, legura i smeša monometalnih čestica

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Dobar EXAFS spektar mora da ima odnos između signala i šuma veći od hiljadu. Da bi se takav spektar dobio u vremenu od nekoliko minuta, potrebno je da upadni x-zrak sadrži oko 10^{10} fotona u sekundi, te da je širina monoenergetskog fotona oko 1 eV. Takve osobine imaju samo zraci proizvedeni u sinhrotronu. Srećom, danas u svetu postoji oko stotinu sinhrotronskih izvora a mnogi od njih poseduju više od jedne eksperimentalne stanice (beamline) za XAS eksperiment [5]. Kako je vreme na sinhrotronu besplatno, ova eksperimentalna tehnika je danas dostupna naučnicima u svim delovima sveta.

Za *in situ* spektroelektrohemijsko merenje napravljena je ćelija koja omogućava snimanje spektara u transmisionom i fluorescentnom modalitetu [6]. Na tkaninu od karbona se nanese elektro-

katalizator, postavi na Nafion membranu koja deli anodu (katalizator) od katode (Pt folija postavljena van putanje x-zraka) i zajedno sa dva prstena od teflona smesti u udubljenje jednog dela ćelije i zaptije drugim. Prostor ćelije se napuni elektrolitom tako da dodiruje referentnu elektrodu i postavi tako da x-zraci prolaze kroz katalizator. EXAFS spektar se meri kada vrednost struje dostigne stacionarno stanje.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

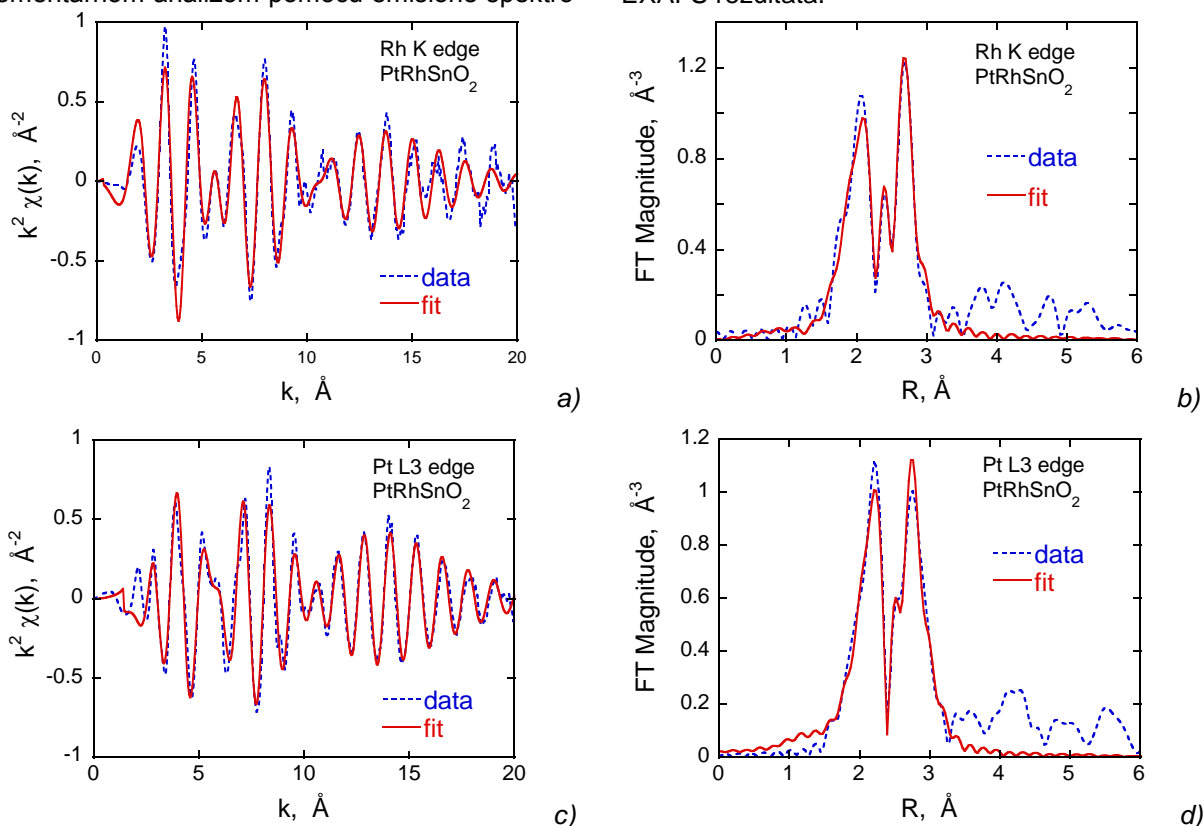
Iako naučnici po celom svetu već decenijama tragaju za boljim i jeftinijim katalizatorom za gorive spregove, platina je još uvek katalizator bez premca kako za anodne tako i za katodne reakcije. Čini se da uspešan komercijalan katalizator u sebi mora da sadrži platinu. U katalizatoru za komercijalnu primenu, procenat platine mora biti mali, a pri tom katalizator mora da dostigne ili prestigne aktivnost katalizatora od čiste platine. U našoj laboratoriji je razvijeno više uspešnih katalizatora [7], a ovde prikazujemo samo nekoliko primera koji najbolje ilustruju snagu *in situ* XAS tehnike za proučavanje katalizatora za gorive ćelije, i to za oksidaciju etanola i redukciju kiseonika.

4.1. Oksidacija etanola

Usled svoje gustine potencijalne energije, mogućnosti proizvodnje iz obnovljivih izvora, kao i lakoće skladištenja i transporta, etanol se smatra idealnim gorivom za primenu u gorivim ćelijama u vozilima [8]. Nažalost, na površini platine se etanol samo delimično oksidiše, i to je osnovni razlog zašto se ova reakcija ne koristi u praksi. Naime, iako su proizvodi svake potpune oksidacije alkohola voda i ugljen dioksid, na platini su to uglavnom acet-aldehid i sirćetna kiselina, što znači da se C-C veza ne cepa. Količina CO_2 može donekle da se poveća legiranjem platine sa drugim metalom, najčešće sa kalajem, međutim proizvodi delimične oksidacije i dalje preovlađuju. Proučavanja su pokazala da bi uspešniji katalizator trebalo da sadrži tri metala [9], i do sada najbolji tročlani katalizator je Pt-Rh-SnO₂ koji uspešno razlaže etanol do CO₂ kao glavni proizvod sa relativno malim udelom proizvoda delimične oksidacije [10]. U ovom katalizatoru svaki metal ima svoju ulogu: rodijum adsorbira etanol i cepa C-C vezu, Pt modifikuje d-orbitale tako da se proizvodi lakše desorbiraju sa Rh, a SnO₂ prenosi kiseonične čestice nastale dehidrogenacijom vode na površini oksida na Pt-Rh površinu, gde one oksiduju etanol. Tako je celokupni process katalize posledica uzajamnog dejstva svih komponenata. Napravljene katalizatori su ispitani transmisionim elektronskim mikroskopom (TEM) i dobijeni rezultati pokazuju da su čestice SnO₂ oko 10 nm, dok su čestice metala između 1 i 3 nm. Takođe, merenjima difrakcije x-zraka (XRD) i skanirajućim elektronskim mikroskopom sa disperzionom energijom (STEM-EDS) ustanovljeno je da su metalne čestice u jednoj fazi, što znači da su

atomi Pt i Rh homogeno raspoređeni u čestici i da nema odvojenih čestica u kojoj preovlađuje jedan metal. Na kraju, moljski udeo Pt i Rh je ustanovljen elementarnom analizom pomoću emisijne spektro-

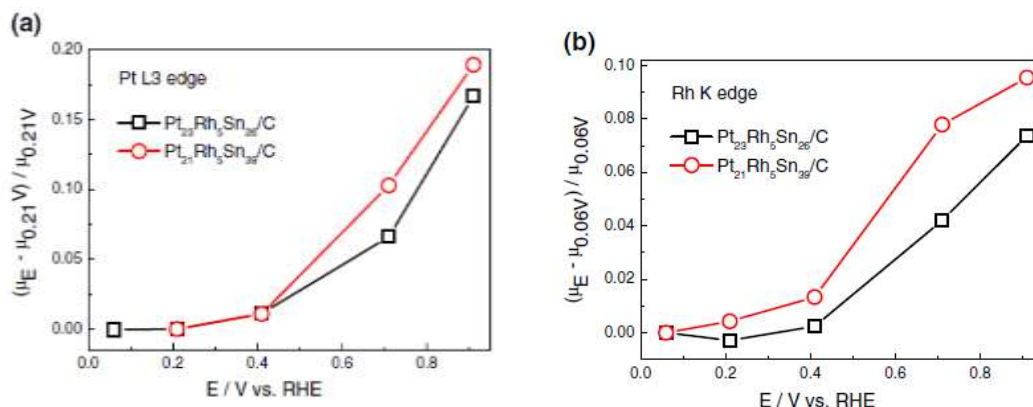
skopije (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES). Rezultati svih ovih merenja raznim tehnikama potvrđeni su i analizom EXAFS rezultata.



Slika 3 - Rezultati fitovanja EXAFS spektara dobijenih za vreme elektrohemijske oksidacije etanola na površini PtRhSnO₂/C katalizatora: (a) i (b) Rh K-granica; (c) i (d) Pt L₃-granica. Spektari su prikazani u k prostoru ((a) i (c)), i u obliku magnitude Furijejeve transformacije, tj. R -prostora ((b) i (d)) za katalizator na potencijalu od 0,41 V vs. RHE. Spektari za Rh K-granicu i Pt L₃-granicu fitovani su istovremeno u odnosu na teoretski spektar uz odgovarajuća ograničenja.

In situ EXAFS merenja su pokazala da je spektar SnO₂ nezavisan od potencijala, tj. da se sastav oksidne čestice ne menja tokom oksidacije [7]. Da bi se potvrdila pretpostavka da Pt i Rh čine čvrsti rastvor, odabrani su EXAFS spektri u blizini granica Pt i Rh. Ti spektri su fitovani teorijskim spektrom legure Pt-Rh sa moljskom frakcijom 0,5:0,5. Teorijski spektri se konstruišu tako da se izabere prostorna grupa (space group) u kojoj prvi metal gradi kristalnu strukturu i da se u njoj jedan od atoma prvog metala zameni drugim. Tako dobijamo dva teorijska spectra (jedan za Pt a drugi za Rh), i svaki se koristi za fitovanje onog eksperimentalnog spektra u kome taj metal preovlađuje [7]. Fitovanjem dobijeni koordinacioni brojevi su nam poslužili da izračunamo pravi atomski sastav i da ga uporedimo sa moljskim udelom dobijenim pomoću ICP-AES (slika 3). Na osnovu dobijenih koordinacionih brojeva, prosečna vrednost moljskih udela je $x(\text{Pt}) / x(\text{Rh}) = N(\text{Rh-Pt}) / N(\text{Pt-Rh}) = 2,1 \pm 0,3$, što se, u okviru eksperimentalne greške, slaže sa vre-

dnošću dobijenom ICP-AES tehnikom, $1,6 \pm 0,2$. Dalje, kako je pokazano gore, za homogeni čvrsti rastvor zbir svih koordinacionih brojeva u odnosu na jedan metal treba da je jednak zbiru koordinacionih brojeva u odnosu na drugi. Zaista, EXAFS analiza pokazuje da je ukupan koordinacioni broj za platinu $N(\text{Pt-M}) = N(\text{Pt-Pt}) + N(\text{Pt-Rh}) = 9,5 \pm 0,8$, dok je taj za rodijum $N(\text{Rh-M}) = N(\text{Rh-Rh}) + N(\text{Rh-Pt}) = 10,8 \pm 0,8$. Bliske vrednosti ovih zbirova ukazuju na homogenu raspodelu Pt i Rh atoma unutar čestice. Nađeno je takođe da je dužina Pt-Rh veze ($2,725 \pm 0,004$ \AA) manja od veze Pt-Pt a veća od Rh-Rh ($2,743 \pm 0,003$ i $2,705 \pm 0,005$ \AA, redom), kao što se i očekuje za čvrsti rastvor. I na kraju, ukupan koordinacioni broj od oko $10,0 \pm 0,8$ pokazuje da je veličina čestica između 1,5 i 3,5 nm, što se dobro slaže sa vrednošću dobijenom TEM analizom. Kao što se iz gorenavedenog vidi, EXAFS spektroskopija zamenjuje četiri posebne tehnike, a to najbolje opisuje snagu ove spektroskopske metode.



Slika 4 - Upoređivanje promena u prvom apsorpcionom maksimumu (tzv. bela linija) za Pt L₃-granicu (a) i za Rh K-granicu (b) za dva Pt-Rh-SnO₂/C elektrokatalizatora različitih sastava (Pt₂₃Rh₆Sn₂₆ i Pt₂₁Rh₆Sn₃₉) u funkciji potencijala [12]

Dalji rad sa Pt/Rh/SnO₂/C usmerili smo ka optimizaciji katalizatora varirajući molski udeo komponenti. Infracrvenom spektroskopijom je pokazano da je najbolji katalizator, odnosno onaj koji daje najveću količinu proizvoda totalne oksidacije (CO₂), ima atomski odnos Pt:Rh:Sn = 3:1:4 [11], a XANES spektroskopijom je ustanovljeno da katalizator najbolje radi kada su Pt i Rh u metalnom (nula-valentnom) stanju u celokupnoj oblasti praktične primene gorivih spregova (< 0,6 V) [12]. Intenzitet prvog pika (tradicionalno zvanog „bela linija”) je obrnuto srazmeran popunjenosti *d*-orbitala metala, pa se praćenjem intenziteta bele linije može da otkrije vidno oksidaciono stanje. Pripremljena su dva katalizatora sa fiksnim molskim udelom Pt:Rh = 3:1, a različitim udelom Sn (gde je Sn u obliku SnO₂) i praćena je promena bele linije u odnosu na njenu visinu u oblasti elektrohemijskog dvosloja (na 0,41 V) gde su metali u redukovanom stanju. Grafik promene bele linije u funkciji potencijala predstavljen je na slici 4. Kao što se vidi, nema promene bele linije platine ni za jedan katalizator do 0,41 V. Nakon tog potencijala promena bele linije raste u oba slučaja, ali tako da katalizator sa većim molskim udelom kalaja pokazuje veće odstupanje pri svakoj vrednosti potencijala, tj. veći nagib (slika 4a). Nasuprot tome, promena bele linije rodijuma (slika 4b) se uočavaju i na nižim vrednostima potencijala, ali opet tako da katalizator sa većim molskim udelom Sn ima veći nagib [12]. Ove promene belih linija Pt i Rh su verovatno posledica suviše velikog prenosa čestica koje sadrže kiseonik (O ili OH) sa SnO₂ kada je molski udeo Sn u katalizatoru preveliki. Ovaj prenos (spill-over) kiseoničnih čestica menja visinu bele linije, odnosno delimično oksidiše metal kada se ove čestice ne troše za oksidaciju etanola.

4.2. Redukcija kiseonika

Bez obzira koje se gorivo koristi u anodnoj reakciji, svaka goriva ćelija mora da sadrži katodnu stranu gde se redukuje kiseonik iz vazduha. Za redukciju kiseonika razvili smo novi tip katalizatora -

Pt-monoslojni katalizator - koji ima više jedinstvenih osobina pored minimalne količine Pt koju zahteva [13-15]. Sinteza katalizatora sa monoslojem od platine na nanočestici-podloge pogodnog metala ili metalne legure kreće od nanočestica podloge, na koje se pod-potencijalno nanese monosloj bakra iz rastvora Cu²⁺ jona, a zatim se izvrši galvanska izmena atoma bakra pozitivnijim metalom, tj. Platinom iz rastvora Pt- jona, pri čemu se na podlogu taloži monosloj platine a bakar odlazi u rastvor. Ovde opisujemo ispitivanje sledećih katalizatora XAS spektroskopijom: 1) monosloj platine na nanočestici paladijuma okruženom karbonom (kao električni kontakt), Pt_{ML}/Pd/C; 2) monosloj platine na leguri PdAu, Pt_{ML}/PdAu/C; i 3) monosloj platine na nanočestici sačinjenoj od nikla i iridijuma, pri čemu su atomi nikla u toj nanočestici pretežno u centru, a atomi iridijuma pretežno na površini, odnosno Ni i Ir grade nanočesticu jezgro-ljuska (core-shell), Pt_{ML}/IrNi/C [13-15]. Svi navedeni katalizatori su aktivniji od same platine, a ovaj poslednji katalizator je od posebnog značaja za komercijalnu upotrebu jer u sebi sadrži najmanju količinu plemenitih metala.

XAS spektar Pt_{ML}/Pd/C katalizatora se razlikuje od spektara odgovarajućih metalnih folija od Pt i Pd. U spektru Pt L₃ u k-prostoru uočavamo razliku kako u amplitudi tako i u fazi [6, 13]. Dok razlika u amplitudi potiče od razlike u veličini klastera oko atom-apsorbera (manja čestica daje manju amplitudu), razlika u fazi ukazuje na različito prostorno okruženje platine u Pt-monosloju od Pt u masi. Fitovanjem spektara teorijskim spektrom gde je jedan atom zamenjen drugim na način opisan ranije, dobijeni su koordinacioni brojevi za $N(\text{Pt-Pt}) = 5,8 \pm 0,8$, i $N(\text{Pt-Pd}) = 2,7 \pm 0,7$. Te vrednosti su bliske onima koje se očekuju za monosloj Pt na polubeskonačnoj ravnoj površini Pd (111), odnosno 6 i 3. U nanočestici jezgro-ljuska očekujemo da je koordinacioni broj Pt-Pt nešto manji (usled ivica koje imaju manji koordinacioni broj) a taj za Pt-Pd treba da je stoga nešto veći; u svakom slučaju, za

kubooktahedron prečnika 4,2 nm (prečnik je izmeren difrakcijom x-zraka), vrednosti koordinacionih brojeva treba da budu između 5 i 6 za Pt-Pt, odnosno oko 3 za Pt-Pd, što se slaže sa vrednostima dobijenim fitovanjem. Takođe, vrednosti za dužinu veze Pt-Pt i Pt-Pd dobijene fitovanjem su manje od one za Pt-Pt u masi. Stoga se može zaključiti da se nanočestica delimično sažima, a to sažimanje je verovatno razlog zašto $Pt_{ML}/Pd/C$ katalizator pokazuje tri puta veću aktivnost za reakciju redukcije kiseonika [16]. Uz to, delimično sažimanje cele nanočestice znači da su platinski atomi nešto bliži jedan drugom pa stoga bolje štite unutrašnjost paladijuma od korozije i rasvaranja u kiselom elektrolitu prilikom ciklusa potencijala. Zanimljivo je da se Pd ipak polako rastvara, jer nakon velikog broja ciklusa potencijala (>100.000) između 0,6 i 1,4 V, Pd XAS signal se više ne može detektovati, a aktivnost katalizatora opadne za oko 37% od prvobitne vrednosti. Međutim, čak i takva nanočestica sa šupljim jezgrom još uvek pokazuje aktivnost koja prevazilazi onu za nanočesticu od čiste platine istog prečnika [13]. Ipak, ovo rastvaranje Pd bi se moralo sprečiti jer će šuplja nanočestica vremenom da se zgnječi, i time prestati da bude aktivna kao katalizator za redukciju kiseonika.

Pošto se očekuje da se rastvaranje jezgra od Pd vrši tako što atomi Pd prolaze kroz nepravilnosti u strukturi ljuske od platine, ako bi se u jezgro paladijuma uvelo nešto velikih atoma, takvi atomi bi se tokom prolaska kroz nepravilnosti u platinskom monosloju mogli tu da zaglave i na taj način spreče dalje rastvaranje. Dodatkom atoma zlata u strukturu paladijuma dobija se legura sa sastavom Pd_9Au . Kada se na takvu česticu nanese monosloj platine dobijamo katalizator koji odlično vrši redukciju kiseonika i pri tom se vrlo slabo rastvara – nakon 100.000 ciklusa katalizator pokazuje aktivnost koja je opala za svega 8% u odnosu na prvobitnu vrednost. EXAFS spektar u R-prostoru pokazuje jedva uočljivi maksimum koji odgovara Pd-O [14], i to tek na znatno višem potencijalu (1,12 V) od gornje granice potencijala u gorivim ćelijama (0,6 V).

Dalji napredak u cilju pronalazjenja katalizatora koji je aktivan za redukciju kiseonika a da pri tom sadrži što manju količinu plemenitih metala postigli smo sa katalizatorom načinjenim od monosloja platine nataloženog na jezgro koji čine iridijum i nikl [15]. Unutrašnja struktura ovog katalizatora otkrivena je primenom EXAFS spektroskopije. Teorijske spektre konstruisali smo na gore opisan način: u ćeljskoj rešetki od iridijuma zamenili smo jedan atom iridijuma u prvoj koordinacionoj sferi atomom nikla, i ovim teorijskim spektrom fitovan je eksperimentalni spektar dobijen za Ir L3-granicu, dok smo teorijskim spektrom za ćeliju nikla sa jednim atomom Ir fitovali eksperimentalne spektre za Ni k-granicu. Oba fitovanja su vršena uporedo

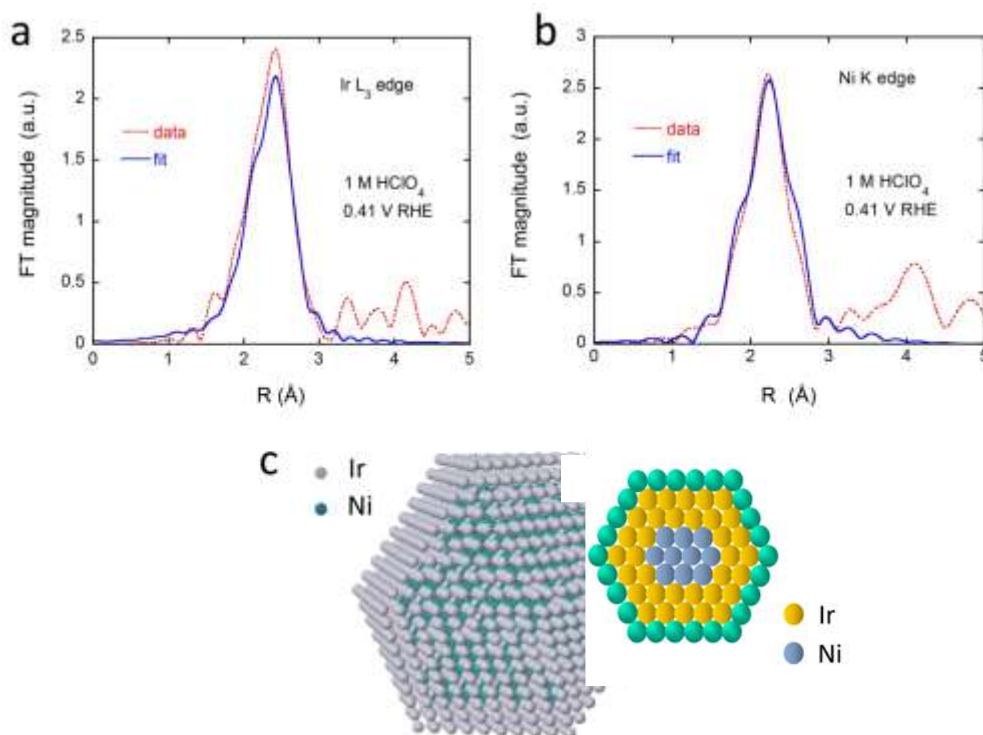
jedan s drugim uz određene uslove kojim smanjujemo broj parametara za fitovanje i time dobijamo bolje slaganje spektara. Kao što pokazuje slika 5, fitovani spektri za Ir L3 (slika 5a) i Ni k-granicu (slika 5b) se vrlo dobro slažu sa teorijskim. Za dužinu veza, dobijeno je da je Ir-Ir veza u nanočestici kraća od te u masi iridijuma, a da je dužina veze Ni-Ni u nanočestici duža od odgovarajuće u masi nikla.

Interpretacija koordinacionih brojeva za ovu vrstu nanočestica je nešto komplikovanija, jer odnos koordinacionih brojeva ne odgovara odnosu molskih udela kao što bi bilo u slučaju homogene raspodele dva metala. Naime, kad bi atomi Ir i Ni gradili čvrsti rastvor tada bi odnos molskih udela $x(Ni) / x(Ir)$ bio jednak odnosu koordinacionih brojeva $N(Ni-Ni) / N(Ni-Ir)$. Međutim, u ovom slučaju je odnos koordinacionih brojeva gotovo dvostruko veći od odnosa molskih udela (1,2 i 0,56, redom). To znači da Ir i Ni grade heterogenu nanočesticu; pošto je $N(Ni-Ni)$ visok, u nanočestici je atom nikla okružen sa mnogo više atoma nikla nego što bi se očekivalo u slučaju statističke raspodele dva metala u čvrstom rastvoru. Drugim rečima, dva metala se razdvajaju i grade strukturu u kojoj je nikl preferencionalno u jezgri čestice, a iridijum je u ljusci oko nikla. Pošto platina u monosloju okružuje oba metala, ova struktura se može opisati kao dve superponirane strukture jezgro-ljuska gde je u prvoj nikl u jezgri a iridijum oko njega, a u drugoj iridijum je u jezgri a platina oko njega (slika 5c).

Na internetu postoji program koji izračunava koordinacione brojeve za različite nanočestice (dodekahedron, kubooktahedron itd.), za različiti broj ljuski i različite molske udele dva metala [17,18]; taj smo program koristili da pronađemo nanočesticu čiji koordinacioni brojevi najbolje odgovaraju eksperimentalno dobijenim vrednostima. Prilikom modeliranja koristili smo polihedron, atome nikla i iridijuma u jezgri smo legirali nasumično ali tako da njihov odnos uvek bude $x(Ni) / x(Ir) = 0,56$, a veličinu čestice smo držali konstantnom, 4,68 nm; za zbir koordinacionih brojeva oba metala pretpostavili smo da je 11 i dopustili da se menja. Upotrebili smo dva modela: u prvom, monosloj iridijuma okružuje jezgro od legure IrNi, a u drugom, dva sloja iridijuma okružuju jezgro od legure IrNi. Ovaj drugi model daje koordinacione brojeve koji su znatno bliži eksperimentalnim vrednostima, dakle radi se o čestici u kojoj je jezgro od legure IrNi preko kojih su dva sloja iridijuma, a preko svega je monosloj platine, kao što je pokazano na slici 5c. Ovakva unutrašnja struktura je takođe dokazana difrakcijom x-zraka i skanirajućim elektronskim mikroskopom [15]. Ovaj $Pt_{ML}/Ir/IrNi$ katalizator se vrlo dobro pokazao u praksi tokom redukcije kiseonika. Aktivnost ovog katalizatora normirana na masu platine je više od tri puta veća od komercijalno

dostupnog katalizatora od čiste platine sa približnom dimenzijom nanočestica. Stabilnost ovog katalizatora smo odredili elektrohemijским cikli-

ranjem i ustanovili da je nakon 50.000 ciklusa znatno bolja od komercionalnog katalizatora od čiste platine.



Slika 5 - Magnitude Furijeove transformacije eksperimentalnog spektra (crvena isperkidana linija) i rezultat fitovanja za prvu koordinacionu sferu (puna plava linija) za (a) Ir L₃-I (b) Ni K-granicu za IrNi nančestice u 1 M HClO₄ na potencijalu od 0,41 V. (c) atomska struktura (levo) i poprečni presek (desno) za dva sloja Ir (1454 atoma) preko jezgra od IrNi legure (1030 Ni i 385 Ir atoma). Atomski odnos Ni/Ir: 0,56. Prečnik: 4,68 nm. Prosečni koordinacioni broj:11.

5. ZAKLJUČAK

U ovom članku dajemo kratak opis *in situ* XAS tehnike za karakterizaciju nanostrukturnih katalizatora koji se koriste u elektrokatalizi. Na primerima katalizatora za oksidaciju etanola i za redukciju kiseonika ilustrovali smo mogućnosti ove metode. Informacije koje dobijamo analizom, tj. Oksidaciono i elektronsko stanje, koordinacioni brojevi i dužine veza u unutrašnjoj strukturi katalizatora za vreme elektrohemijske reakcije omogućuju direktan uvid odnosa između strukture i aktivnosti katalizatora. Stoga je *in situ* XAS metoda nezamenljiva za studije u oblasti katalize jer dobijeni podaci omogućavaju bolje razumevanje mehanizma reakcija na površini materijala i stoga bolji pristup u izgradnji novih, stabilnijih i aktivnijih katalizatora. Treba reći i to da rezultati dobijeni ovom sinhrotronskom tehnikom, uz odgovarajuću analizu, mogu zameniti nekoliko novih i skupih eksperimentalnih tehnika koje se primenjuju u laboratorijkoj praksi: EXAFS otkriva molaski sastav i time zamenjuje ICP-AES; određuje veličinu čestice (zamenjuje TEM), unutrašnju strukturu (zamenjuje STEM-EDS) i dužinu ve-

ze između atoma (zamenjuje XRD). Od posebne je važnosti da se EXAFS može primeniti i kada je veličina nanočestice manja od najniže granice ostalih navedenih tehnika (oko 2 nm). S obzirom da su sinhrotroni danas uglavnom dostupni u svakom delu sveta a da je njihovo korišćenje gotovo svuda besplatno, ova spektroskopija je danas dostupna svim istraživačima kako u razvijenim tako i u nerazvijenim zemljama, te podstiče saradnju među naučnicima u cilju napretka nauke.

6. LITERATURA

- [1] S. Calvin (2013) XAFS for everyone, CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL.
- [2] G. Bunker (2010) Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- [3] E. A. Stern (1974) Theory of the extended x-ray-absorption fine structure, Phys. Rev. B, 10(8), 3027-3037.
- [4] A. Freknel (2007) Solving the 3D structure of metal nanoparticles, Z. Kristallogr., 222(11), 605-611.

- [5] See URL: www.lightsources.org
- [6] K. Sasaki, J.X. Wang, H.Naohara, N.Marinkovic, K. More, H. Inada, R.R.Adzic (2010) Recent advances in platinum monolayer electrocatalysts for oxygen reduction reaction: Scale-up synthesis, structure and activity of Pt shells on Pd cores, *Electrochim. Acta*, 55(8), 2645-2652.
- [7] K.Sasaki, N.S.Mariinkovic (2015) X-ray Absorption Spectroscopic Characterization of Nanomaterial Catalysts in Electrochemistry and Fuel Cells, knjiga C.S.S.R Kumar (Urednik) X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, Springer, New York, Chapter 6, i literatura navedena u tom radu.
- [8] C.Lamy, C.Coutanceau, J.M.Leger (2009) The direct ethanol fuel cell: a challenge to convert bioethanol cleanly into electric energy, knjiga P. Barbaro, C. Bianchini (Urednici) Catalysis for sustainable energy production, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA, Weinheim, Germany.
- [9] U.B.Demirci (2007) Theoretical means for searching bimetallic alloys as anode electrocatalysts for direct liquid-feed fuel cells, *J. Power Sources*, 173(1), 11-18.
- [10] A.Kowal, M.Li, M.Shao, M.Sasaki, M.B.Vukmirovic, J.Zhang, N.S.Marinkovic, P.Liu, A.I.Frenkel, R.R.Adzic (2009) Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂, *Nature Mat.*, 8(4), 325-330.
- [11] M.Li, A.Kowal, K.Sasaki, N.S.Marinkovic, D.Su, E. Korach, P.Liu, R.R.Adzic (2010) Ethanol oxidation on the ternary Pt–Rh–SnO₂/C electrocatalysts with varied Pt:Rh:Sn ratios, *Electrochim. Acta*, 55(14), 4331-4338.
- [12] M.Li, N.Marinkovic, K.Sasaki (2012) *In situ* characterization of ternary Pt–Rh–SnO₂/C catalysts for ethanol electrooxidation, *Electrocatalysis*, 3(3-4), 376-385.
- [13] K.Sasaki, H.Naohara, Y.Cai, Y.M.Choi, P.Liu, M.B. Vukmirovic, J.X.Wang, R.R.Adzic (2010) Core-protected platinum monolayer shell high-stability electrocatalysts for fuel cell cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55(8), 2645-2652.
- [14] K.Sasaki, H.Naohara, Y.M.Choi, Y.Cai, W.H.Chen, P.Liu, R.R.Adzic (2012) Highly stable Pt monolayer on PdAu nanoparticle electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Nature Commun.*, 3: 10.1038/ncomms2124.
- [15] K.Sasaki, K.A.Kuttiyiel, L.Barrio, D.Su, A.Frenkel, N. Marinkovic, D.Mahajan, R.R.Adzic (2011) Carbon supported IrNi core-shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and catalytic activity, *J. Phys. Chem. C*, 115(20), 9894-9902.
- [16] J.L.Zhang, M.B.Vukmirovic, Y.Xu, M.Mavrikakis, R.R.Adzic (2005) Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(14), 2132-2135.
- [17] D.Glasner, A.I.Frenkel (2007) Geometrical characteristics of regular polyhedra: Application to EXAFS studies of nanoclusters, *AIP Conf. Proc.*, 746-748.
- [18] Koordinate za atome u polihedralnim nanočesticama mogu se naći na URL: <http://www3.bnl.gov/frenkel/coords.html>. Za uputstvo kako koristiti program za izračunavanje svojstava bimetalnih nanoklastera javiti se A. I. Frenkelu: (anatoly.frenkel@yu.edu).

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF NANOPARTICLE ELECTROCATALYSTS USING X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a non-destructive spectroscopic technique commonly used with synchrotron radiation source and measures the changes of absorption coefficient as the function of the x-ray energy. Its unique power is that it can reveal the internal structure of nanoparticles, even if the particle is made up of several elements. By analyzing the results, interatomic distances and coordination numbers for each element are obtained, and their values and relationships indicate whether the elements in the nanoparticle are in a homogeneous solution, physically separated, or form a core-shell particles in which certain elements are mostly located in the core, and the other in the shell. The latter type of nanoparticles is of particular interest for the electrocatalysts as it reduces the precious metal content in the nanoparticles by replacing the precious metal in the the nanoparticles' core with less expensive alternatives. This paper describes the internal structure characterization of the nanoparticle electrocatalysts by in situ XAS, and gives certain examples of systems composed of two or three metals.

Keywords: X-ray Absorption Spectroscopy, EXAFS, XANES, nanocatalysts, core-shell.

Scientific paper

Paper received: 17. 06. 2015.

Paper accepted: 11. 08. 2015.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis