

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica G. Košević

Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih
interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih
na oksidima metala i platini

Doktorska disertacija

Beograd, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica G. Košević

Synthesis and characterization of structurally ordered
interactive electrocatalytic composites based on metal
oxides and platinum

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021

Mentori:

Dr Snežana Gojković, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vladimir Panić, naučni savetnik Univerziteta u Beogradu,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Članovi komisije:

Dr Branimir Grgur, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vladislava Jovanović, naučni savetnik u penziji Univerziteta u Beogradu,
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju – Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju

Datum odbrane:

Sinteza i karakterizacija strukturno uređenih interaktivnih elektrokatalitičkih kompozita zasnovanih na oksidima metala i platini

Izvod

Ispitivana su svojstva titan(IV)-oksida i njegove karakteristike kao mogućeg interaktivnog i stabilnog nosača za RuO₂ i Pt kao elektrokatalizatora u reakcijama od značaja za industrijsku elektrohemiju i alternativne izvore energije. Analizirano je i razmatrano kako u slučaju kompozita RuO₂/TiO₂ i Pt/TiO₂, sintetizovanih na takav način da se dobijaju njihove uređene strukture, TiO₂ služi kao stabilišuće i interaktivno jezgro, a RuO₂, odnosno Pt, kao elektrokatalitički aktivna komponenta.

Kompoziti RuO₂/TiO₂ i Pt/TiO₂ su sintetizovani različitim hidrotermalnim metodama, koje uključuju temperaturno kontrolisan prelaz aerosolova i hidrosolova u čvrstu fazu. Kod kompozita RuO₂/TiO₂ se ispitivao uticaj temperature u pirolitičkom reaktoru na morfologiju dobijenog kompozita RuO₂/TiO₂ i stabilnost anoda koje su dobijene nanošenjem ovako dobijenog kompozita na Ti podlogu.

Svojstva dobijenih kompozita analizirana su u zavisnosti od toga da li su sve faze sintetizovane u jednom koraku (*in-situ*) ili je faza nosača TiO₂ sintetizovana prethodno (*ex-situ*). Strukturno-morfološka svojstva dobijenih materijala ispitivana su mikroskopskim tehnikama (SEM, TEM), analizom interakcije materijala sa elektromagnetnim zračenjem (FTIR, XRD, DLS, ramanska spektroskopija) i termogravimetrijskom analizom. Elektrohemijske karakteristike ispitivane su analizom nefaradejskog odziva i elektrokatalitičke aktivnosti i stabilnosti u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika (RuO₂/TiO₂), odnosno redukcije kiseonika i izdvajanja vodonika (Pt/TiO₂).

Nađeno je da se svi kompoziti dobijaju u obliku sferoidnih čestica/aglomerata, bez obzira na postupak dobijanja. Uređenost i ravnomernost strukture zavise od primenjenog postupka pripreme, kao i temperature prelaza u čvrstu fazu.

Elektrohemijskim karakteristikama RuO₂/TiO₂ pogoduje niža temperatura pirolitičke sinteze, iako je utvrđeno da u tom slučaju izostaje potpuna konverzija prekursora rutenijuma u odgovarajući oksid. RuO₂/TiO₂ dobijen na nižoj temperaturi se pokazao stabilnijim, sa boljim kapacitivnim karakteristikama, usled karakteristične raspodele komponenti i faza kroz zapreminu matičnih sferoidnih strukturnih oblika kompozita. Za nominalno isti sastav RuO₂/TiO₂ dobijen na nižoj i višoj temperaturi, razmatrano je kako elektrohemijske karakteristike zavise od mikroskopske raspodele oksidnih komponenti kroz sferične aglomerate. Takođe, ovi nalazi diskutovani su uzimajući u obzir i kristalno stanje TiO₂ u formi anatasa, koji pretežno čini jezgro ovih aglomerata.

Kod kompozita Pt/TiO₂ se ispitivao uticaj temperature sinteze i tipa sinteze na morfološka svojstva dobijenog kompozita i njegovu elektrokatalitičku aktivnost. Svi dobijeni kompoziti su bili sfernog oblika, nezavisno od primenjenih uslova sinteze. U *ex-situ* pristupu USP sintezi se dobijaju pravilna sferna jezgra čija je površina prekrivena ljuskom u vidu nanometarskih platinskih čestica, dok se *in-situ* pristupom dobija smeša većih šupljih sfera i manjih čvrstih sfera. Najbolja elektrokatalitička svojstva pokazuje kompozit sintetizovan *ex-situ* pristupom na umerenoj temperaturi.

Ključne reči: Prevlaka RuO₂/TiO₂, ultrazvučna sprej piroliza, izdvajanje vodonika, izdvajanje hlora i kiseonika, nanouređena struktura jezgro/ljuska, Pt na nosaču, TiO₂ kao nosač elektrokatalizatora

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijsko inženjerstvo

Synthesis and characterization of structurally ordered interactive electrocatalytic composites based on metal oxides and platinum

Abstract

Properties and characteristics of titanium(IV) oxide, as possible interactive and stable support for RuO₂ and Pt electrocatalysts, are studied. RuO₂ and Pt are important electrocatalytic materials, often used in industrial electrochemistry and alternative power sources. It was found that in Pt/TiO₂ and RuO₂/TiO₂ composites synthesized in a way which enables highly ordered structures TiO₂ acts like a stabilising and interactive core, while Pt and RuO₂ are electrocatalytically active components encapsulating the core. As supporting component in both Pt/TiO₂ and RuO₂/TiO₂ composites, TiO₂ synthesis and its characterisation is performed separately.

RuO₂/TiO₂ and Pt/TiO₂ composites are synthesized using various hydrothermal approaches consisting of temperature-controlled conversion of aerosols and hydrosols to the solid phase. In the case of RuO₂/TiO₂ composite, influence of synthesis temperature on the morphology of the obtained composites was studied. Influence of the synthesis temperature on the stability of activated Ti anodes coated by obtained composites was examined as well.

Dependence of the properties of the obtained composites on the applied synthesis approach was investigated. *In-situ* approach as one-step synthesis is applied along with the *ex-situ* approach, which implies that at least supporting component, TiO₂, has been prepared prior to the composite synthesis. Structural and morphological properties of the obtained materials were tested using SEM, TEM, FTIR, XRD, DLS, Raman and TGA techniques. Electrochemical characterization involved the analysis of non-Faradaic response and electrocatalytic activity and stability in chlorine and oxygen evolution reactions (RuO₂/TiO₂), as well as oxygen reduction and hydrogen evolution reactions (Pt/TiO₂).

It was found that all synthesized composites had spherical shape, independently of the synthesis method. Structure arrangement and uniformity depend on the applied approach, as well as on the synthesis temperature. Although conversion of ruthenium precursor to corresponding oxide was not complete at lower synthesis temperature, this temperature is beneficial for electrochemical characteristics of the RuO₂/TiO₂ composite. Namely, RuO₂/TiO₂ composite synthesized at lower temperature had better stability and capacitive characteristics.

Influence of the microscopic distribution of the oxide components throughout the spherical agglomerates on the electrochemical characteristics of the RuO₂/TiO₂ composites synthesized at two different temperatures, with same nominal composition, was investigated. In addition, the discussion takes into account the influence of the anatase TiO₂ that cores are primarily consisted of.

Influence of the synthesis temperature and method on the morphological properties and electrocatalytic activity of the obtained Pt/TiO₂ composites were examined. All of the prepared composites were of spherical shape, independently of the applied conditions. Regular spherical cores covered by a shell of nanometric platinum particles were obtained by *ex-situ* approach, whereas *in-situ* approach resulted in mixture of huge hollow spheres and smaller all-solid spheres. The most promising electrocatalytic properties were obtained by *ex-situ* USP method at moderate temperatures.

Key words: RuO₂/TiO₂ coating, ultrasonic spray pyrolysis, hydrogen evolution reaction, chlorine and oxygen evolution reactions, supported Pt nanoparticles, TiO₂ as an electrocatalyst support

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

Disertacija je urađena u Centru za elektrohemiju Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu. Deo istraživanja je obavljen u Institutu za procesnu metalurgiju i recikliranje metala na Fakultetu za georesurse i inženjerstvo materijala (IME-RWTH), Ahen, Nemačka, kroz bilateralni projekat ostvaren u saradnji sa Nemačkom službom za akademsku razmenu.

Zahvaljujem se profesorima i saradnicima na pomoći prilikom izrade disertacije:

Mentoru dr Snežani Gojković, redovnom profesoru TMF, na ukaznom poverenju, stručnoj pomoći i korisnim savetima.

Mentoru dr Vladimiru Paniću, naučnom savetniku IHTM, na posvećenosti, prenetom znanju i aktivnom učešću u svim fazama izrade disertacije.

Članovima komisije, dr Branimiru Grguru, redovnom profesoru TMF, i dr Vladislavi Jovanović, naučnom savetniku IHTM u penziji, na angažovanju i korisnim sugestijama.

Prof. Jasmini Stevanović, naučnom savetniku IHTM, na stručnim savetima i usmeravanju tokom izrade disertacije, a posebno na razumevanju i podršci.

Dr Aleksandru Dekanskom, naučnom savetniku IHTM, na stručnoj i tehničkoj pomoći na koju sam mogla da računam u svakom trenutku rada na disertaciji.

Dr Srećku Stopiću, prof. IME-RWTH, i prof. Berndu Fridrihu, direktoru IME-RWTH, na prilici da radim u njihovom institutu i stručnom vođenju. Dr Tomasu Vajrihu, prof. IME-RWTH, na STEM ADF merenjima i pomoći u tumačenju rezultata. Inženjerima iz „Kovestra”, A. Bulanu, J. Kintrupu i R. Veberu, na pomoći oko razumevanja industrijske implementacije aktiviranih titanskih anoda. Zahvaljujem se i tehničaru Fridrihu Rosenu na pomoći u pripremi eksperimenata.

Dr Ljiljani Živković, naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, na DLS merenjima i pomoći u razumevanju dobijenih rezultata.

Dr Suzani Sopčić i dr Denisu Sačeru sa Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu (FKIT) zahvaljujem kako na urađenim FTIR i SEM merenjima, tako i na gostoprimstvu. Na toplom dočeku i korisnim diskusijama prilikom poseta FKIT-u sam zahvalna profesorima Zoranu Mandiću i Marijani Kraljić Roković.

FTIR i SEM merenja su rađena i na TMF, zahvaljujući ljubaznosti dr Aleksandra Marinkovića, vanr. prof. TMF, odnosno dr Đorđa Veljovića, docenta TMF.

TEM merenja su urađena u Institutu „Jožef Stefan” u Ljubljani, a XRD i TGA u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, na čemu zahvaljujem kolegama i prijateljima dr Gavrilu Šekularcu, naučnom saradniku IHTM, i dr Sanji Krstić, naučnom saradniku Instituta „Vinča”.

Posebno se zahvaljujem kolegama iz Centra za elektrohemiju na prijatnoj radnoj atmosferi.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Teorijski deo	3
2. 1. Savremeni elektrokatalitički materijali za reakcije od značaja u elektrokatalizi i izvorima energije.....	3
2. 2. Neplatinski elektrokatalizatori	3
2. 2. 1. Oksidi metala kao elektrokatalitički materijali.....	3
2. 2. 2. 1. Oksidi plemenitih metala.....	3
2. 2. 2. 1. 1. Struktura i svojstva RuO ₂	4
2. 2. 2. 1. 2. Metode dobijanja RuO ₂	5
2. 2. 2. 1. 3. Struktura i svojstva TiO ₂	5
2. 2. 2. 1. 4. Metode dobijanja TiO ₂	6
2. 2. 2. Aktivirane titanske anode (ATA)	9
2. 2. 2. 1. Uslovi pripreme prevlake i uticaj na elektrohemijaska svojstva ATA.....	10
2. 2. 2. 2. Uloga poroznosti i pukotina u prevlakama ATA.....	10
2. 2. 2. 3. Uticaj sastava prevlake na svojstva ATA	11
2. 3. Pt kao elektrokatalizator.....	11
2. 3. 1. Pt u reakciji redukcije kiseonika.....	11
2. 3. 2. Nanostrukturirana Pt na interaktivnom nosaču.....	12
2. 4. TiO ₂ u katalizi	12
2. 4. 1. Elektrokatalizatori na nosaču TiO ₂	12
2. 4. 1. 1. Metalni katalizatori na nosaču TiO ₂	12
2. 4. 1. 2. Modifikacija TiO ₂ u cilju njegove optimizacije kao nosača.....	14
2. 4. 1. 2. 1. Povećanje provodnosti TiO ₂ uvođenjem šupljina O ₂	14
2. 4. 1. 2. 2. Modifikacija površine TiO ₂ laserskim tretmanom	16
2. 4. 1. 2. Neplatinski elektrokatalizatori na TiO ₂	17
2. 5. TiO ₂ u fotokatalizi.....	17
2. 6. Savremene metode sinteze višekomponentnih nanostrukturiranih elektrokatalizatora i uređenih struktura jezgro/ljuska.....	19
2. 6. 1. Sprej piroliza.....	19
2. 6. 1. 1. Ultrazvučna sprej piroliza (USP).....	20
2. 6. 1. 2. Galvanska izmena.....	27
3. Eksperimentalni deo.....	29
3. 1. Sinteza materijala.....	29
3. 1. 1. Sinteza TiO ₂	29
3. 1. 2. Sinteza Pt	29
3. 1. 2. 1. Sinteza koloidne disperzije Pt.....	29
3. 1. 2. 2. USP sinteza Pt	29

3. 1. 3. USP sinteza kompozita RuO ₂ /TiO ₂	30
3. 1. 4. Sinteza kompozita Pt/TiO ₂	31
3. 1. 4. 1. Sinteza kompozita Pt/TiO ₂ metodom ultrazvučne sprej pirolize	31
3. 1. 4. 2. Hidrotermalna sinteza kompozita Pt/TiO ₂	32
3. 2. Karakterizacija materijala.....	32
3. 2. 1. Fizičko-hemijska karakterizacija materijala	32
3. 2. 1. 1. Difrakcija X zraka.....	32
3. 2. 1. 2. Skenirajući elektronski mikroskop.....	33
3. 2. 1. 3. Transmisioni elektronski mikroskop.....	33
3. 2. 1. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom i Ramanska spektroskopija	33
3. 2. 1. 5. Termogravimetrijska analiza i diferencijalna termijska analiza	33
3. 2. 1. 6. Analiza raspodele veličine čestica	33
3. 2. 2. Elektrohemijska karakterizacija materijala.....	33
3. 2. 2. 1. Priprema uzoraka za elektrohemijska ispitivanja.....	33
3. 2. 2. 2. Elektrohemijska merenja.....	34
4. Rezultati i diskusija.....	39
4. 1. Strukturna karakterizacija materijala.....	39
4. 1. 1. Strukturna karakterizacija hidrotermalno sintetizovanog TiO ₂	39
4. 1. 1. 1. Raspodela veličine čestica TiO ₂	39
4. 1. 1. 2. Kristalna struktura TiO ₂	41
4. 1. 1. 3. FTIR analiza TiO ₂	42
4. 1. 1. 4. Morfologija čestica TiO ₂	42
4. 1. 2. Strukturna karakterizacija Pt dobijenog metodom USP	43
4. 1. 2. 1. TEM analiza Pt.....	43
4. 1. 3. Strukturna karakterizacija prahova RuO ₂ /TiO ₂	43
4. 1. 3. 1. XRD analiza prahova RuO ₂ /TiO ₂	43
4. 1. 3. 2. SEM/EDX analiza prahova RuO ₂ /TiO ₂	46
4. 1. 3. 3. TGA analiza prahova RuO ₂ /TiO ₂	48
4. 1. 3. 4. FTIR analiza prahova RuO ₂ /TiO ₂	48
4. 1. 3. 5. Ramanska spektroskopija prahova RuO ₂ /TiO ₂	50
4. 1. 4. SEM analiza anoda RuO ₂ /TiO ₂ (200)Ti i RuO ₂ /TiO ₂ (800)/Ti.....	51
4. 1. 5. Strukturna karakterizacija Pt/TiO ₂	51
4. 1. 5. 1. Pt/TiO ₂ dobijen hidrotermalnom metodom.....	51
4. 1. 5. 2. Pt/TiO ₂ dobijen metodom ultrazvučne sprej pirolize.....	52
4. 2. Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih materijala.....	57
4. 2. 1. Elektrohemijska karakterizacija dvojnog oksida RuO ₂ /TiO ₂	57
4. 2. 1. 1. Ciklična voltometrija dvojnog oksida RuO ₂ /TiO ₂	57
4. 2. 1. 2. Ubrzani test stabilnosti anoda RuO ₂ /TiO ₂ /Ti.....	59

4. 2. 1. 3. SEI merenja anoda RuO ₂ /TiO ₂ /Ti	60
4. 2. 1. 4. Aktivnost anoda u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika	62
4. 2. 1. 5. SEI analiza prahova RuO ₂ /TiO ₂	63
4. 2. 1. 6. Veza između dinamičkih odgovora praha i prevlake i mehanizma gubitka aktivnosti prevlaka.....	66
4. 2. 2. Elektrohemijaska karakterizacija Pt/TiO ₂	70
4. 2. 2. 1. Ciklična voltometrija Pt/TiO ₂ dobijenog hidrotermalnom sintezom	70
4. 2. 2. 2. Ciklična voltometrija Pt/TiO ₂ dobijenog sprej pirolizom.....	71
4. 2. 2. 3. Aktivnost Pt/TiO ₂ dobijenog sprej pirolizom za reakcije redukcije kiseonika/izdvajanja vodonika.....	72
5. Zaključak.....	75
Literatura	77
Biografija	87
Prilog 1. Izjava o autorstvu	89
Prilog 2. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada	91
Prilog 3. Izjava o korišćenju	93
Prilog 4. Izjava o originalnosti.....	95

1. Uvod

Savremeni pravci istraživanja u elektrokatalizi skoro potpuno su usmereni ka kontrolisanoj sintezi i karakterizaciji višekomponentnih materijala definisane strukture i raspodele čestica katalizatora, sa mogućnošću zamene plemenitih metala onim jeftinijim i široko dostupnim.

Usled ograničenih količina fosilnih goriva, poslednjih nekoliko decenija se intenzivno istražuju novi, lako dostupni i jeftini elektrodni materijali za alternativne izvore energije. Jedan od bitnih vidova alternativnih izvora energije su elektrohemijski izvori koji konvertuju hemijsku energiju u električnu [1]. Važan segment istraživanja elektrokatalitičkih materijala čine i elektrodni materijali za primenu u industrijskim procesima elektrohemijske sinteze i tretmana otpadnih voda i zemljišta, posebno tzv. aktivirane titanske anode (ATA), odnosno dimenziono stabilne anode (DSA[®]). ATA su jedno od najznačajnijih otkrića u oblasti primenjene elektrohemije u 20. veku [2], zbog najveće aktivnosti u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika [3,4]. ATA se sastoji od mešoviti rutenijum-titan oksidnih (RuO₂-TiO₂) prevlaka na Ti [5], često dopiranim drugim oksidima plemenitih i prelaznih metala.

Platina je jedan od najboljih elektrokatalitičkih materijala za katodnu i anodnu reakciju u niskotemperaturnim gorivnim ćelijama sa elektroprovodnim polimerom kao elektrolitom [6,7]. Međutim, usled visoke cene i rutenijuma i platine, postoji stalna potreba da se smanji njihov udeo kao aktivne komponente u elektrokatalitičkom kompozitu i poveća aktivnost/stabilnost, a uz održanje isplativosti. Zbog toga se ovi materijali kombinuju u kompozite sa drugim jeftinijim materijalima visoke specifične površine koji služe kao nosač elektrokatalitički aktivne komponente. Uloga nosača bi trebalo da bude da poveća specifičnu elektrohemijski aktivnu površinu katalitičkog materijala i da doprinese njegovoj stabilnosti, ali i aktivnosti [8]. Na taj način se interaktivnim dejstvom nosača elektrokatalitičkog materijala mogu, uz uređenu, i u visokom stepenu kontrolisanu, kompozitnu strukturu, poboljšati elektrokatalitička svojstva izvorne elektrokatalitičke komponente.

Neki od osnovnih uslova koje bi dobar kompozitni elektrokatalizator trebalo da zadovoljava su dobra električna provodnost, struktura koja omogućava lak pristup reaktanta aktivnim mestima i zadovoljavajuća stabilnost (sa zanemarljivim gubitkom aktivnosti tokom odigravanja određene reakcije). Ugljenik se zbog svoje velike specifične površine, velike provodnosti, niske cene i dostupnosti, široko istražuje i primenjuje kao nosač elektrokatalizatora. Svojim fizičko-hemijskim svojstvima kao nosač elektrokatalizatora omogućava veliku iskorišćenost elektrokatalizatora. Ugljenik takođe doprinosi boljem transferu elektrona i boljem prenosu mase reaktanata do elektrokatalizatora [9]. Stoga su čestice platinske grupe metala nanete na ugljenični prah trenutno najzastupljeniji elektrokatalizator i za katodnu i za anodnu reakciju u gorivnim ćelijama [6,7,10]. Ipak, i pored pomenutih prednosti ugljenika kao nosača, njegov osnovni nedostak je nestabilnost pri radnim režimima gorivnih ćelija. Promene u strukturi ugljeničnog nosača dovode do gubitka elektrohemijski aktivne površine. Takođe, do smanjenja aktivnosti elektrokatalizatora dolazi i usled aglomeracije čestica metala i njihovog odvajanja od površine nosača [11,12]. Zbog toga se istražuju materijali koji bi služili kao alternativa ugljeniku, a TiO₂ se pokazao kao dobar kandidat iz grupe interaktivnih oksida d-elemenata, pre svega zbog svoje visoke stabilnosti i niske cene [13-15]. Međutim, TiO₂ ima poluprovodnička svojstva, te je stoga potrebno postaviti procese sinteze kompozita i nanošenja elektrokatalizatora na poseban način koji bi obezbedio interaktivnost i dobru provodnost kompozita [16-19]. Nepovoljna poluprovodnička svojstva TiO₂ mogla bi da se prevaziđu kontrolisanom sintezom kompozita koja bi dovela do takve raspodele Pt na TiO₂ u kojoj bi sve čestice Pt bile u međusobnom kontaktu – ukoliko bi one činile kompaktnu ljusku nosećih TiO₂ čestica. Takvom strukturom se postiže da ljuska od platine igra ulogu i isključivog elektronskog provodnika u kompozitu Pt/TiO₂ (površinska provodljivost čestica kompozita), pored očekivanih poboljšanja njene elektrokatalitičke aktivnosti usled interaktivnog doprinosa nosača. Forsirana hidroliza i ultrazvučna sprej piroliza su metode koje omogućavaju kontrolisano vođenje

termalne sinteze pojedinačnih komponenti kompozitnih materijala i njihovu raspodelu kroz kompozit u strukturi jezgro/ljuska.

Metoda ultrazvučne sprej pirolize (USP) omogućava sintezu višekomponentnih materijala uređene strukture u kojoj bi aktivne čestice formirale sloj (ljusku) na česticama nosača koje čine jezgro [20]. Za razliku od strukture sa nasumično raspoređenim česticama komponenti kroz masu kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ koje nastaju standardnim postupcima sinteze (termička razgradnja hlorida metala, sol-gel postupak, itd.), struktura jezgro/ljuska poseduje strukturno-morfološka svojstva jezgra, a punu aktivnost materijala ljuske. Formiranjem strukture jezgro/ljuska može značajno da se poboljša dostupnost aktivne površine katalizatora i tako poveća elektrokatalitičko iskorišćenje unete mase aktivne komponente u odnosu na nasumičan raspored komponenti kompozitnog elektrokatalizatora. Finim raspršivanjem smeše prekursora uz pomoć ultrazvučne agitacije, i uvođenja formiranog aerosola od fino raspršenih kapljica (*spray*) u pirolitički reaktor pomoću gasovitog O_2 , dolazi do istovremenog otparavanja rastvarača i konverzije prekursora u okside.

Cilj disertacije je definisanje uslova za formiranje kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ i Pt/TiO_2 uređenih tako da elektrokatalizator (sloj RuO_2 , odnosno Pt) bude ravnomerno raspoređen na česticama TiO_2 kao interaktivnom nosaču. U cilju određivanja strukture koja ima najveću elektrokatalitičku aktivnost, ispitaće se karakteristike kompozita dobijenih sintezom u jednom koraku, sa vremenski pomerenim formiranjem centara nukleacije nosača i njihovim rastom, i nukleusa aktivne komponente nastale od prekursora adsorbovanog na čestici nosača, ili dvostepenom sintezom – prvo definisane strukture nosača, a zatim i aktivne komponente redukcijom prekursora na prethodno formiranoj matrici nosača. Cilj je dobijanje nosača i/ili jezgra TiO_2 , čestica elektrokatalizatora i odgovarajućih kompozita takvih strukturno-morfoloških karakteristika koje bi rezultovale zadovoljavajućom aktivnošću i stabilnošću uz minimalnu upotrebljenu količinu elektrokatalizatora. Doprinos doktorske disertacije se ogleda u primeni do sada poznatih metodologija sinteze sličnih materijala i razumevanju uzročno-posledičnih odnosa struktura/aktivnost/stabilnost.

Polazne hipoteze

Oksid rutenijuma u dimenziono stabilnim anodama ima ulogu aktivne materije, dok TiO_2 služi kao stabilizujuća komponenta. Sintezom metodom ultrazvučne sprej pirolize moguće je u kontrolisanim uslovima dobiti uređenu strukturu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ kompozita, koja bi mogla znatno da utiče na stabilnost prevlake titanske anode i produži njen radni vek. Pored ovoga, sinteza oksidnog kompozita uređene i definisane strukture koja prethodi dobijanju prevlake na Ti omogućuje nezavisno ispitivanje karakteristika mešanog oksida, lišenih uticaja procesa koji se neminovno odigravaju tokom formiranja prevlake (oksidacija Ti podloge, preraspodela sadržaja TiO_2 kroz prevlaku, difuzija komponenti u čvrstom stanju, itd.). Ovakva ispitivanja bi znatno doprinela boljem razumevanju izvorne aktivnosti oksida i definisanja procesa dobijanja aktivne prevlake najboljih mogućih karakteristika.

U slučaju kompozita Pt/TiO_2 , svojstvo TiO_2 da kao oksid hipo d-prelaznih metala poseduje nepopunjene d-orbitale ga čini pogodnim nosačem plemenitih metala. Kako platina pripada grupi hiper d-metala koji poseduju valentne elektrone u spoljnoj elektronskoj ljusci, kombinovanjem TiO_2 i Pt može doći do katalitičkog kombinovanja nepopunjenih d-orbitala TiO_2 i delimično popunjenih d-orbitala platine. Tako nastaju jake interakcije između TiO_2 kao nosača i Pt kao elektroaktivnog materijala. Ipak, za razliku od ugljenika kao uobičajenog nosača platine kao katalizatora u gorivnim ćelijama, TiO_2 kao poluprovodnik nema dobru elektronsku provodljivost, što ograničava njegovu upotrebu kao nosača u elektrokatalizi. Jedan od načina da se prevaziđe ovaj nedostatak TiO_2 kao nosača jeste uređen raspored faza kroz kompozit, odnosno formiranje strukture jezgro – ljuska pri čemu platina čini tanak sloj u vidu ljuske koji pokriva površinu TiO_2 .

2. Teorijski deo

2. 1. Savremeni elektrokatalitički materijali za reakcije od značaja u elektrokatalizi i izvorima energije

Elektrokatalizatori koji se koriste u reakcijama od značaja za elektrokatalizu i hemijske izvore energije mogu da se podele u tri grupe. Prva grupa obuhvata elektrokatalizatore na bazi platine i drugih plemenitih metala, odnosno aktivne metale nanete na ugljenik ili neki drugi nosač. U drugoj grupi se nalaze elektrokatalizatori na bazi platine koja je modifikovana ili legirana nekim drugim metalom, npr. sa Cr [21], Cu [22], Co [23], Fe [24], Au [25,26]. Neplatinski katalizatori, kao što su neplemeniti metali ili nemetali [27,28] i organometalni kompleksi [29], čine treću grupu elektrokatalizatora. Usled visoke cene i relativno niske stabilnosti katalizatora na bazi plemenitih metala, mnoga istraživanja su usmerena na razvoj neplatinskih katalizatora. Međutim, i pored nabrojanih nedostataka platinskih katalizatora, njihovoj širokoj upotrebi doprinosi najveća poznata aktivnost u elektrohemijским reakcijama u odnosu na neplatinske. Pored aktivnosti, osnovno svojstvo katalizatora je i stabilnost. Na stabilnost i aktivnost katalizatora utiče i nosač [24,30]. Da bi se postigla visoka efikasnost elektrokatalizatora, nosač treba da bude otporan na koroziju i da poseduje jake kohezivne sile ka česticama katalizatora. Takođe, potrebno je da poseduje i optimalno veliku površinu koja omogućava lako formiranje uniformne raspodele čestica katalizatora na njegovoj površini i minijaturizaciju odgovarajućih reaktora [31,32].

2. 2. Neplatinski elektrokatalizatori

Usled potrebe za smanjenjem utroškom platine u gorivnim ćelijama, mnoga istraživanja su usmerena na razvoj neplatinskih elektrokatalizatora koji bi bili aktivni pre svega za kiseoničnu reakciju. Razvijeni materijali uključuju neplemenite prelazne metale, metalne nitride i karbide, kao i nanougljenične materijale [33].

Oksidi plemenitih metala, pre svega rutenijuma i iridijuma, predstavljaju najaktivnije poznate materijale za reakcije izdvajanja kiseonika i hlora, od posebnog značaja za vodene elektrolizere (generatore vodonika), otpadnih voda i metal-depoziciju, odnosno elektrolizere u hlor-alkalnoj industriji.

2. 2. 1. Oksidi metala kao elektrokatalitički materijali

Oksidi metala imaju važnu ulogu u mnogim oblastima hemije, fizike i nauke o materijalima, dok se u tehnološkim primenama koriste kao katalizatori, kao komponente mikroelektronskih kola, senzora, piezoelektričnih uređaja i prevlaka za zaštitu površina od korozije pasivizacijom [34]. Metali imaju mogućnost formiranja velikog broja različitih oksidnih jedinjenja [35]. Veličina čestica utiče na osnovna svojstva svih materijala [34] jer od nje zavise strukturne karakteristike, odnosno simetrija kristalne rešetke i parametri ćelija u rešeci, kao i elektronska svojstva materijala. Mnogi oksidi imaju široke zabranjene zone i nisku reaktivnost [36]. Smanjenjem veličine čestica oksida metala može da se utiče na promenu energije zabranjenje zone, a samim tim i na reaktivnost [34]. Usled malih dimenzija i velikog broja površinski aktivnih mesta na ivicama, oksidne nanočestice mogu da poseduju zadovoljavajuća fizička i hemijska svojstva za elektrokatalizu.

2. 2. 2. 1. Oksidi plemenitih metala

Elektrokatalitički materijali zasnovani na provodnim oksidima plemenitih metala se koriste kao elektrode u mnogim oblastima primenjene elektrohemije, kao što su proizvodnja hlora u hlor-alkalnoj industriji [37,38] i procesi koji uključuju izdvajanje kiseonika [3,39]. U novije vreme, oksidi plemenitih metala su, usled svojih izuzetnih kapacitivnih i elektrokatalitičkih svojstava, predmet ispitivanja i u oblasti superkondenzatora [40,41] i gorivnih ćelija [42,43]. Ovi materijali se obično sastoje od smeše oksida plemenitog metala, kao što je IrO₂ ili RuO₂, i elektrohemijски inertnog, neprovodnog ili poluprovodnog oksida, najčešće TiO₂ [44], ali i ZrO₂ [45], Co₃O₄ [46], SnO₂ [47], Ta₂O₅ [48].

- Oksidi plemenitih metala u reakcijama izdvajanja Cl₂ i O₂

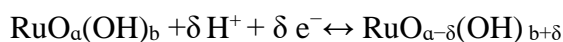
Najaktivniji anodni materijali za elektrolitičku proizvodnju hlora i izdvajanje kiseonika su bazirani na oksidima rutenijuma [37], naročito RuO₂ [38,49]. Zbog svoje niske stabilnosti pri većim prenapetostima, RuO₂ se obično kombinuje sa oksidima drugih metala, najčešće sa TiO₂ i/ili IrO₂ [44,50,51]. Na taj način se dobija dvojni oksid RuO₂/TiO₂, ili elektrohemijski stabilniji trojni oksid RuO₂-IrO₂/TiO₂, koji pokazuju dobru aktivnost u anodnim reakcijama izdvajanja gasova, što ih čini nezamenljivim u odgovarajućim industrijskim procesima [5]. Nanošenjem ovih oksida na podlogu od titana dobijaju se aktivirane titanske anode (ATA), komercijalno poznate kao dimenziono stabilne anode (DSA®). Aktivirane titanske anode su najčešće korišćene anode u industrijskoj proizvodnji hlora [37]. Dobijaju se termičkim razlaganjem tankog sloja prekursora oksida rastvorenih u vodi ili nevodnom rastvaraču koji je nanet na podlogu od titana ili nanošenjem sloja prevlake iz sola prethodno dobijenog sol-gel metodom. U zavisnosti od željene debljine i mase prevlake, proces nanošenja sloja prekursora i njegovo žarenje može da se ponavlja. Istraživanja upućuju na dobra svojstva uređenih prevlaka RuO₂/TiO₂ dobijenih sol-gel metodom [4,52,53]. Naziv dimenziono stabilnih anoda ukazuje na duži radni vek u poređenju sa prethodno korišćenim anodama od grafita jer se vidno ne troše tokom elektrolize te stoga ne menjaju svoje dimenzije tokom rada [54]. S obzirom na to da su vrednosti ravnotežnih potencijala za izdvajanje hlora i kiseonika bliske na sobnoj temperaturi i pri standardnim uslovima, prilikom korišćenja elektrokatalizatora na bazi RuO₂ za dobijanje hlora dolazi i do istovremene, neželjene, reakcije izdvajanja kiseonika, naročito pri visokim vrednostima radnih struja. Stoga je selektivnost elektrokatalizatora njegovo bitno svojstvo [3]. To se postiže upravo dodavanjem inertnih oksida prevlaci, jer je njihova uloga ne samo da povećaju njenu stabilnost, već i selektivnost [54].

- Oksidi plemenitih metala kao materijal za izgradnju superkondenzatora

Zahvaljujući specifičnim svojstvima provodnog oksida RuO₂, koji u kiseloj sredini pokazuje pseudokapacitivna svojstva [55], raste njegova primena u sintezi novih materijala za moguću upotrebu u obnovljivim izvorima energije, takozvanim superkondenzatorima [1,41,56,57]. U te svrhe se koriste nanostrukturni materijali u obliku smeše pseudokapacitivnog aktivnog oksida i ugljeničnog praha ili nekog drugog metalnog oksida. Morfologija i elektronsko stanje elektrohemijski aktivne komponente prevlake, a samim tim i elektrohemijska svojstva (elektrokatalitička aktivnost, selektivnost i stabilnost) elektroda, zavise od sastava polaznog rastvora iz koga se sintetizuju i parametara sinteze, kao i temperaturnog režima kome je podvrgnut sloj prilikom nanošenja prevlake. Praktična razmatranja mogućnosti kontrolisanja parametara kao što su veličina čestica i njihova raspodela veličine, kao i preciznost kompaktnog pakovanja čestica u sloj su jako važna jer utiču na svojstva porozne strukture oksidne prevlake.

2. 2. 1. 1. 1. Struktura i svojstva RuO₂

Rutenijum (Ru) je prelazni metal platinske grupe metala (PGM) koji se u prirodi uglavnom nalazi, zajedno sa drugim metalima PGM, u obliku legura sa iridijumom i osmijumom, a u manjoj meri se javlja i u rudama nikla. Najčešći oblik oksida rutenijuma je RuO₂·xH₂O, koji se javlja u tetragonalnoj rutilnoj strukturi. RuO₂ se intenzivno istražuje zbog mogućnosti korišćenja u svom kristalnom i amorfnom stanju [58]. Posедуje visoku električnu provodljivost ($3 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$), visoku teorijsku specifičnu kapacitivnost (preko 1400 F g⁻¹) [59], odličnu reverzibilnost, širok naponski opseg i stabilnost pri punjenju i pražnjenju. Visoka specifična kapacitivnost RuO₂ se pripisuje pseudokapacitivnosti koja potiče od redoks prelaza na površini RuO₂, koji uključuje duplo ubacivanje/izbacivanje protona i elektrona [66]:



Optimalna pseudokapacitivnost se postiže kada su prenos protona i elektrona u ravnoteži. Visoka specifična kapacitivnost RuO₂·xH₂O je posledica pseudokapacitivnog ponašanja (skladištenje naelektrisanja oksido-redukcionim faradejskim procesom koje potiče od redoks prelaza RuO₂). Najviša specifična kapacitivnost od 1170 F g⁻¹ za RuO₂ je postignuta kada je RuO₂ elektrotaložen na podlogu od ugljeničnih nanotuba [56]. Ovako visoka vrednost kapacitivnosti se pripisuje

hidratisanim površinskim slojevima koji omogućavaju brzi prenos elektrona i protona [60]. Takođe, dvodimenzioni nanolistići RuO₂ koji pogoduju transportu elektrona doprinose povećanoj kapacitivnosti [61]. Amorfna struktura može da se prevede u kristalnu termičkim tretmanom u vazduhu. Za razliku od dehidratisane kristalne faze RuO₂, koja je metalni provodnik, hidratisani RuO₂ poseduje mešanu protonsku/elektronsku provodljivost koja pogoduje izradi superkondenzatora. U ovim sistemima su pseudokapacitivna svojstva RuO₂·xH₂O izražena kroz optimalni balans prenosa elektrona i protona, koji uključuje mešoviti elektronsko-protonski prelaz kroz međufazu elektrolit/elektroda. Stoga je efikasna kontrola provodnih puteva protona i elektrona postupkom sinteze oksida ključna za optimizaciju pseudokapacitivnih svojstava RuO₂·xH₂O [62].

2. 2. 1. 1. 2. Metode dobijanja RuO₂

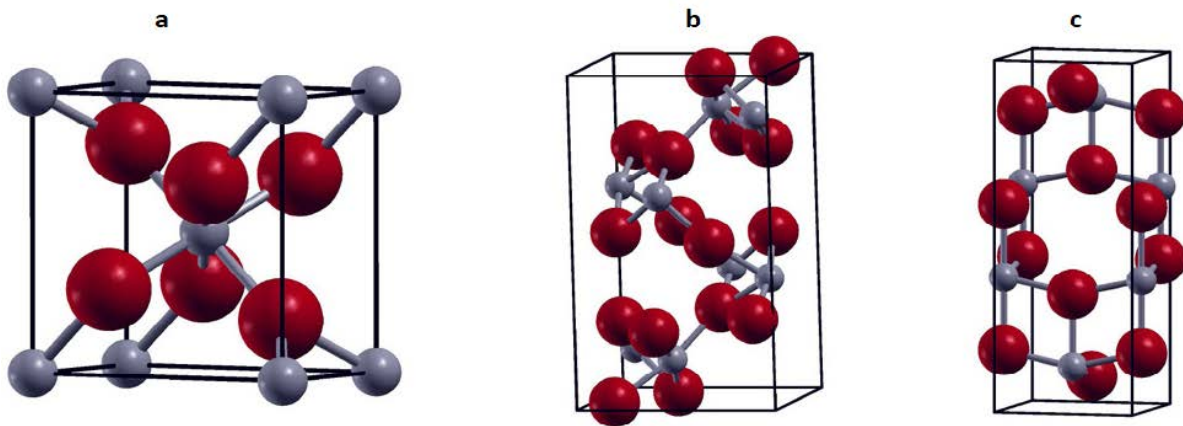
Nanočestice RuO₂ mogu da se dobiju raznim tehnikama, kao što su elektrohemijско taloženje [63,64], poliol [65] i sol-gel postupak [38,66]. Elektrohemijско taloženje metodom ciklične voltometrije je brza, jednostepena i isplativa široko korišćena tehnika, tokom koje mogu da se kontrolišu i podešavaju površinska morfologija i homogenost elektrode [63,64]. Superkondenzatori mogu da se dobiju i nanošenjem ravnomerno raspoređenih čestica RuO₂, sintetizovanih poliol postupkom, na ugljeničnom materijalu [65] i u tom slučaju je zabeležena specifična kapacitivnost od 953 F g⁻¹. Takođe, jedna od najčešće korišćenih metoda za dobijanje RuO₂ je hemijska sol-gel metoda koja podrazumeva forsiranu hidrolizu prekursora u obliku rastvora hloridnih soli rutenijuma, u prisustvu surfaktanata (ili alkalija) ili bez njih [38,66].

Pošto se sol-gel metodom uglavnom dobija amorfni oksid rutenijuma, u obliku RuO₂·xH₂O, sa lošom elektronskom provodljivošću, on nije pogodan za elektrohemijšku upotrebu. Dobijeni proizvod se naknadno termički tretira u cilju dobijanja željene nanostrukture [66]. Naime, zagrevanjem u vazduhu, nepovratnim gubitkom vode dolazi do stvaranja anhidrovanih domena u strukturi RuO₂, što vodi ka smanjenju protonskih provodnih puteva, ali i povećanju broja elektronskih provodnih puteva [66]. Stoga je kontrola elektronskih i protonskih provodnih puteva od ključnog značaja za pseudokapacitivnost RuO₂. Veličine čestica koje se dobijaju ovim putem se kreću u nanoopsegu, sa pretežno ravnomernom uređenom strukturom nanopora većih ili manjih veličina. Jedna od struktura koja omogućava veoma brz transfer elektrona i protona, a takođe poseduje i visoku specifičnu aktivnu površinu, jeste struktura nanocevi [67]. Ipak, nedostatak materijala sa ovom strukturom se ogleda u potrebi za dodavanjem veće količine veziva tokom pripreme elektrodnog materijala, što negativno utiče na električnu provodljivost, a može da dovede i do umanjavanja sposobnosti skladištenja naelektrisanja [68]. Neka istraživanja su usmerena ka nalaženju alternative vezivima, koji bi doveli do povećanja sposobnosti skladištenja superkondenzatora na bazi šupljih hidratisanih nanočestica RuO₂ [69]. Tako se katodnim elektrotaloženjem tankih filmova RuO₂ na podlogu od Ti dobija materijal specifičnog kapaciteta od 788 F g⁻¹ pri niskom sadržaju RuO₂ (~1,4 mg cm⁻²) [64], dok je specifična kapacitivnost filma RuO₂ dobijenog anodnim elektrohemijškim taloženjem na nerđajući čelik 1190 F g⁻¹ pri udelu RuO₂ od 0,376 mg cm⁻² [63]. Šuplje čestice RuO₂ u obliku nanotuba nanete na podlogu od Ti, bez upotrebe veziva, pokazale visoku specifičnu kapacitivnost od 745 F g⁻¹ pri struji punjenja/praznjenja od 32 A g⁻¹ [57].

2. 2. 1. 1. 3. Struktura i svojstva TiO₂

Titan je metal IVB grupe Periodnog sistema i pripada grupi prelaznih metala. U prirodi se ne nalazi u čistom obliku, već je vezan u mineralima kao što su rutil, ilmenit (FeTiO₃), titanit (CaTiSiO₅), perovskit (CaTiO₃), anatas i brukit. Rutil je jedan od najvažniji mineralnih izvora titana s obzirom na to da sadrži oko 95 % TiO₂.

TiO₂ se u prirodi nalazi u tri osnovne polimorfne strukture - rutilna i anatas (tetragonalne) i brukitna (romboedarska). Struktura njihovih ćelija je prikazana na Sl. 1 [70]. Poznat je i četvrti, najmanje zastupljen oblik, TiO₂(B), ali njegova struktura nije mnogo izučavana. Od svih navedenih struktura, uglavnom su rutilna i anatas su od značaja za primenu TiO₂. Brukitna struktura je, u smeši sa anatasom, pogodna za upotrebu u solarnim ćelijama [71,72]. Sa druge strane, anatas struktura nalazi široku primenu, koristi se u elektrodama u litijumskim baterijama [73] i u fotokatalizi [75,74].



Sl. 1 Kristalne strukture TiO₂: a) anatas, b) rutil i c) brukit (Ti - beo; O - crven).

Za razliku od rutilne faze koja je termički stabilna, brukitna i anatas na povišenim temperaturama podležu faznoj transformaciji i prelaze u rutilnu fazu [72,73]. Uglavnom se prelaz iz anatas u rutilnu fazu dešava na 600-700 °C [16,74]. Fazna transformacija može da utiče na rast kristala, što znatno smanjuje specifičnu površinu, a samim tim i katalitičku aktivnost. Samim tim, prelaz amorfne faze u kristalnu, odnosno u rutilnu, anatas ili brukitnu fazu, na povišenim temperaturama, uglavnom dovodi do ukрупnjavanja čestica i stvaranja kompaktnije strukture materijala [75]. Kako je za neke primene TiO₂ potrebno da anatas faza bude stabilna i na 700 °C, njena stabilizacija je moguća kontrolisanim termičkim tretmanom [76].

Iako je rutilna struktura najstabilnija, solvatomermalne metode favorizuju stvaranje anatas faze usled dva glavna efekta: hemije prekursora i površinske energije. Naime, kod nanostrukturiranih materijala površinska energija je velika, a nađeno je da je površinska energija anatasa niža od ove za brukit i rutil. Takođe je utvrđeno da je 30 nm granična vrednost veličine čestice pri kojoj dolazi do njene transformacije iz anatas u brukitnu fazu. Veće čestice anatas je teže sintetizovati jer transformaciji u rutilnu fazu doprinose i duže vreme pripreme, kao i povišene temperature prilikom sinteze.

Osim struktura prisutnih u prirodi, TiO₂ može da postoji i u drugim različitim fazama u zavisnosti od pritiska kom se izloži. Na nešto nižim pritiscima, dolazi do prelaska anatas (4-8 GPa) i rutilne faze (oko 10 GPa) u kolumbitnu fazu, koja je ortorombične strukture. Kolumbitna struktura TiO₂ sa daljim povećanjem pritiska (12-17 GPa) prelazi u badelitnu. U pitanju je međufaza između rutilne ili fluoritne strukture, a koja se javlja i kod drugih minerala, npr. kod ZrO₂. Daljim povećanjem pritiska (>60 GPa) se javljaju kotunitna (ortorombična) i fluoritna (kubična) struktura. Kotunitna faza TiO₂ je najtvrdi poznati oksid metala. Oksidi RuO₂, SnO₂ i ZrO₂ imaju rutilnu strukturu kao najstabilniju. Postepenim povećanjem pritiska dolazi do njihove transformacije u kubičnu strukturu. Isprva se pretpostavljalo da je u pitanju fluoritna struktura, ali je analizom XRD utvrđeno da je u pitanju izmenjena fluoritna struktura koja odgovara piritnom FeS₂. Usled nedostatka detaljnije analize TiO₂ na izuzetno visokim pritiscima, pretpostavlja se da bi i ovaj oksid mogao da poseduje piritnu strukturu.

TiO₂ je n-tip poluprovodnika široke zabranjene zone: 3,25 eV (anatas), odnosno 3,05 eV (rutil). Posедуje veliku fizičku i hemijsku stabilnost, inertan je i lako dostupan, što ga i čini pogodnim za upotrebu u širokom opsegu - kao fotokatalizator, u solarnim ćelijama, senzorima, itd.

Kako na fizičko-hemijska svojstva TiO₂ utiču njegova kristalna struktura, veličina i morfologija čestica, pomenuta svojstva zavise od načine pripreme TiO₂. U nastavku će biti opisane osnovne metode za dobijanje TiO₂.

2. 2. 1. 1. 4. Metode dobijanja TiO₂

Savremeni postupci sinteze nanopraha TiO₂, bez obzira na to da li je u pitanju čist ili dopovani TiO₂, uglavnom podrazumevaju solvatomermalni postupak, odnosno metode zasnovane na

kontrolisanom formiranju disperzija aerogel i sol-gel [74-79], i mikroemulzionim procesima [80,81], često uz primenu ultrazvuka [20,82] ili mikrotalasa [71,83,84]. Sol-gel metoda omogućava mnoge modifikacije postupka.

Nehidrolitički sol-gel postupak, gde se umesto vode kao medijum koristi alkohol (etanol i benzil alkohol), omogućava sintezu TiO_2 anatas strukture bez naknadnog termičkog tretmana [85]. Na taj način se dobijaju čestice koje već u samom solu poseduju kristalnu strukturu, čija prednost se ogleda u tome što je moguće izbeći ukрупnjavanje i aglomeraciju čestica kao što je to slučaj u procesima gde dobijene čestice zahtevaju termički tretman u cilju njihove transformacije u kristalnu fazu [76]. Upotreba sol-gel postupka za sintezu samog nosača posebno omogućava kontrolu morfolgije dobijene podloge, pre svega specifične površine, poroznosti i veličine čestica.

Prednost kontrolisanih hidrolitičkih metoda je što u kratkom vremenu preko lako kontrolisanih parametara omogućavaju sintezu čvrste faze TiO_2 nanometarske veličine čestica visoke čistoće na umereno povišenim temperaturama.

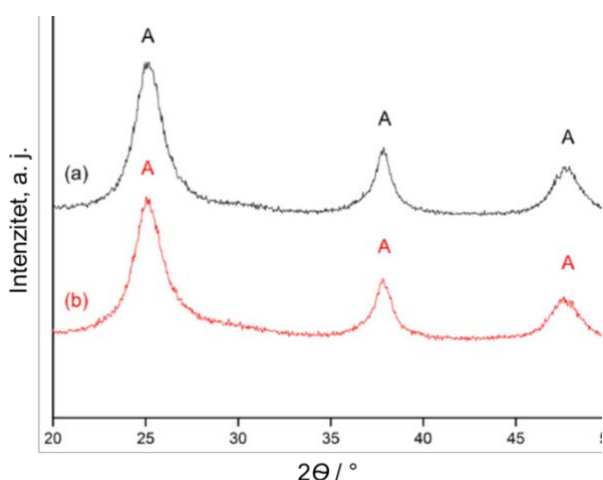
Pomenutim metodama mogu da se dobiju amorfni ili niskokristalinični proizvodi, što uslovljava potrebu za naknadnim termičkim tretmanom ukoliko je potrebna definisana kristalna struktura. Ovakav termički tretman može da dovode do izražene aglomeracije ili čak sinterovanja čestica [75]. Procesi u kojima se primenjuje plazma obezbeđuju dobru kristaliničnost proizvoda [86].

- Sol gel metoda

Sol-gel metoda se koristi za dobijanje koloidnih disperzija hidratiranih oksida polazeći od rastvora u kome su prisutni jona metala. Ako se u rastvor metalnih jona dodaje OH^- , ili se oni spontano *in-situ* formiraju, dolazi do hidrolize metalnih jona. Prilikom ovog procesa može doći i do formiranja kompleksa različite strukture, odnosno neorganskih polimernih struktura, ako su u rastvoru prisutne i druge vrste anjona.

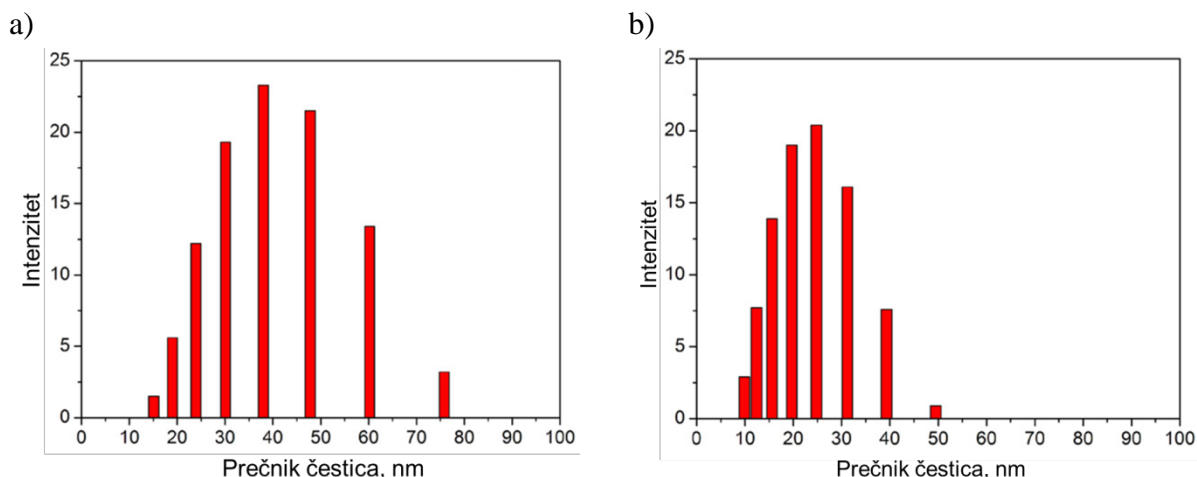
Nakon dostizanja kritičnog stepena presićenja trenutno se formiraju nukleusi nove čvrste oksidne faze [87]. Monodisperzni oksidni solovi, kod kojih veličina čestica zavisi od broja nukleusa i koncentracije metalnih i hidroksidnih jona, mogu da se dobiju ako se izbegne ponovno dostizanje presićenja koje bi dovelo do ponavljanja nukleacije. Može se zaključiti da obrazovanje nove stabilne faze u rastvoru obuhvata dva stupnja: obrazovanje centara kristalizacije (nukleusa) i rast formiranih centara kristalizacije. Brzine ovih procesa zavise od prirode sistema i stepena njegovog presićenja.

Literaturni podaci [77,78], koji analiziraju svojstva čestica sintetizovanih sol-gel metodom, pokazuju da veličina, kristaliničnost i morfologija čestica sola zavise od vremena sinteze (starenja). Sintetizovanjem čestica TiO_2 intenzivnim mešanjem prekursora na 60°C sol-gel metodom se dobijaju nanočestice anatas strukture, čija kristaliničnost ne zavisi od starenja (Sl. 2) [77].



Sl. 2 XRD spektri solova TiO_2 dobijenih sol-gel metodom u zavisnosti od vremena pripreme: a) 16 h i b) 2 h [77].

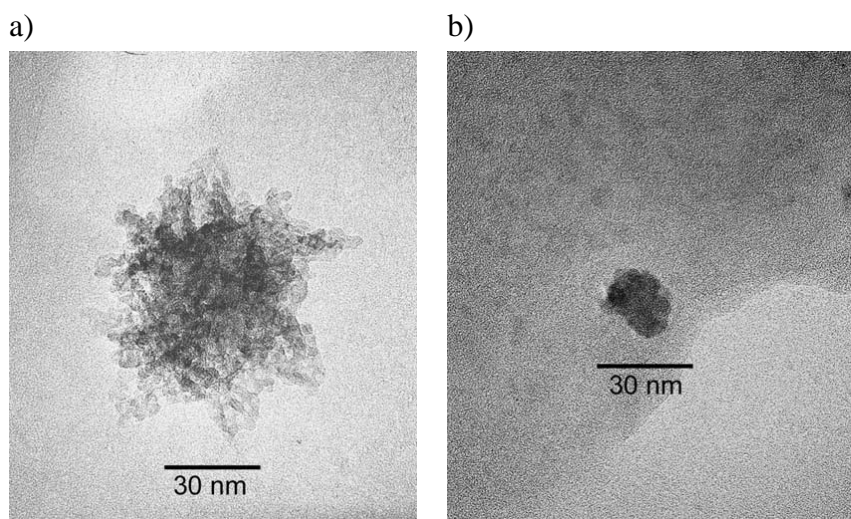
Sa druge strane, starenje sola utiče na veličinu čestica (Sl. 3). Produžavanjem vremena sa 2 na 16 h dolazi do ukрупnjavanja čestica i njihove neravnomernije raspodele po veličini.



Sl. 3 Zavisnost veličine čestica TiO₂ u solu dobijenom sol gel metodom od vremena pripreme: a) 16h i b) 2 h [77].

Veličina čestica kod sola pripremanog 2 h se kreće u opsegu od 10-50 nm, dok je u slučaju sola pripremanog 16 h ova raspodela od 15-75 nm. Veće čestice TiO₂ dobijene dužim starenjem mogu da budu posledica i ukрупnjavanja, odnosno sjedinjavanja pojedinačnih čestica TiO₂ u aglomerate. Širenje opsega veličine čestica sa produžavanjem vremena pripreme sola pokazuje da je porast veličine čestica starenjem posledica izražene agregacije čestica, a ne rasta samih čestica TiO₂ [77].

Osim uticaja starenja na raspodelu veličine čestica i njihovu kristaliničnost, ispitivan je uticaj i na morfologiju dobijenih čestica. Sol-gel metodom, odnosno forsiranom hidrolizom prekursora na temperaturi ključanja pri različitom starenju, dobijen je sol TiO₂. Na Sl. 4 prikazane su TEM slike solova čije je vreme pripreme bilo 15, odnosno 23 h [78].



Sl. 4 TEM slike solova TiO₂ starenih 15 h (a) i 23 h (b) [78].

Aglomerati TiO₂ dobijeni starenjem sola tokom 15 h (Sl. 4a) se sastoje od malih kristalnih čestica čiji prečnik ne prelazi 5 nm. Na Sl. 4b, koja prikazuje česticu prisutnu u solu koji je stario 23 h, vidi se sferična čestica prečnika od oko 25 nm.

- Sol-gel metoda uz primenu ultrazvučnih talasa

Primena ultrazvučnih talasa u pripremi nanočestica sol-gel metodom, pogotovo oksida titana, je u ekspanziji prethodnih godina [20,82]. Sol-gel metodom uz primenu ultrazvučnih talasa mogu da se kontrolišu svojstva dobijenih čestica TiO₂, kao što su veličina čestica, specifična površina, odnos veličine pora i njihove zapremine, odnos veličine pora i prečnika pora, kao i odnos kristalnih faza rutil, anatas i brukit [79,82]. Osim svojstava samog ultrazvuka, odnosno vremena primene, snage i vrste izvora ultrazvuka, na prethodno navedene karakteristike sintetizovanih čestica utiču i mešanje

tokom sinteze, početna temperatura i veličina reaktora. Tokom ove metode se primenom ultrazvučnih talasa preko ciklusa kompresija/ekspanzija medijuma proizvode mehurovi u tečnom rastvaraču [66]. Posle nekoliko ciklusa, mehurovi naglo adijabatski nestaju na lokalno ekstremno visokim temperaturama i pritiscima. Zbog ovih karakterističnih uslova unutar mikroreaktora u obliku mehurova nastaju promene u morfologiji formiranih TiO_2 čestica. Poređenjem strukture čestica TiO_2 dobijenih sol-gel metodom i sol-gel metodom uz primenu ultrazvuka utvrđeno je da su čestice manjih dimenzija, samim tim i veće specifične površine, zatim većeg odnosa veličina pore/zapremina, dobijene kada se tokom sol-gel sinteze primeni i ultrazvuk [82].

- Sol-gel metoda uz primenu mikrotalasa

Mikrotalasnno zračenje je u hemijskim sintezama prvi put primenjeno 1986. godine za sintezu organskih jedinjenja [88]. Zagrevanje mikrotalasa u hemijskim sintezama se posmatra kao ujednačeno zagrevanje po zapremini reakcione smeše. Usled toga dolazi do brzog zagrevanja i smanjenja reakcionog vremena za nekoliko redova veličina, što vodi ka većoj proizvodnoj efikasnosti, karakterističnim svojstvima i većoj uniformnosti proizvoda u poređenju sa konvencionalnim metodama koje koriste zagrevanje. Mikrotalasnno metodom sintetizuju se razni oblici TiO_2 : mezoporozne anatas nanotube TiO_2 prečnika 20-30 nm i dužine 150-250 nm, izgrađene od primarnih sferičnih čestica prečnika od oko 8 nm [83], uređeni anatas nanokristalinični sferični agregati TiO_2 veličine od 500 nm sastavljeni od čestica veličine 10 nm, pogodni za korišćenje u solarnim ćelijama [71], kao i porozni tanki filmovi TiO_2 visoke kristaliničnosti sa anatas strukturom koji primenu nalaze u fotokatalizi [84].

- Mikroemulziona metoda

Mikroemulzioni postupak je veoma raznolika i reproduktivna metoda kojom se mogu dobiti homogene i monodisperzne nanočestice raznih metala (Pt, Pd, Rh, Ir) i oksida metala, kao što su SnO_2 , PbO_2 , TiO_2 i Fe_3O_4 [80]. Ova tehnika omogućava različite pristupe sintezi materijala i kontrolu veličine dobijenih čestica, njihovu geometriju, morfologiju, homogenost i specifičnu površinu. Može da se koristi za sintezu fotokatalitički aktivnih nanočestica TiO_2 [81]. Tokom mikroemulziona sinteze reakcija se odigrava u hidratisanom jezgru reversnih micela koje su dispergovane u organskom rastvaraču i stabilizovane surfaktantom. Dimenzije ovako hidratisanih jezgara su na nanonivou, pa mogu da se posmatraju kao nanoreaktori. Veličina jezgra reversnih micela može biti kontrolisana menjanjem molskog odnosa vode i surfaktanta. Dobijene proizvode odlikuje visoka homogenost. Jedna od prednosti ove metode je ta što morfologija proizvoda može biti lako kontrolisana surfaktantima, koji formiraju agregate različitih struktura koji služe kao "kalup" [80].

2. 2. 2. Aktivirane titanske anode (ATA)

Aktivirane titanske anode (ATA) se koriste u proizvodnji gasovitog hlora u hlor-alkalnoj industriji, kao i u procesima sa reakcijom izdvajanja kiseonika. Najčešće korišćeni materijali u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika, usled visoke elektrokatalitičke aktivnosti, su RuO_2 i IrO_2 [38,49,51]. Aktivirane titanske anode se sastoje od mešoviti oksidnih prevlaka na podlozi od Ti. Komercijalno su poznate kao dimenzionalno stabilne anode (DSA®, De Nora, Italija) i predstavljaju jedno od najznačajnijih otkrića u oblasti primenjene elektrohemije u 20. veku [2]. Od otkrića i patentiranja dimenziono stabilnih anoda 1970. godine, njihova upotreba je dovela do velikih ušteda u energiji zbog niskih prenapetosti i visoke stabilnosti za reakciju izdvajanja hlora pri gustinama struja koje se koriste u industriji u odnosu na do tada korišćene grafitne elektrode. Prevlake komercijalnih DSA® se sastoje od smeše oksida $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$. RuO_2 u smeši $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ doprinosi boljoj provodnosti prevlake s obzirom na to da poseduje visoku elektronsku provodljivost [60]. Prevlake aktiviranih titanskih anoda na bazi RuO_2 , kao što su čist RuO_2 i mešani oksid $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, su veoma stabilne u reakciji izdvajanja hlora. Međutim, nestabilne su za anodnu reakciju dobijanja kiseonika i podležu izrazitoj koroziji u kiseloj sredini. Dodavanjem IrO_2 oksidnoj prevlaci $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ može da se utiče na poboljšanje njene stabilnosti [50].

2. 2. 2. 1. Uslovi pripreme prevlake i uticaj na elektrohemijska svojstva ATA

Na svojstva dobijenih prevlaka, a samim tim i elektrohemijsko ponašanje, utiču uslovi njene pripreme, kao što su temperatura žarenja, vrsta prekursora, rastvarač prekursora i način nanošenja na podlogu [54]. Pokazano je da anode čije su prevlake dobijene sol-gel metodom imaju dosta duži životni vek od anoda dobijenih termičkim razlaganjem jer uslovi pripreme anoda utiču i na mehanizam deaktivacije anoda [53,89]. Za razliku od anoda sa prevlakom od smeše oksida $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ dobijenih sol-gel metodom, gde se mehanizam deaktivacije anoda ogleda u smanjenju elektrohemijski aktivne površine, kod anoda dobijenih termičkim razlaganjem prekursora hlorida dolazi do stvaranja izolatorskog sloja bogatog sa TiO_2 usled kontinualnog rastvaranja vrsta Ru, a samim tim i porasta otpornosti prevlake. I svojstva samih solova TiO_2 i RuO_2 kod pripreme anoda sol-gel postupkom mogu da imaju značajan uticaj na svojstva anoda, imajući u vidu da vreme starenja solova pre pripreme anode utiče na aktivnost prevlake u reakciji izdvajanja hlora [4] s obzirom na to da se dobijaju drugačije raspodele veličine čestica. Naime, sa starenjem sola RuO_2 opadaju elektrohemijski aktivna površina, aktivnost i stabilnost anoda, dok sa starenjem sola TiO_2 dolazi do poboljšanja ovih karakteristika. Odnosno, u reakciji izdvajanja hlora prevlaka postaje stabilnija sa smanjenjem veličine čestica RuO_2 i povećanjem veličine čestica TiO_2 . Takođe, na aktivnost anoda dobijenih sol-gel postupkom može da utiče i pH vrednost i koncentracija rastvora prekursora [52]. Dvojni oksid $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ dobijen iz kiselog prekursora je posedovao uniformniju, tanju prevlaku, dok je prevlaka iz nešto baznijeg prekursora bila deblja uz prisustvo pukotina. Ispitivanja stabilnosti ovako dobijenih prevlaka u reakciji dobijanja hlora su pokazala da je „bazna“ prevlaka stabilnija. Imajući u vidu da su ATA dobijene nanošenjem prevlake od RuO_2 sintetizovanog sol-gel metodom pokazala bolja elektrokatalitička svojstva u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora od prevlaka dobijenih klasičnim termičkim razlaganjem hlorida metala, sol-gel metoda je upotrebljena i za pripremu prevlaka od čistog RuO_2 [38]. Poboljšana aktivnost i stabilnost prevlaka dobijenih od solova pripremljenih sol-gel metodom mogu da se pripisuju homogenoj raspodeli finih oksidnih čestica, što doprinosi većoj realnoj površini tako dobijene prevlake [78].

2. 2. 2. 2. Uloga poroznosti i pukotina u prevlakama ATA

Ispitivanjem uloge pukotina u prevlaci u izdvajanju hlora na oksidnim elektrodama [38,90] nađeno je da se pri visokim strujama reakcija izdvajanja hlora uz formiranje gasne faze odvija ne samo na spoljnoj površini prevlake, već i u porama unutar prevlaka. Čak se pretpostavlja da je postojanje pora neophodno u cilju dovoljno brzog uklanjanja gasovitog hlora sa elektrode pri visokim gustinama struja, usled stvaranja kanala gasa unutar pora. Pored olakšanog uklanjanja dobijenog gasa sa površine elektrode, još dva efekta poroznih materijala doprinose njihovoj povećanoj aktivnosti – porast elektrohemijski aktivne površine usled prisustva pora i olakšani pristup elektrolita poroznoj površini. Sa druge strane, kompaktna prevlaka bez pukotina može da doprinese većoj stabilnosti i dužem životnom veku anode zbog smanjenog prodiranja elektrolita u prevlaku. Naime, iako postojanje pukotina omogućava bolji pristup elektrolita unutrašnjosti elektrode, povećavajući broj aktivnih mesta za odigravanje elektrohemijskih reakcija, prodiranje elektrolita kroz pukotine može da dovede do deaktivacije same elektrode usled agresivne prirode elektrolita u dodiru sa metalnom podlogom [38].

Prevlake $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ i $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-IrO}_2$ dobijene elektrotaloženjem [49] i nanete na podlogu od Ti snižavaju prenapetost za izdvajanje hlora i omogućavaju manji utrošak plemenitih metala, što doprinosi znatnoj uštedi u hlor-alkalnoj industriji. Elektrotaloženjem su dobijene prevlake u kojima su prisutne velike pukotine i uređene trodimenzionalne sferne strukture na površini prevlake. Ovakva morfologija doprinosi porastu specifične spoljašnje površine elektrokatalizatora koja ima glavnu ulogu tokom intenzivnog izdvajanja gasovitog hlora.

Veličina pora u prevlaci i njihova međusobna povezanost mogu da se kontrolišu upotrebom kalupa tokom sinteze. U te svrhe se tokom sinteze mezoporoznih metalnih oksida najčešće koriste amfifilne micelle blok-kopolimera [91,92].

2. 2. 2. 3. Uticaj sastava prevlake na svojstva ATA

Na aktivnosti i stabilnost aktiviranih titanskih anoda u reakciji izdvajanja hlora elektrolizom alkalnog rastvora hlorida značajan uticaj ima udeo RuO_2 u mešovitom oksidu $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ nanetom na titansku anodu [93]. Uzorci $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ sa udelima RuO_2 od 0 do 100 mol. % su dobijeni termičkim razlaganjem smeše rastvora hlorida Ru i Ti na podlozi od Ti. Ispitivanja su pokazala da optimalnu aktivnost poseduju prevlake sa udelom RuO_2 od 40 mol. %. Aktivnost za dobijanje hlora se ne menja značajno sa povećanjem udela RuO_2 , ali veći udeo RuO_2 dovodi do veće katalitičke aktivnosti za reakciju izdvajanja kiseonika. Pojačano izdvajanje kiseonika smanjuje selektivnost ovih anoda, a takođe vodi i ka njihovoj manjoj stabilnosti s obzirom na to da izdvojeni kiseonik pospešuje rastvaranje RuO_2 . Rendgenska analiza prevlaka sa različitim udelima RuO_2 je pokazala da je u svim uzorcima dobijenim na temperaturama ispod $600\text{ }^\circ\text{C}$ prisutna faza metastabilnog čvrstog rastvora $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$, sa veličinom kristala od oko 10 nm. Kod uzoraka sa sadržajem RuO_2 nižim od 10 mol. % je uz rutilnu fazu prisutna i anatas faza TiO_2 . Sa porastom udela RuO_2 , od 5 do 40 mol. %, javlja se i rast kristalnih zrna. Daljim povećavanjem udela RuO_2 od 40 do 100 mol. % ne dolazi do značajne promene veličine zrna.

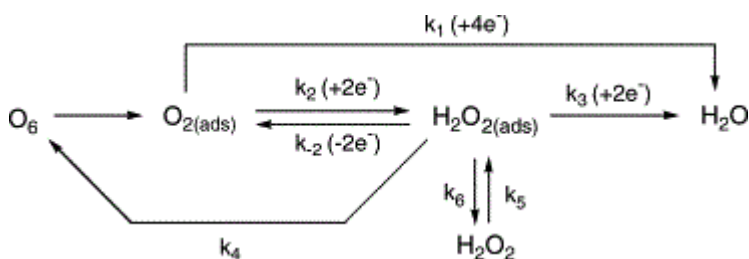
2. 3. Pt kao elektrokatalizator

Katalizatori na bazi platine su najaktivniji elektrodni materijali za gorivne ćelije. Pokazuju odlična elektrokatalitička svojstva u vodoničnoj reakciji i dobra za oksidaciju malih organskih molekula kao što su metanol, etanol i mravlja kiselina, koji se koriste kao goriva u gorivnim ćelijama. Takođe pokazuju dobru katalitičku aktivnost u reakciji redukcije kiseonika [94]. S obzirom na to da su kompoziti Pt/TiO_2 sintetizovani u okviru ove disertacije ispitivani u reakciji redukcije kiseonika, ova reakcija će biti detaljnije opisana u narednom poglavlju.

2. 3. 1. Pt u reakciji redukcije kiseonika

Sporost reakcije redukcije kiseonika (RRK) predstavlja jedan od najvećih izazova u razvoju gorivnih ćelija. Čak i uz upotrebu platine kao elektrokatalizatora, koja je pogodna usled svoje visoke stabilnosti i aktivnosti [95], katodna reakcija redukcije kiseonika je sporija za nekoliko redova veličine od reakcije oksidacije vodonika na anodi, kada se on koristi kao gorivo. Sporost ove reakcije je razlog visokog utroška platine, čiji udeo u katodi se iz tog razloga obično kreće oko 80–90 mas. %. Jedan od glavnih ciljeva savremenih istraživanja na polju gorivnih ćelija je smanjenje udela platine bez velikog gubitka aktivnosti katode [96]. Takođe, paralelno se radi i na razvoju novih generacija neplatinskih elektrokatalizatora aktivnih u reakciji redukcije kiseonika [33]. Međutim, kako ovi neplatinski katalizatori ne poseduju zadovoljavajuću stabilnost i aktivnost u RRK, i dalje su mnoga istraživanja usmerena na sintezu platinskih nanočestica kontrolisane strukture i elektronskog stanja površine.

Uopšteno govoreći, reakcija redukcije kiseonika na platini kao katalizatoru se sastoji od nekoliko pojedinačnih reakcija, šematski prikazanih na Sl. 5 [97].



Sl. 5 Šematski prikaz reakcije redukcije kiseonika na plemenitim metalima [97].

Predlažu se dva reakciona puta, koji pojedinačno uključuju nekoliko elementarnih stupnjeva. U prvom putu se O_2 redukuje do H_2O bez formiranja H_2O_2 , dok se u drugom putu formira H_2O_2 kao intermedijar koji može da se delimično redukuje do H_2O , ali i ne mora, što zavisi od elektrodnog

materijala. Dobar katalizator bi trebalo da omogućava odigravanje prvog puta. Drugi put je nepoželjan jer nekompletna redukcija kiseonika do vodonik-peroksida ne samo da vodi ka nižoj energetskej efikasnosti, već tokom nje dolazi do stvaranja se intermedijara, tj. H_2O_2 , koji može da ima koroziono dejstvo na elektrodu.

2. 3. 2. Nanostrukturirana Pt na interaktivnom nosaču

Trenutno najzastupljeniji elektrokatalizator i za katodnu i za anodnu reakciju u gorivnim ćelijama su čestice platinske grupe metala nanete na ugljenični prah. Pored osnovne prednosti u smislu velike elektrokatalitičke aktivnosti, nedostaci pomenutog elektrokatalizatora su povezani sa skromnom stabilnošću ugljeničnog nosača, odnosno njegovom podložnošću oksidaciji pri radnom režimu gorivne ćelije. Pored toga, i sam katalizator na ovakvom nosaču sklon je aglomeraciji, što dovodi do smanjenja aktivne površine elektrokatalitičkog materijala [98]. Mnoga istraživanja su usmerena ka traženju materijala koji bi služili kao alternativa ugljeniku. Jedan od njih, koji je najviše istraživan usled očekivanog interaktivnog dejstva, jeste TiO_2 .

Platinski elektrokatalizatori obuhvataju tri osnovne grupe katalizatora: čista platina, legure platine i metalni materijali sa strukturom jezgro/ljuska. Svaki od ovih elektrokatalizatora ima prednosti i nedostatke. Prednost katalizatora od čiste platine se ogleda u mogućnosti jednostavne kontrole kristalne strukture i u relativnoj hemijskoj inertnosti, dok legiranjem platine oksidima 3-d prelaznih metala može da se utiče na elektronsku strukturu površine katalizatora (multifunkcionalna elektrokataliza) [99]. Sa druge strane, katalizatori sa strukturom jezgro/ljuska pokazuju najbolja svojstva u reakciji RRK, jer poseduju optimalan odnos između aktivnosti i stabilnosti [103].

Struktura jezgro/ljuska omogućava bolju kontrolu strukture/geometrije i elektronskog stanja platine, a samim tim poseduje drugačiju aktivnost i stabilnost. Ova struktura podrazumeva tanak sloj aktivnog materijala, kao što je platina, nanetog u vidu ljuske oko jezgra izgrađenog od jeftinijeg materijala. Na ovaj način je omogućena bolja iskorišćenost aktivne komponente jer je ravnomerno raspoređena po površini jezgra [100]. Ako se platina nalazi u obliku monosloja na jezgru, njen udeo može značajno da se smanji [101]. Pošto potpovršinski sastav katalizatora mnogo više utiče na njegovu aktivnost u RRK nego materijal u unutrašnjosti čestice, podešavanjem debljine ljuske Pt i strukture međupovršine jezgro/ljuska može da se dobije katalizator odgovarajućih geometrijskih i elektronskih svojstava koja poboljšavaju njegovu aktivnost u RRK [102]. Sa druge strane, nedostaci strukture jezgro/ljuska, koji utiču na stabilnost i aktivnost ovih katalizatora [103], uključuju grupisanje čestica platine na površini katalizatora, promenu sastava katalizatora kod legura Pt i nedovoljnu pokrivenost površine česticama Pt.

2. 4. TiO_2 u katalizi

2. 4. 1. Elektrokatalizatori na nosaču TiO_2

2. 4. 1. 1. Metalni katalizatori na nosaču TiO_2

TiO_2 u heterogenoj katalizi doprinosi većoj brzini mnogih reakcija, uključujući dehidrogenizaciju [104] i hidrodesulfurizaciju [105]. I pored široke upotrebe, TiO_2 kao heterogeni katalizator poseduje određene nedostatke koji ograničavaju njegovu upotrebu kao nosača elektrokatalizatora. Osnovni nedostaci su mala provodnost i specifična površina i skromne adsorpcione karakteristike. Takođe, cena i složenost razdvajanja katalizatora od reakcionog medijuma i nepraktičnost za korišćenje u kontinualnim procesima ograničavaju upotrebu TiO_2 u industrijama velikih razmera [16].

Elektrokatalizatori sa TiO_2 kao nosačem imaju visoku otpornost na koroziju u različitim elektrolitima, odnosno komponenta TiO_2 doprinosi stabilnosti katalizatora u elektrohemijskom okruženju [106]. Jake interakcije između čestica katalizatora i mezoporoznog TiO_2 doprinose poboljšanoj katalitičkoj stabilnosti i aktivnosti. TiO_2 kao nosač pokazuje izvestan stepen protonske provodnosti, što je neophodan uslov za odigravanje katalizovanih reakcija na granicama faza u trofaznom reakcionom sistemu niskotemperaturnih gorivnih ćelija.

Platina kao plemeniti metal pripada grupi hiper d-metalata sa valentnim elektronima u spoljnoj elektronskoj ljusci, što je čini veoma aktivnim elektrokatalitičkim materijalom. Sa druge strane, oksidi hipo d-prelaznih metala, kao što je titan(IV)-oksid, poseduju nepopunjene d-orbitale [107,108]. Ovo svojstvo čini TiO_2 pogodnim nosačem platine kao elektrokatalitičkog materijala sa velikim interaktivnim kapacitetom. Kombinacijom TiO_2 i Pt dolazi do stvaranja jakih interakcija između nosača i elektroaktivnog materijala, preklapanjem nepopunjenih d-orbitala oksida prelaznih metala i delimično popunjenih d-orbitala platine. Takođe, na taj način dolazi do promene elektronske strukture platine pa se pravilnom inkorporacijom nosača može uticati na poboljšanje elektrokatalitičkih svojstava materijala. Iako provodljivost TiO_2 može da bude poboljšana površinskim defektima i/ili dopovanjem, poluprovodnička svojstva TiO_2 i dalje su osnovni ograničavajući faktor kod upotrebe TiO_2 kao nosača u elektrokatalizi. Naime, za razliku od uobičajene ugljenične podloge koja obezbeđuje dobru elektronsku provodnost kompozitnog katalizatora, bez obzira na raspodelu faza kroz zapreminu kompozita, kod TiO_2 kao poluprovodničke podloge su neophodne modifikacije u smislu diskretno uređenog rasporeda aktivne komponente na površini nosača čime se prevazilazi nedostatak loše provodljivosti nosača.

U poređenju sa Pt na ugljeničnom papiru (UP/Pt), kada se na UP prethodno nanese film TiO_2 (UP/ TiO_2 /Pt) dobija se mnogo veća elektrokatalitički aktivna površina [109]. Mikrostrukturna analiza ukazuje na postojanje interakcije metal–nosač između TiO_2 i Pt. Čestice Pt u kompozitu UP/ TiO_2 /Pt su mnogo manje od čestica nanetih na sam UP pod sličnim uslovima, pri čemu u kompozitu UP/ TiO_2 /Pt dolazi do prelaska metalnog Pt u jonsko stanje Pt^{2+} ili Pt^{4+} . SEM analiza poprečnog preseka kompozita UP/ TiO_2 /Pt pokazuje jasnu hijerarhijsku uređenost ugljeničnog papira prekrivenog filmom TiO_2 na kome se nalazi film Pt. Ovaj kompozit je i mnogo aktivniji u reakciji oksidacije etanola, koja nalazi primenu u gorivnim ćelijama jer se reakcija odigrava pri mnogo nižim prenapetostima u odnosu na UP/Pt.

Specijalni zahtev da se ima uređena struktura aktivne komponente na poluprovodničkoj podlozi je moguće prevazići formiranjem strukture jezgro/ljuska, koja podrazumeva potpunu pokrivenost nosača aktivnom materijom. Poželjno je da sloj aktivne materije koja čini ljusku bude što tanji kako bi se minimizovao njen utrošak.

Takođe, mnoga istraživanja su usmerena na poboljšanje svojstava TiO_2 kao nosača (uglavnom njegove provodnosti) dodavanjem novih faza u strukturu nosača (dopovanjem). Mnogi nemetali, metali ili njihovi oksidi mogu da posluže u tu svrhu, kao što su: C[110], Ru[111], N [112], S[113], Cu[114], Nb[115]. Postupci dopovanja uglavnom povećavaju provodnost nosača i time obezbeđuju veću efikasnost elektrokatalizatora bez obzira na ustrojstvo materijala u kompozitu, čak i u slučaju kada je on samo fizička smeša više čvrstih faza. Optimizacija svojstava TiO_2 u cilju njegovog korišćenja kao nosača moguća je modifikacijom površinu TiO_2 laserskim tretmanom [116].

Dizajniranje nanočestica sa strukturom jezgro/ljuska može da poboljša fizička i hemijska svojstva materijala, tako što kombinovanjem više funkcija na nanonivou obezbeđuje definisanu aktivnu površinu kao i sinergijske efekte između komponenti jezgra i ljuske [117]. Da bi se uštedeo skuplji materijal, odnosno snizili troškovi, kao ljuska u ovoj strukturi prisutni su plemeniti metali. Njihovom raspodelom na nosaču u vidu tankog sloja može znatno da im se uveća specifična površina, što dodatno dovodi do povećanja katalitičke aktivnosti. Kada se plemeniti metal koristi kao ljuska u ovakvoj strukturi, ljuska igra aktivnu ulogu. Međutim, strukturno-morfološke karakteristike skoro potpuno oslikavaju podlogu. Materijal jezgra može sinergijski da ponudi značajna poboljšanja u aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti katalizatora. Tipičan primer ovakvog uređenja strukture je nanošenje monosloja Pt kao ljuske u strukturi jezgro/ljuska nanočestičnih katalizatora, kao jednog od najboljih rešenja u cilju smanjenja cena katalizatora u gorivnim ćelijama naredne generacije [118].

Razvijeni pristupi pripreme katalizatora sa strukturom jezgro/ljuska se uglavnom svrstavaju u *top-down* i *bottom-up* pristupe (pristup od krupnog ka sitnijem i molekularni pristup). Prvi porazumeva tradicionalne postupke u kojima se koriste alati za sečenje, mlevenje i oblikovanje materijala u željeni oblik. U molekularnom pristupu se koriste sama hemijska svojstva molekula kako bi se

samoorganizovali u odgovarajuću strukturu nove faze [119]. Molekularni pristup uključuje tehnike kao što su elektrohemijsko taloženje i sol-gel procese. Sol-gel metoda je najraznovrsnija od svih pristupa, s obzirom na to da ne zahteva nikakve komplikovane procese ili instrumente za sintezu jezgro/ljuska katalizatora složenih sastava. Prednost molekularnog pristupa se ogleda u mogućnosti dobijanja čestica manjih dimenzija i potpunoj kontroli procesa, kao i u manjem gubitku energije. Prikladniji je za upotrebu u sintezama gde je prioritet dobijanje uniformne prevlake u vidu ljuske. Postoji i mogućnost kombinovanja ova dva pristupa, gde jezgro dvojnog kompozita može da se dobije pristupom od krupnog ka sitnijem, a ljuska odgovarajuće debljine molekularnim pristupom.

Debljina ljuske je ključni parametar za kontrolu aktivnosti nanokatalizatora sa strukturom jezgro – ljuska. Katalitička svojstva ljuske zavise od elektronske strukture i morfologije čestica. Sa povećanjem debljine ljuske, aktivnost jezgro – ljuska nanokatalizatora pada ukoliko jezgro menja strukturu ljuske tako da postaje aktivnija. Sa povećanjem debljine ljuske gubi se uticaj podloge i aktivnost ljuske se približava aktivnosti čistog metala. Ovo može biti prouzrokovano ili luženjem metala ili ponovnim taloženjem rastvorljivih Pt vrsta na veće čestice kroz proces poznat kao Osvaldovo zrenje. U oba slučaja, to vodi ka promeni debljine Pt ljuske i morfologije čestica, kombinovano sa promenjenom aktivnošću i stabilnošću [120].

Drugi kritični parametar za dizajniranje aktivnog i dugotrajnog katalizatora tipa jezgro – ljuska je sastav jezgra čestice i njegova hemijska stabilnost pod operativnim uslovima gorivne ćelije, kao što je visoka koncentracija kiseline, rastvoreni molekularni kiseonik i visoki operativni anodni potencijal.

2. 4. 1. 2. Modifikacija TiO₂ u cilju njegove optimizacije kao nosača

2. 4. 1. 2. 1. Povećanje provodnosti TiO₂ uvođenjem šupljina O₂

Elektronska provodnost TiO₂ može da se poboljša povećanjem koncentracije donorskih šupljina O₂ tretiranjem TiO₂ u struji H₂/O₂ [121], N₂ [122] ili NH₃ [112]. Povećanje gustine naelektrisanja u provodnoj zoni TiO₂ u vidu šupljina O₂ i stanja Ti³⁺ stvara povoljniji energetski nivo tokom elektrokatalize. Jedinstvena elektronska struktura ovako dopovanog TiO₂ i jake veze metal–podloga čine ga boljim nosačem elektrokatalizatora na bazi platine u odnosu na čist TiO₂ [112].

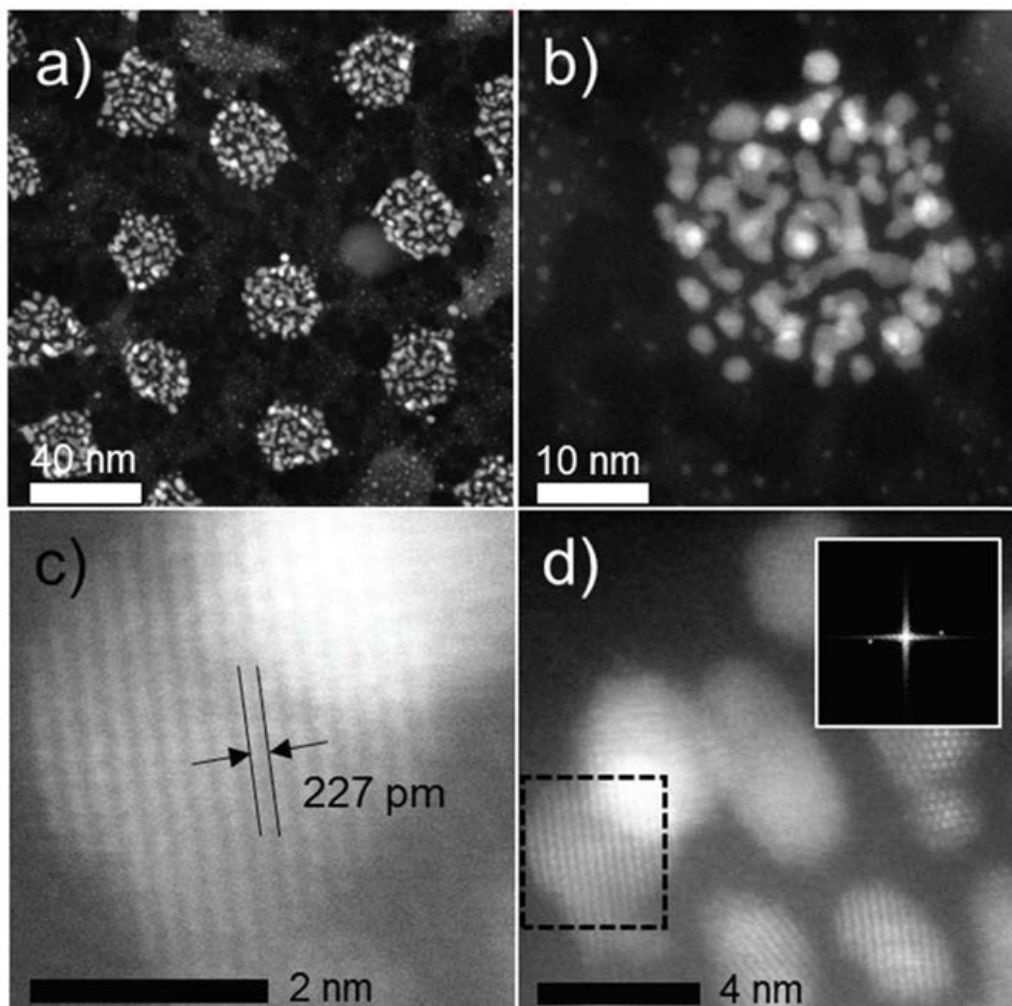
Pre dopovanja azotom u struji NH₃ i nanošenja Pt, amorfni TiO₂ je dobijen hidrolizom rastvora TiCl₄ na sobnoj temperaturi u prisustvu NH₃ [112]. Ovako dobijen TiO₂ je zatim u smeši sa prahom Al zagrevan na 850 °C, čime se dobija TiO_{2-x} koji je naknadno tretiran u struji NH₃ na 560 °C. Na ovaj način se dobija TiO₂ dopovan azotom i sa šupljinama O₂, N_x:TiO_{2-x}, koji je pogodan za nanošenje čestica platine uobičajenim borhidridnim postupkom. Dobijeni kompozit se sastoji od ravnomerno raspoređenih čestica platine po površini N_x:TiO_{2-x}. Prečnik čestica platine se nalazi u opsegu 2-4 nm, bez vidljive aglomeracije. Kompozit Pt/N_x:TiO_{2-x} je pokazao bolja elektrokatalitička svojstva u reakcijama redukcije kiseonika i izdvajanja vodonika u poređenju sa kompozitom kod kojeg je Pt na isti način nanesena na nedopovan TiO₂ i sa istim masenim udelom (20%). Veća aktivnost je verovatno posledica veće provodnosti, što ukazuje na uticaj prisustva šupljina O₂ i atoma N u TiO₂.

Kao što je već rečeno, šupljine O₂ je moguće uvesti u elektronsku strukturu TiO₂ i njegovim tretmanom u struji N₂, a ovako modifikovan TiO₂ je pogodan kao nosač elektrokatalitičke komponente zasnovane na Ru [122]. Prvi korak uključuje hidrolizu rastvora TiCl₄ i vodi ka sintezi TiO₂, čijim naknadnim tretmanom u struji N₂ na 800 °C je dobijen TiO₂ u kome su prisutne šupljine O₂. Ru je nanet mehničkim putem, mešanjem sa Ru(acac)₃ i dodatnim tretmanom u struji N₂ na 350 °C. Šupljine O₂ u TiO₂ doprinose boljoj aktivnosti kompozita Ru/TiO₂ u reakciji redukcije azota. Za razliku od nedopovanog TiO₂, koji je bio u obliku 2D nanolistića, nakon termičkog tretmana na visokoj temperaturi u struji N₂ dobija se TiO₂ sa šupljinama u obliku mnogo debljih i manjih listića, ukazujući na to da pored geometrijske strukture može da dođe do promene i u elektronskoj strukturi TiO₂ tokom termičkog tretmana.

TiO₂ bez prisustva hloridnih jona bogat šupljinama kiseonika može da se sintetizuje tretiranjem prekursora titanijum (IV) tetraizopropoksida u smeši gasova H₂/O₂ na povišenoj temperaturi [121].

Dobija se nestehiometrijski TiO_{2-x} bogat šupljinama O_2 i povećane elektronske provodljivosti. Dispergovanjem u 2-propanolu i naprskavanjem nanet je na podlogu od Ti, a zatim su na tako dobijen sloj TiO_{2-x} elektrohemijski nataložene čestice Ir. Elektrohemijsko nanošenje čestica iridijuma omogućava dobru adheziju na nosač od TiO_{2-x} i osigurava električnu provodljivost od Ir preko nosača TiO_{2-x} do titanijumske podloge. Procenjena veličina kristalita Ir se kretala oko 11 nm. U poređenju sa nekim tradicionalno sintetizovanim elektrokatalizatorima na bazi IrO_2 , ovako dobijen materijal pokazuje bolju aktivnost u reakciji izdvajanja kiseonika.

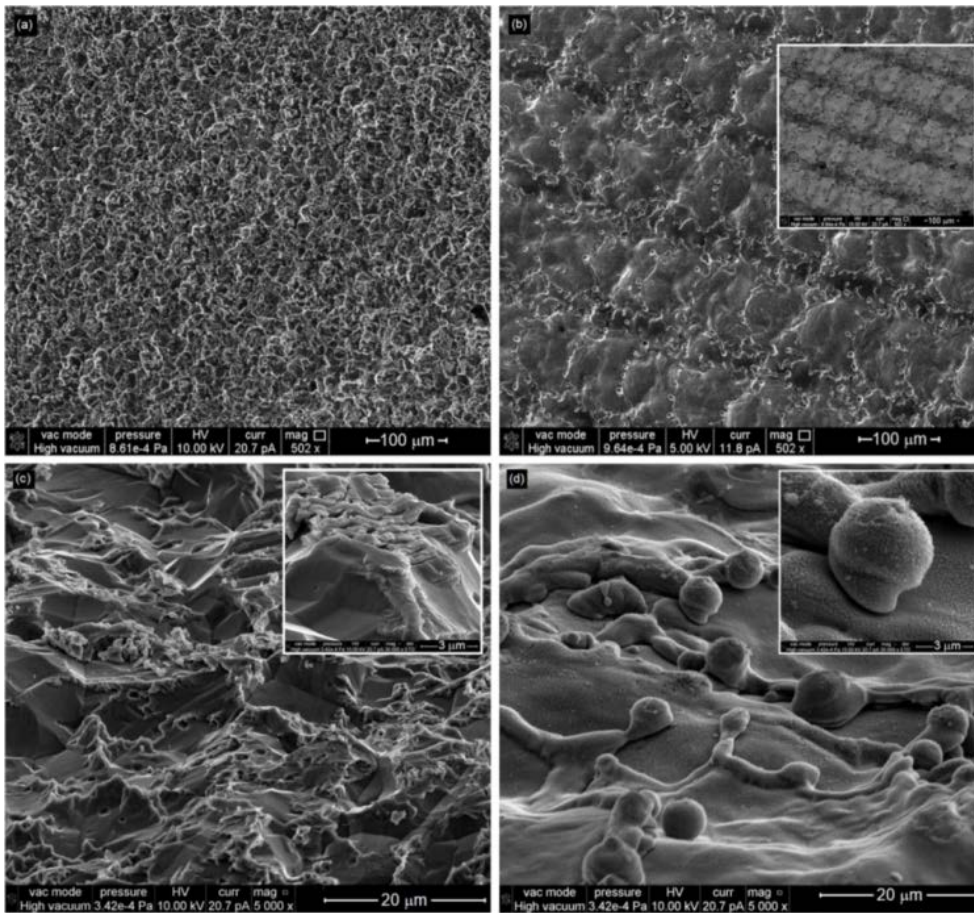
Svojstva TiO_2 kao nosača u elektrokatalizi mogu da se poboljšaju i tretmanom u struji H_2/N_2 bez menjanja njegove elektronske strukture. Kompozit Pt/TiO_2 , dobijen iz prekursora u vidu smeše rastvora TiCl_4 i hloroplatinaste kiseline tretiranjem u struji H_2/N_2 na povišenoj temperaturi, pokazuje visoku aktivnost u reakciji oksidacije metanola, čak 2,5 puta veću od komercijalnog katalizatora Pt/C [123]. Veća aktivnost i stabilnost sintetizovanog kompozita se objašnjava povećanom sposobnošću kompozita Pt/TiO_2 za oksidaciju CO, usled slabije hemisorpcije CO na površini katalizatora. CO se javlja kao intermedijar u reakciji oksidacije metanola koji doprinosi gubitku aktivnosti kompozita usled jake adsorpcija na platini. Kompozit Pt/TiO_2 sastoji se od monosloja sferičnih struktura, veličine oko 30 nm, sastavljenih od čestica Pt, veličine od oko 2,5 nm, fino raspoređenih u matrici TiO_2 (Sl. 6). Nije primećeno sinterovanje čestica Pt na nosaču, što ukazuje na jake interakcije metal–nosač.



Sl. 6 HAADF-STEM mikrofotografije nanokompozita $\text{Pt}@\text{TiO}_2$ posle termičkog tretmana na $500\text{ }^\circ\text{C}$ u struji H_2/N_2 (a-d). U oblasti oivičenoj isprekidanim kvadratom (d) se vidi jedna čestica Pt [123].

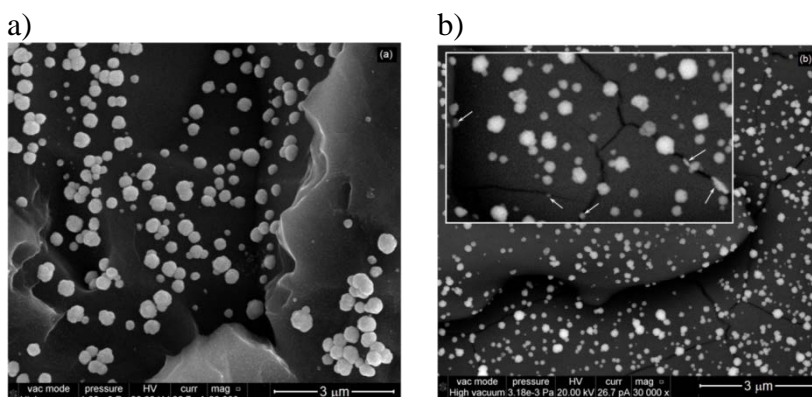
2. 4. 1. 2. 2. Modifikacija površine TiO₂ laserskim tretmanom

Laserski tretman TiO₂ je jedna od tehnika kojom je moguće modifikovati TiO₂ u cilju optimizacije njegovih svojstava kao nosača Pt [116]. Na Sl. 7 su prikazane SEM slike TiO₂ spontano dobijenog izlaganjem titana vazduhu, kao i naknadno laserski tretiranog, LT-TiO₂.



Sl. 7 SEM slike spontano formiranog TiO₂: pre (a,c) i posle (b,d) laserskog tretmana. Umetci: odgovarajuća slika sa Z-kontrastom i d) odgovarajuća SEM mikrofotografija pri većem uvećanju [116].

TiO₂ tretiran laserom poseduje homogenu grublju površinu koja omogućava mnogo bolje razdvajanje fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja, ravnomerniju raspodelu čestica platine i njihovu mnogo manju prosečnu veličinu (Sl. 8), usled čega katalizator tretiran laserom poseduje i do 75 % veću elektrokatalitički aktivnu površinu, a samim tim i aktivnost u reakciji oksidacije metanola. Laserski tretiran TiO₂ povećava i otpornost elektrokatalizatora na deaktivaciju kao posledicu jake adsorpcije intermedijara i otpornost na koroziju [116].



Sl. 8 SEM slike elektroda: a) TiO₂/Pt i b) LT-TiO₂/Pt. Umetak na slici b): dvostruko uvećanje, strelice ukazuju na čestice Pt zarobljene u pukotinama [116].

2. 4. 1. 2. Neplatinski elektrokatalizatori na TiO₂

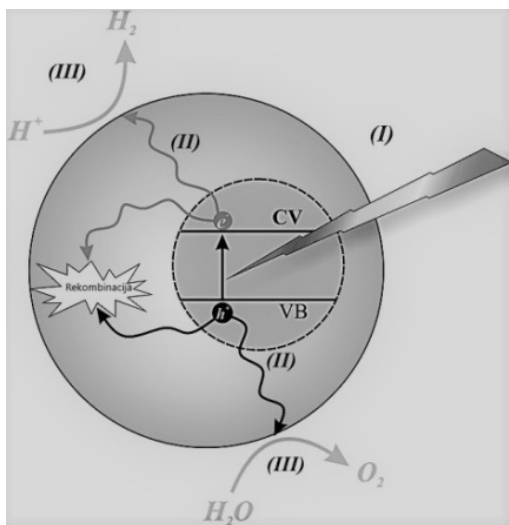
Borom dopovan ugljenik modifikovan oksidom titana/nano B4C (TiO₂/B-C/B4C) ima svojstva elektrokatalizatora u kiseoničnoj reakciji . Aktivnost za izdvajanje kiseonika je prihvatljiva, dok u RRK pokazuje aktivnost sličnu Pt/C sa 20 mas. % udelom Pt. Atomi B mogu da promene elektronsku strukturu TiO₂, dok prisustvo ugljenika povećava provodljivost kompozita, odnosno prisutni B i C doprinose boljoj katalitičkoj aktivnosti TiO₂ [124].

2. 5. TiO₂ u fotokatalizi

Savremeni način života podrazumeva upotrebu velikih količina hemikalija u vidu herbicida, pesticida, organskih rastvarača, alifatičnih i aromatičnih detergenata, potencijalno opasnih po životnu sredinu, naročito po vodene tokove. Procenjuje se, na primer, da se tokom bojenja tekstila ispušta oko 15 % korišćene količine boje, pa tako otpadne vode iz tekstilne industrije mogu da sadrže veliku količinu azo boja. Fotokatalizatori na bazi titan-dioksida se koriste za uklanjanje neželjenih i otrovnih organskih jedinjenja iz vode i vazduha, njihovim razlaganjem na jednostavnije manje štetne molekule [125].

TiO₂ se koristi još od antičkog vremena kao beli pigment. Bela boja TiO₂ je posledica činjenice da ne apsorbuje zračenje čije se talasne dužine nalaze u vidljivoj oblasti. Međutim, kada se TiO₂ osvetli sa UV zračenjem na njegovoj površini se odigravaju fotohemijske reakcije. Postoje dve vrste reakcija do kojih tom prilikom dolazi: fotoindukovane redoks reakcije adsorbovanih supstanci i fotoindukovana hidrofилna konverzija samog TiO₂ [126]. Osim kao beli pigment, TiO₂ se koristi i u prevlakama otpornim na koroziju, u antibakterijskim sredstvima, u prečišćavanju vode i vazduha, u aditivima za hranu i kao sredstvo za zaštitu od sunčevog UV zračenja u kozmetičkim proizvodima [127]. Fotokatalitička elektroliza vode uz upotrebu TiO₂ kao fotokatalizatora, koju su 1972. godine otkrili i opisali Fujishima i Honda [128], je jedna od najistraživanijih reakcija poslednjih decenija [129,130].

Fotokataliza se odnosi na fotoindukovane reakcije, odnosno reakcije aktivirane apsorpcijom fotona energije koja je jednaka energiji zabranjene zone poluprovodničkog materijala ili veća od nje [125]. Apsorpcija fotona dovodi do stvaranja para šupljina(h⁺)/elektron(e⁻) u poluprovodničkom katalizatoru (Sl. 9). Nakon stvaranja pomenutih parova, može da dođe do: (1) njihove rekombinacije, (2) difuzije nastalih elektrona ka površini poluprovodnika (katalizatora) gde reaguju sa elektron-akceptorima i (3) reakcije stvorenih šupljina sa elektron-donorima koji su adsorbovani na površini poluprovodnika. Mogućnosti (2) i (3) su poželjne i neophodne za odigravanje fotokatalize, dok je rekombinacija inhibira.

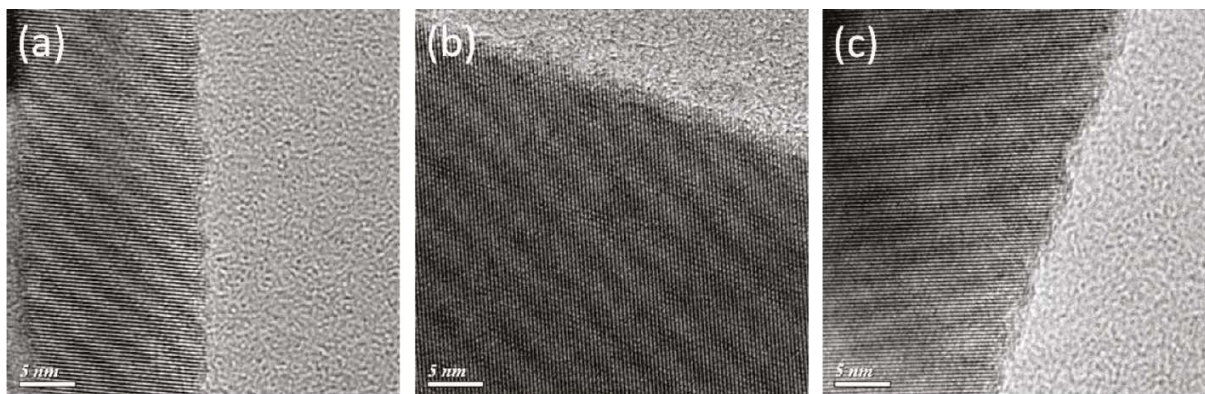


Sl. 9 Šematski prikaz mehanizma fotokatalitičke elektrolize vode uz pomoć poluprovodnika [131].

Zahvaljujući svojoj visokoj fotoaktivnosti, hemijskoj stabilnosti i niskoj ceni, TiO₂ je uz ZnO najčešće korišćen fotokatalizator u remedijaciji vode i vazduha. Međutim, njegovu veću praktičnu

upotrebu u fotokatalizi ograničava široka zabranjena zona i velika brzine rekombinacije fotogenerisanih parova elektron/šupljina. Stoga su mnoga istraživanja usmerena na menjanje elektronske strukture u cilju snižavanja energije zabranjene zone. Snižavanje energije zabranjene zone bi moglo da doprinese boljem iskorišćenju sunčeve svetlosti, a samim tim i većoj efikasnosti u fotokatalizi i sektoru obnovljive energije, uključujući fotonaponske ćelije i proizvodnju vodonika pomoću fotokatalize [127]. Menjanje elektronske strukture TiO₂ kako bi bio aktivniji u fotokatalizi moguće je izvesti termičkim tretmanom dopovanjem metalima [132-138] ili nemetalima [139] i senzitivizacijom bojama [140,141] ili grafenom [142,143]. Od svih pomenutih metoda, najbolje rezultate daje dopovanje metalnim jonima, odnosno unos stranog elementa koji ne menja originalnu kristalnu strukturu TiO₂, a direktno utiče na elektronska svojstva površine TiO₂. Naime, dopovanje anjonima/katjonima dovodi do stvaranja šupljina u TiO₂, koje menjaju njegova svojstva (boju, optička i magnetna svojstva i provodljivost). Dopanti mogu da obezbede dodatna aktivna mesta za odigravanje fotoelektrohemijske reakcije (naročito za rekombinaciju H⁺) na površini i smanje vrednost prenapetosti potrebne za reakciju izdvajanja vodonika. Najbolji rezultati u proizvodnji H₂ su postignuti kad su se kao dopanti koristili Pt [132,133], Cu [134] i Au [135], sa masenim udelom dopanata u opsegu 1-5 mas. %.

Povećanje provodnosti TiO₂ može da se postigne dopovanjem sa N₂, tretiranjem TiO₂ u struji NH₃ [139]. U zavisnosti od načina sinteze TiO₂, atomi azota mogu intersticijski da se ugrade u matricu TiO₂ ili može da dođe do stvaranja novih veza N-Ti u matrici. Na Sl. 10 su prikazane TEM slike TiO₂ nedopovanog i dopovanog azotom.



Sl. 10 TEM slike čistog TiO₂ (a) i TiO₂ termički tretiranog u NH₃ na 600 °C (b) i tretiranog na 600 °C u vazduhu, a naknadno na 300 °C u NH₃ (c) [139].

TiO₂ je sintetizovan hidrotermalnom metodom na 175 °C, a naknadnim tretiranjem u struji NH₃ na povišenoj temperaturi su dobijena anatas nanovlakna N-TiO₂. Uzorak N-TiO₂(A) (Sl. 10b) je dobijen termičkim tretmanom u struji NH₃ na 600 °C, dok je N-TiO₂(B) (Sl. 10c) dobijen tretiranjem TiO₂ u struji vazduha na 600 °C da bi se dobio anatas TiO₂, a zatim na 300 °C u struji NH₃. Na TEM slikama se vidi da su primenjeni temperaturni režimi dovoljni za formiranje anatas faze. Povećano rastojanje između kristalnih ravni (101) je prisutno samo kod uzorka N-TiO₂(A), što ukazuje na to da termički tretman u jednom koraku dovodi do ugrađivanja intersticijskih atoma N u matricu TiO₂, dok se kao rezultat dvostepenog termičkog tretmana javlja uvođenje atoma azota na supsticiona mesta. Za razliku od uzorka N-TiO₂(A), kod koga se rastojanje između ravnih povećalo sa 3,41 na 3,46 Å, kod uzorka N-TiO₂(B) nije primećeno vidljivo širenje matrice (Sl. 10). Na ovako pripremljena nanovlakna N-TiO₂ su nanete čestice Pt ili Pd, sa masenim udelom metala od 1 %. Dobijeni kompoziti su pokazali visoku fotokatalitičku aktivnost za dobijanje H₂ iz etanola, znatno veću od kompozita dobijenog korišćenjem nedopovanog TiO₂ kao nosača. Aktivnost svih sintetizovanih katalizatora je veća i u poređenju sa komercijalnim katalizatorom Pt/TiO₂(Degusa) pripremljenim istim postupkom, takođe sa udelom Pt od 1 mas. %. Najveću aktivnost je pokazao kompozit Pt/ N-TiO₂(B). Dopovanje TiO₂ azotom dovodi do stvaranja novih p-stanja bliskih valentnoj zoni (sličnih dubokim donorskim nivoima kod poluprovodnika), što omogućava prelaz elektrona sa nižim energijama nego što je to slučaj kod nedopovanog TiO₂. S obzirom na to da je

odnos N:Ti za intersticijski atom N veći kod N-TiO₂(A) nego kod N-TiO₂(B), očekivalo bi se da poseduje i užu zabranjenu zonu (ili više p-stanja bliskih provodnoj zoni), a samim tim i bolju fotokatalitičku aktivnost katalizatora sa N-TiO₂(A). I zaista, kada se uporede fotokatalitičke aktivnosti N-TiO₂(A) i N-TiO₂(B), bez nanetih metalnih komponenti, rezultati su u skladu sa očekivanim. Takođe, i nakon nanošenja metala (Pt ili Pd), trend je sličan, osim kompozita N-TiO₂(B)-Pt koji pokazuje skoro dvostruko veću aktivnost u odnosu na sve ostale ispitivane kompozite. Iako ova razlika još uvek nije detaljno objašnjena, pretpostavlja se da može biti posledica direktnog prelaza elektrona iz p-stanja u bilo koje prazno stanje kod čestice Pt, s obzirom na to da su takvi prelazi energetski više favorizovani od prelaza iz valentne zone i/ili iz p-stanja do provodne zone poluprovodnika, praćeni naknadnim prelazom metala. Sa druge strane, kompoziti sa Pt su u prednosti u odnosu na kompozite sa Pd jer su dobijene čestice Pt manjih dimenzija i samim tim bolje su raspoređene po nosaču [139].

Fotokatalitička aktivnost materijala na bazi TiO₂ zavisi i od kristalne faze u kojoj se nalazi TiO₂ [138]. Uticaj kristalne strukture TiO₂ je ispitivan kod kompozita Au/TiO₂, koji je fotokatalitički aktivan u reakciji dobijanja vodonika iz metanola, a gde se nosač TiO₂ nalazio u različitim fazama. Najveću aktivnost je pokazao kompozit u kome se TiO₂ nalazio u obliku smeše anatas/rutil. To se objašnjava poboljšanim razdvajanjem nosilaca naelektrisanja kroz međufazu anatas/rutil u oba smera, u zavisnosti od talasne dužine upotrebljenog zračenja. Sa druge strane, kada se nosač nalazio u čistoj anatas fazi ili smeši anatas/brukit nije zabeležena aktivnost za dobijanje vodonika pod UV osvetljenjem. S obzirom na zavisnost fotokatalitičke aktivnosti od kristalnog stanja TiO₂ i činjenice da anatas faza nije stabilna na visokim temperaturama [72,73], od velike je važnosti mogućnost kontrole stanja u kome se nalazi TiO₂. Pokazalo se da dodavanje W u matricu TiO₂ može da suzbije transformaciju anatas faze u rutilnu [137]. Takođe, prisustvo atoma W dovodi i do smanjenja energije zabranjene zone TiO₂, što kao posledicu ima pojavu kisoeničnih šupljina koje se ponašaju kao zamke i sprečavaju rekombinaciju naelektrisanja. Nanošenjem Au na površinu ovako dopovanog TiO₂ dodatno suzbija rekombinaciju fotoindukovanih elektrona i šupljina, što vodi ka boljem kvantnom prinosu.

2. 6. Savremene metode sinteze višekomponentnih nanostrukturiranih elektrokatalizatora i uređenih struktura jezgro/ljuska

2. 6. 1. Sprej piroliza

Sprej piroliza može biti primenjena za sintezu jezgro/ljuska strukture. Koristi se za proizvodnju tankih filmova, keramičkih prevlaka i prahova. Za razliku od mnogih tehnika taloženja koje se koriste za pripremu filmova raznih kompozitnih materijala, sprej piroliza je jednostavna i relativno jeftina tehnika. Ovom tehnikom mogu da se formiraju višeslojni filmovi. Sastoji se od finog raspršivanja rastvora prekursora, obično uz pomoć ultrazvučne agitacije, i uvođenja formiranog medijuma od fino raspršenih kapljica (spreja) u pirolitički reaktor, gde dolazi do otparavanja rastvarača i konverzije prekursora u željeni proizvod. Nastale čestice se prikupljaju u ciklonu. Tipična oprema za sprej pirolizu sastoji se od atomizera – generatora spreja, rastvora prekursora, grejača prihvatnog supstrata i kontrolera temperature i ciklona. Uopšteno, sprej piroliza predstavlja termičko razlaganje aerosolova (tj. čvrstih ili tečnih čestica suspendovanih u gasnoj fazi), dobijenih pomoću atomizera (npr. pneumatskog, ultrazvučnog ili elektrostatičkog), u struji gasa. U Tab. 1 su prikazana svojstva atomizera uobičajeno korišćenih u sprej pirolizi [144]. Prednosti i mane različitih generatora kapljica aerosola su prikazane u Tab. 2.

Sprej pirolizom su sintetizovane nanočestice prahova TiO₂ i Pt/TiO₂, uglavnom anatas strukture, kontrolisane specifične površine i veličine kristala [145]. Takođe, ovom tehnikom su dobijene i sferne submikronske čestice jezgro/ljuska strukture TiO₂/RuO₂ [146].

Tab. 1 Svojstva atomizera koji se obično koriste u sintezi sprej pirolizom [144].

Atomizer	Veličina kapljice, μm	Brzina atomizacije, cm^3/min	Brzina kapljice, m/s
Kompresioni	10 – 100	3 – nema granice	5 – 20
Generator magle	0,1 – 2,0	0,5 – 5	0,2 – 0,4
Ultrazvučni	1 – 10 ($f=0,8 - 2,5 \text{ MHz}$) 10 – 100 ($f=0,04 - 0,6 \text{ MHz}$)	< 2	0,2 – 0,4
Elektrostatički	0,1 – 10	< 1	< 1
Ultrazvučni pištolj za dva fluida	6 – 50	5	

Tab. 2 Poređenje različitih metoda atomizacija [144]

Atomizer	Mehanizam stvaranja kapljica	Prednosti	Nedostaci
Kompresioni	Ekspanzija tečnosti pod pritiskom	Visoka produktivnost	Velike dimenzije kapljica; Teška kontrola veličine kapljica i njihove raspodele
Ultrazvučni	Raspršivanje nastalim piezokristala ultrazvukom oscilacijama	Uniformna veličina kapljica prečnika manjeg od $10 \mu\text{m}$; lako za upravljanje i konstrukciju	Nije primenjivo kod tečnosti visoke koncentracije ili viskoznosti
Elektrostatički	Električnim formiranim naponom između površine podloge i poljem visokim igle	Naelektrisane kapljice su korisne za dobijanje tankih filmova	Niska produktivnost
Ultrazvučni pištolj za dva fluida	Kombinacijom tečnosti pod pritiskom i ultrazvučnim raspršivanjem širenja	Stabilno dobijanje kapljica	Teškoće u smanjivanju veličine kapljica

2. 6. 1. 1. Ultrazvučna sprej piroliza (USP)

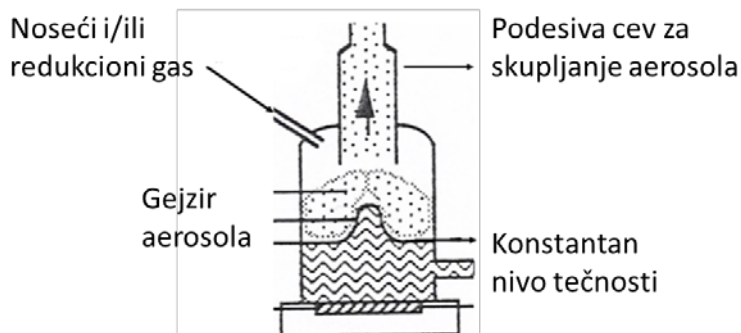
Uspešnost sinteze nanostrukturiranih materijala zavisi od mogućnosti kontrole parametara same sinteze, kao što su vreme, uneta energija, temperatura i pritisak. Za razliku od tradicionalnih metoda, kod kojih je kontrola ovih parametara ograničena, korišćenjem ultrazvučnog zračenja kao izvora energije omogućava se stvaranje neuobičajenih uslova sinteze, koji uključuju kratko trajanje izuzetno visokih temperatura i pritisaka u tečnosti [147]. U odnosu na sonohemiju gde ultrazvučni talasi direktno izazivaju hemijske reakcije, u ultrazvučnoj sprej pirolizi ultrazvuk ne učestvuje direktno u hemijskim reakcijama, koje su zapravo termički vođene. Ultrazvuk korišćen u USP je obično niskog intenziteta i visoke frekvencije (oko 2 MHz). Tokom USP, ultrazvuk od rastvora prekursora stvara fine kapljice spreja koje se ponašaju kao međusobno izolovani individualni hemijski mikroreaktori. Nastale kapljice se zatim zagrevaju u struji gasa nakon čega dolazi do njihovog očvršćavanja. Upotreba sprej pirolize je rasprostranjena u industrijskoj proizvodnji ultrafinih nanočestica i taloženju filmova delimično i zbog toga što se zbog jednostavnosti aparature i kontinualnosti može lako podesiti za masovnu proizvodnju. Poređenje karakteristika čestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ dobijenih ultrazvučnom sprej pirolizom i tradicionalnim metodama je prikazano u Tab. 3.

USP omogućava sintezu nanočestica u jednom koraku polazeći od različitih vodenih rastvora soli, uključujući stvaranje podloge od oksida metala sa ravnomerno raspoređenom aktivnom komponentom po površini. Takođe, omogućava da se izbegnu procesi kao što su sušenje i termički tretman, koje su obično povezane sa tradicionalnim metodama dobijanja. Ako se kao noseći gas koristi kiseonik, moguć je i proces oksidacije tokom sinteze [144]. Na Sl. 11 je prikazan princip dobijanja

aerosola u atomizeru. Dobijeni aerosol se dalje prenosi u cevni reaktor, gde se zatim razlaže u različitim atmosferama (vodonik, kiseonik, azot) dajući metalne, oksidne ili kompozitne čestice.

Tab. 3 Različite metode dobijanja katalizatora RuO₂/TiO₂ [144].

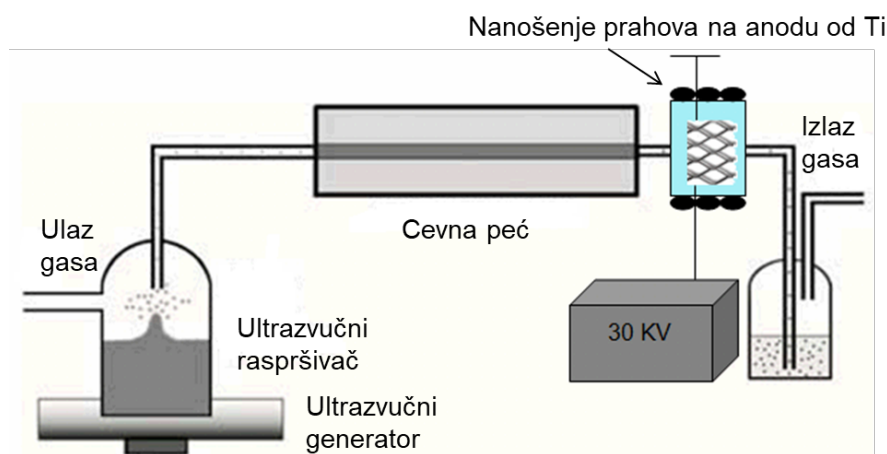
Termičko razlaganje	Sol gel	USP
<ul style="list-style-type: none"> - elektrode nisu homogene - mikronski prahovi - nestabilni proizvodi 	<ul style="list-style-type: none"> - elektrode su homogene - mikronski prahovi - nešto stabilniji prahovi u odnosu na termičko razlaganje 	<ul style="list-style-type: none"> - sinteza u jednom koraku - homogeni prahovi - čestice nano veličine



Sl. 11 Dobijanje aerosola u atomizeru [144].

Od svih različitih tipova atomizera (Tab. 1), upotreba ultrazvučnog atomizera je favorizovana usled izuzetne energetske efikasnosti u proizvodnji aerosolova, pristupačnosti i ravnomernijeg toka dobijenog aerosola kroz aparaturu.

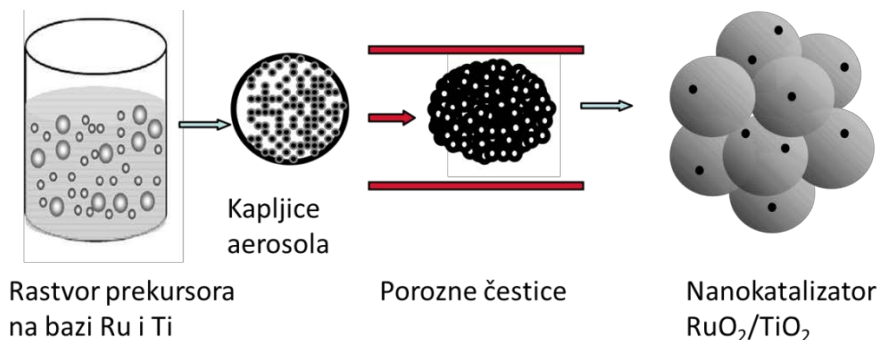
Tipična aparatura USP se sastoji od ultrazvučnog pretvarača na dnu suda u kome se nalazi rastvor prekursora, spojenim sa strujom gasa koja nosi nastali aerosol u cevnu peć. Na izlazu iz peći se nalazi kolektor čestica (fleaša ispunjena vodom/etanolom, filter, električni taložnik, itd). Kada je u pitanju taloženje filmova, u unutrašnjost cevi se obično stave silikon i staklo kao podloge za film. Kapljice aerosola dobijene ultrazvučnim raspršivanjem se dalje pomoću nosećeg gasa (kiseonik, vodonik ili azot) pronose kroz cevnu peć. Na Sl. 12 je šematski prikazana aparatura za sintezu USP u jednom koraku uz upotrebu ultrazvučnog atomizera.



Sl. 12 Eksperimentalna postavka za sintezu prahova u jednom koraku metodom ultrazvučne sprej pirolize i njihovo nanošenje na anodu od Ti u elektrostatičkom polju [144].

Najvažniji delovi opreme za sintezu se nalaze u prvom reaktoru, koji se sastoji od ultrazvučnog atomizera i cevne peći koja nudi mogućnost više različitih odvojenih zona zagrevanja. Temperatura i pritisak tokom sinteze se kontrolišu pomoću nezavisnih sistema termostata/vakuum pumpa. Fontanizacijom unete smeše rastvora prekursora u ultrazvučnom atomizeru na sobnoj temperaturi se dobijaju fine kapljice u obliku aerosola. Rezonantna frekvencija se podešava u zavisnosti od željene veličine čestica, odnosno kapljica aerosola. Nastali aerosol se pomoću nosećeg gasa provodi kroz

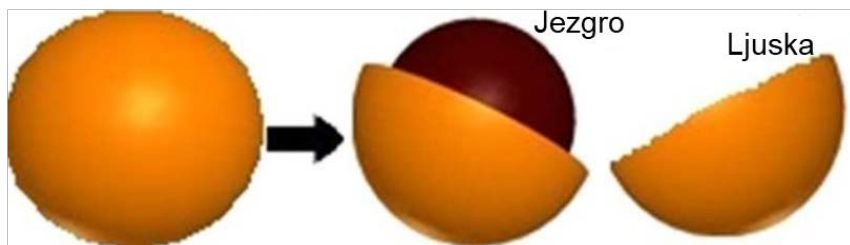
cevnu peć. Na povišenim temperaturama u cevnoj peći dolazi do konverzije prekursora u odgovarajući proizvod u obliku praha. Dobijeni prah se dalje prenosi u drugi reaktor, gde se u elektrostatičkom polju na povišenoj temperaturi u obliku prevlake nanosi na ekspanzirani titan. Zahvaljujući svom površinskom naelektrisanju, čestice se elektrostatički skupljaju na anodi od ekspaniranog titana primenom elektrostatičkog polja visokog intenziteta. Istovremenim termičkim tretmanom se osigurava adhezija čestica i njihova strukturna stabilnost. Elektrostatičko polje se stvara primenom visokog napona između titana i pomoćne elektrode, koji služile kao dva pola polja. Sintetizovane čestice koje se nisu zalepile za titansku anodu sakupljaju se u boci sa vodom. Na Sl. 13 je prikazan postupak dobijanja kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ u jednom koraku metodom USP [144].



Sl. 13 Postupak sinteze nanočestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ u jednom koraku tehnikom USP [144].

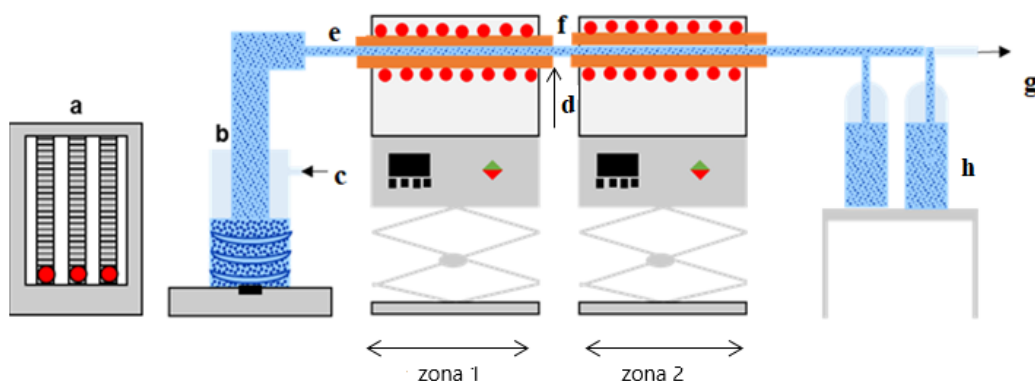
Sinteza nanočestica putem aerosola omogućava dobijanje finih prahova, nano do mikronskih dimenzija, iz različitih rastvora prekursora. Dobijanje čestica strukture jezgro/ljuska (Sl. 14) uključuje formiranje diskretnih kapljica u obliku aerosola polazeći od rastvora prekursora, zatim kontrolu njihovog termičkog razlaganja i faznu transformaciju. Na formiranje strukture jezgro/ljuska najveći uticaj imaju tip rastvarača, molarni odnos komponenata u prekursoru i temperatura sinteze.

Struktura jezgro/ljuska



Sl. 14. Šematski prikaz strukture jezgro/ljuska [148].

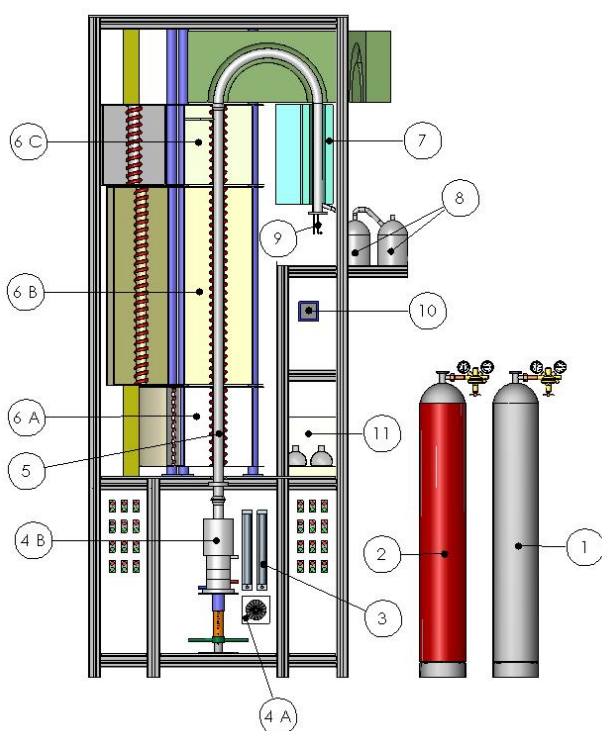
Ukoliko je tokom sinteze potrebna primena više različitih temperaturnih režima ili produženo vreme zadržavanja kapljica u zoni zagrevanja, moguća je modifikacija aparature dodavanjem cevnih reaktora (Sl. 15) od kojih svaki ima posebnu kontrolu temperature. Dodatna prednost koju omogućava ova izmenjena postavka je mogućnost uvođenja i drugog nosećeg/reagujućeg gasa (Sl. 15d).



Sl. 15 Eksperimentalna postavka uređaja za sintezu metodom USP u više temperaturnih režima ili produženim vremenom zadržavanja kapljica u cevnoj peći [146].

Princip rada je sličan kao i kod aparature sa jednim cevnom reaktorom (Sl. 12). Naime, fontanizacijom rastvora prekursora u ultrazvučnom atomizeru (Sl. 15b) se na sobnoj temperaturi dobijaju fine kapljice u obliku aerosola, koji se dalje pomoću pomoću gasa određenog protoka (Sl. 15c) nosi kroz prvu cevnu peć (Sl. 15e). U drugu zonu se uvodi drugi noseći gas (Sl. 15d) i prenosi dalje kroz drugi cevni reaktor. Peći se pre početka sinteze zagreju na željene temperature. Dobijene čestice se prikupljaju u bocama ispunjenim etanolom (Sl. 15h).

Osim uvođenja više cevnih reaktora koji omogućavaju primenu različitih temperaturnih režima, uređaj može da se modifikuje i u vidu produžavanja vremena zadržavanja kapljica u cevnom reaktoru. Vreme zadržavanja je bitno s obzirom na to da utiče na veličinu kapljica aerosola, odnosno čestica. U te svrhe se umesto horizontalnog reaktora može koristiti vertikalni, prikazan na Sl. 16, koji je korišćen za sintezu čestica Ag, kao i kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ [144].



Sl. 16 Eksperimentalna postavka vertikalnog uređaja za sintezu USP [144].

Eksperimentalna postavka se sastoji od boce sa vodonikom (1), boce sa azotom (2), merača protoka (3), elektronske jedinice (4A), ultrazvučnog generatora (4B), kvarcne cevi (5), prve peći (6A) – zona isparavanja do 300 °C, druge peći (6B) – reakciona zona do 1100 °C, treće peći (6C) – zagrevanje do 500 °C, elektrostatičkog taložnika (7), flaše ispunjene etanolom i alkoholom (8), veze sa uređajem pod visokom naponom (9), pokazivača pritiska i vakuum pumpe (11).

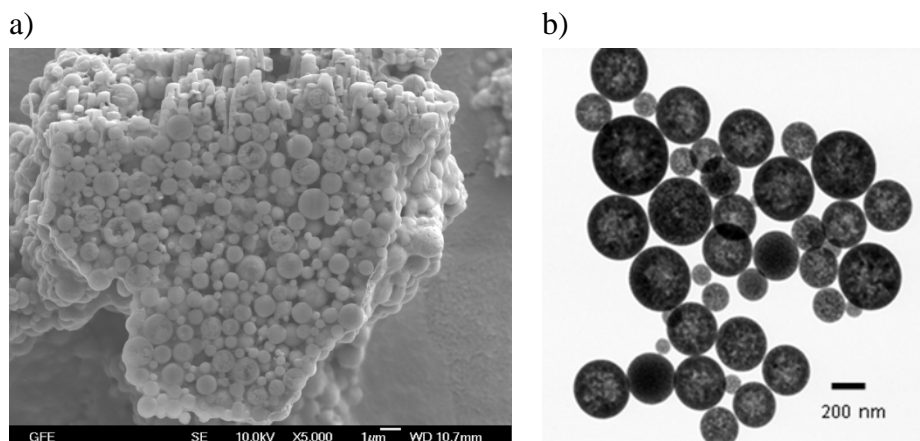
- Poređenje strukture kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ dobijenih u horizontalnom i vertikalnom reaktoru

Kompoziti $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ su sintetizovani u jednom koraku koristeći horizontalni i vertikalni reaktor, šematski prikazani na Sl. 12 i Sl. 16, redom. Radi poređenja dobijenih rezultata, obe sinteze su rađene pri istim uslovima: molskom udelu Ru: Ti u prekursoru 1:3, na temperaturi od 800 °C i frekvenciji u atomizeru od 2,5 MHz [144]. Sinteza u vertikalnom reaktoru je dodatno urađena pri više različitih molških udela Ru i Ti u prekursoru i u Tab. 4 je prikazan sastav dobijenih kompozita.

Tab. 4 XRD-Ritveld analiza kompozita $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ dobijenih metodom USP u vertikalnom reaktoru [144]

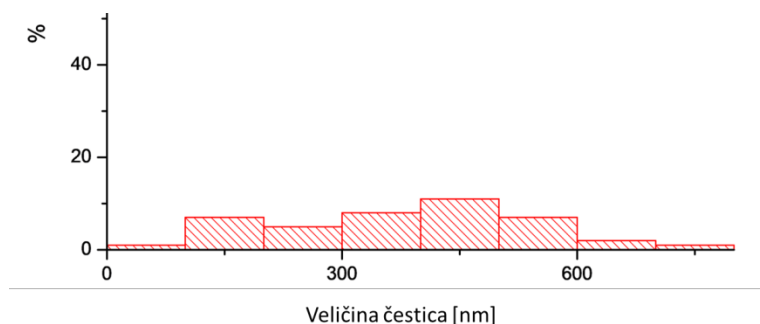
Molski odnos Ru i Ti u prekursoru	Anatas TiO_2 (%)	Rutil TiO_2 (%)	RuO_2 (%)
0,33	5,11	63,79	31,1
0,22	-	16,35	83,65
0,17	-	81,81	12,19

Strukture kompozita RuO₂/TiO₂ dobijenih u horizontalnom i vertikalnom reaktoru iz prekursora u kome je molnski odnos Ru:Ti bio 1:3 su prikazane na Sl. 17.



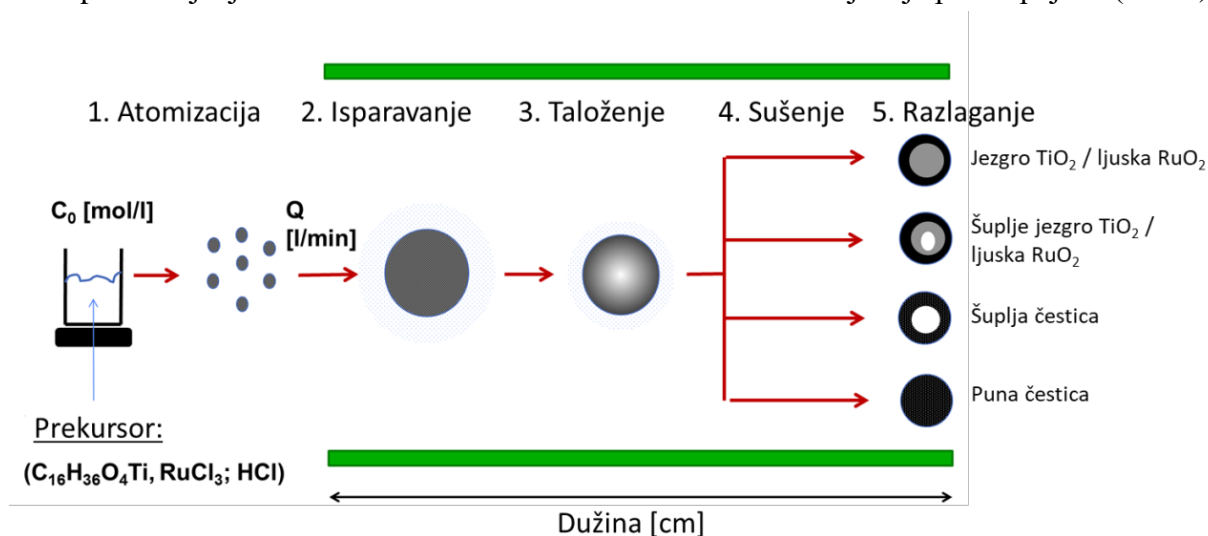
Sl. 17 Izgled kompozita RuO₂/TiO₂ dobijenih u: a) horizontalnom i b) vertikalnom reaktoru (800 °C, molarni odnos Ru:Ti=1:3, $f=2,5$ MHz) [144].

Ispitivanjem čestica dobijenih u horizontalnom reaktoru kvantitativnom XRD analizom nije utvrđeno prisustvo strukture jezgro/ljuska. Za razliku od njih, kod čestica RuO₂/TiO₂ sintetizovanih u vertikalnom reaktoru je potvrđena struktura jezgro/ljuska dodatnom analizom metodom anularnog tamnog polja pod velikim uglom (eng. *High Angle Annular Dark Field*, HAADF). Dobijene su sferne čestice veličine do 700 nm, sa raspodelom veličine čestica prikazanom na Sl. 18 [144].



Sl. 18 Raspodela veličine čestica kod kompozita RuO₂/TiO₂ dobijenog metodom USP u vertikalnom reaktoru [144].

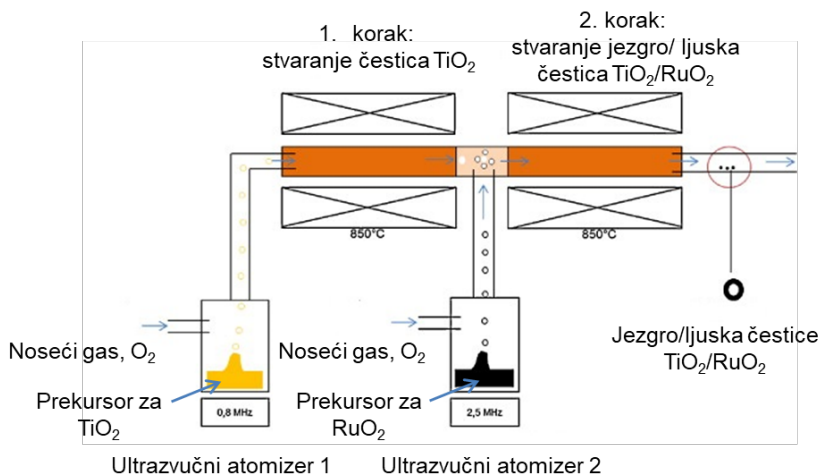
Postupak dobijanja čestica RuO₂/TiO₂ u vertikalnom reaktoru uključuje pet stupnjeva (Sl. 19).



Sl. 19 Postupak formiranja struktura RuO₂/TiO₂ u jednom koraku [144].

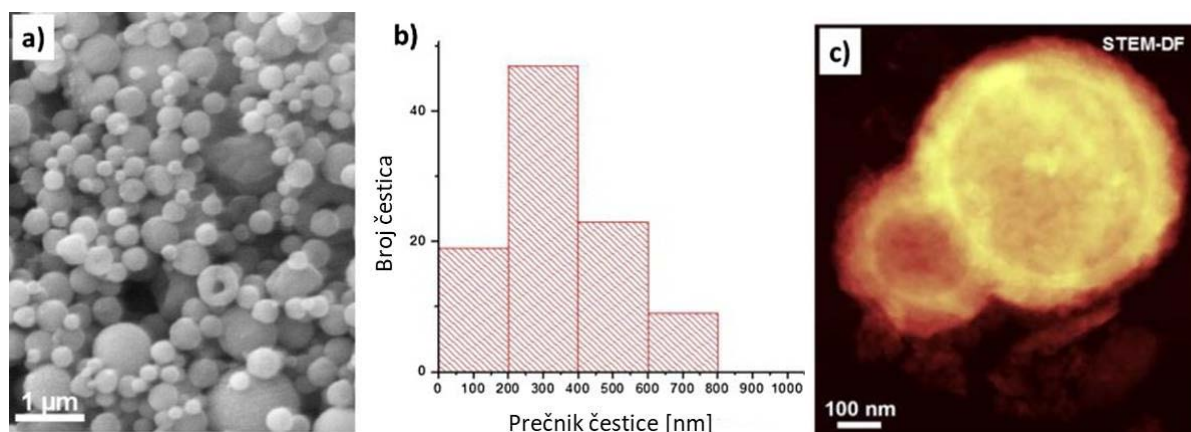
Pored čestica sa strukturom jezgro/ljuska, dobijaju se i čestice drugih struktura, kao što su šuplje i čvrste čestice. Do stvaranja šupljih čestica možda dolazi usled neodigravanja svih reakcija do kraja. Iako se javljaju čvrste čestice, vreme zadržavanja kapljica u reaktoru ipak nije dovoljno veliko da bi se stvorila idealna struktura jezgro/ljuska.

Najzad, kompozit $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sa idealnom strukturom jezgro/ljuska je uspešno sintetizovan u višestepenom horizontalnom reaktoru, koji omogućava prostorno razdvajanje komponenti prekursora davanjem još jednog atomizera. Na Sl. 20 je prikazan modifikovan uređaj za sintezu čestica metodom ultrazvučne sprej pirolize korišćen za dobijanje sferičnih čestica RuO_2 (jezgro) / TiO_2 (ljuska) [146].



Sl. 20 Eksperimentalna postavka za sintezu $\text{RuO}_2(\text{jezgro})/\text{TiO}_2(\text{ljuska})$ metodom USP u dva koraka [146].

U prvi atomizer se unosi prekursor tetra-*n*-butilortotitanat i uz pomoć ultrazvuka frekvencije od 0,8 MHz dolazi do stvaranja aerosola koji se kiseonikom kao nosećim gasom prenosi u prvu cevnu peć, gde dolazi do stvaranja čestica TiO_2 . U drugom atomizeru se od rastvora RuCl_3 stvara aerosol na 2,5 MHz, koji zatim biva dodat u struju očvrstlog TiO_2 nastalog u prvoj zoni. Dalje se ova smeša, takođe pomoću kiseonika kao nosećeg gasa, prenosi kroz drugu zonu gde dolazi do stvaranja željenih čestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ strukture jezgro/ljuska (Sl. 21). U poslednjem koraku se dobijene čestice razdvajaju od nosećeg gasa i skupljaju u flaši napunjenom vodom.



Sl. 21 (a) Tipična slika morfologije čestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizovanih metodom sprej pirolize u dva koraka, (b) raspodela veličine čestica, (c) STEM slika čestice $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ strukture jezgro/ljuska [146].

Analiza čestica sa Sl. 21a pokazuje prisustvo skoro idealnih sfera, sa najzastupljenijim srednjim prečnikom između 100 i 600 nm (Sl. 21b). Dalja analiza uzorka metodom STEM pokazuje značajan udeo submikronskih čestica strukture jezgro/ljuska (približno 70 % ovih čestica u uzorku) (Sl. 21c).

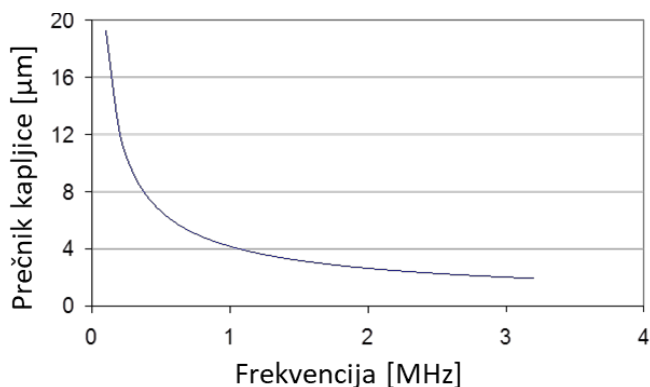
- Veličina čestica dobijenih metodom USP

Stvaranje kapljica aerosola je prvi proces koji se događa tokom USP. Veličina kapljica može da se kontroliše menjanjem raznih parametara, kao što su površinski napon, gustina rastvora i frekvencija

na kojoj radi atomizer [147]. Kapljice manjih dimenzija je moguće dobiti na višim frekvencijama. Veličina kapljica može da se predvidi u skladu sa jednačinom:

$$D_k = 0,34 \left(\frac{8\pi\gamma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

gde je D_k prečnik kapljice aerosola [m], γ [N m⁻¹] površinski napon, ρ [kg m⁻³] gustina rastvora i f [MHz] frekvencija ultrazvuka. Kod sinteze nanočestica se uglavnom koristi ultrazvuk visokih frekvencija (>1 MHz). Na primeru sinteze čestica bakra [144] metodom USP prikazana je zavisnost veličine kapljice aerosola od primenjene frekvencije ultrazvuka (Sl. 22).

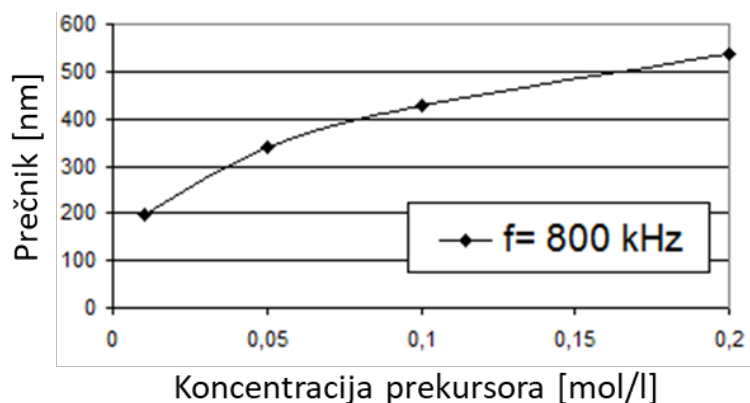


Sl. 22 Zavisnost veličine kapljice aerosola od frekvencije ultrazvuka [144].

Povećanje frekvencije vodi ka smanjenju kapljica. Na osnovu ove vrednosti mogu da se izračunaju i veličine dobijenih čestica (jednačina 1), uz pretpostavku da se svaka kapljica pretvori u česticu i da tokom atomizacije ne dolazi do spajanja kapljica, a u skladu sa jednačinom 2 [144]:

$$D_{\check{c}} = D_k (c_p M_{Cu} / \rho_{Cu} M_p)^{1/3} \quad (2)$$

gde je $D_{\check{c}}$ srednji prečnik čestice, D_k srednji prečnik kapljice, M_{Cu} molarna masa bakra, ρ_{Cu} gustina bakra, c_p i M_p koncentracija i molarna masa prekursora (u ovom slučaju CuSO₄). Izračunate vrednosti prečnika dobijenih čestica u zavisnosti bakra, od koncentracije prekursora prikazane su na Sl. 23.



Sl. 23 Izračunate vrednosti prečnika čestica Cu dobijenih metodom USP u zavisnosti od koncentracije prekursora [144].

Veličina čestica opada sa razblaženjem rastvora prekursora. Nakon stvaranja kapljica aerosola, sprej piroliza se odvija u tri glavna koraka:

1. skupljanje kapljice usled isparavanja
2. konverzija prekursora u metal
3. stvaranje čvrste čestice

Difuzija jona tokom isparavanja se odvija mnogo brže od skupljanja kapljice i dostiže stacionarno stanje pre nego što dođe do značajnijih promena u veličini kapljice. U Tab. 5 je dato poređenje izračunatih i dobijenih vrednosti prečnika čestica [144].

Tab. 5 Eksperimentalno izmereni i teorijski predviđene dimenzije čestica bakra dobijenih metodom USP [144]

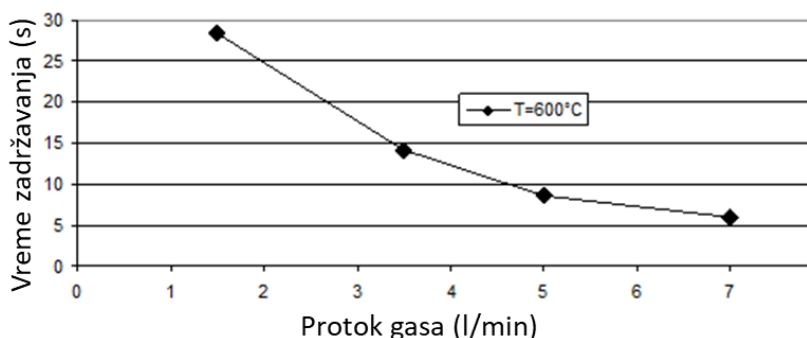
	Koncentracija rastvora prekursora [mol/l]		
	0,05	0,1	0,2
	Veličina čestice (nm)		
Izračunate vrednosti	339	427	538
Eksperimentalni podaci dobijeni kada se kao prekursor koristio CuSO ₄	30 - 34	350 - 560	125 - 710
Eksperimentalni podaci dobijeni kada se kao prekursor koristio (CH ₃ COO) ₂ Cu	240 - 559	Nije izmereno	285 - 651

Vreme zadržavanja, dostignuto prilikom sinteze čestica Ag u vertikalnom reaktoru, a izračunato iz jednačine 3, je duže od vremena zadržavanja kad se za sintezu koristio horizontalni reaktor (144).

$$t = \frac{A l T_I}{Q T_R} \quad (3)$$

Gde je t vreme zadržavanja, A površina poprečnog preseka kvarcne peći, l dužina zone zagrevanja, Q protok gasa, T_I sobna temperatura, a T_R temperatura reakcije.

Na Sl. 24 je prikazana zavisnost vremena zadržavanja kapljica u vertikalnom reaktoru od brzine protoka nosećeg gasa (144).



Sl. 24 Zavisnost vremena zadržavanja čestica u reaktoru od brzine protoka gasa tokom sinteze metodom USP u vertikalnom reaktoru [144].

2. 6. 1. 2. Galvanska izmena

Jedna od tehnika za dobijanje strukture jezgro/ljuska je zamena metala nataloženog na nosaču drugim plemenitijim i elektrokatalitički aktivnijim metalom. U ovom postupku se u prvom koraku pomoću potpotencijalnog taloženja (PPT) manje plemeniti metal taloži na nosač u monosloju, a zatim se galvanskom izmenom menja željenim plemenitijim metalom [149].

Voltin niz određuje koji metal može da zameni drugi metal, u zavisnosti od standardnih potencijala metala. Ako je manje plemeniti metal A uronjen u rastvor soli plemenitijeg metala, B^{n+} , metal B će zameniti metal A. Površina metala A će početi da se rastvara, dajući jone A^{m+} i predavajući elektrone B^{n+} . Kako B^{n+} primaju elektrone (redukuju se), oni formiraju sloj na površini metala A. Ovom tehnikom se dobija samo jedan sloj metala jer se proces završava kada se na površini metala koji se cementira oformi monosloj metala koji se taloži, pošto više ne postoji galvanski spreg između metalne površine u direktnom kontaktu sa elektrolitom.

Ovu tehniku su prvi upotreбили Adžić i saradnici [150], kada su bakar nataložen metodom PPT zamenili monoslojem plemenitog metala, nakon uranjanja u rastvor jona plemenitog metala.

Pengpeng [151] je kontrolisao debljinu Pt slojeva tako što je ponavljao postupak PPT bakra na srebru i zatim menjanjem sa platinom. Anlize su pokazale da se morfologija slojeva Pt menja od ultrafinog epitaksijalnog filma u slučaju jednog ili dva atomska sloja do fino dispergovanih nanoostrva u slučaju četiri i više atomskih slojeva.

3. Eksperimentalni deo

3. 1. Sinteza materijala

Primenjeni pristupi za sintezu materijala se uopšteno mogu podeliti na *in-situ* i *ex-situ*. U *in-situ* pristupu istovremeno se sintetizuju obe čvrste faze i pri tome se međusobno impregniraju, odnosno, preciznije, podloga se impregnira česticama katalizatora. *Ex-situ* pristup metodi podrazumeva prethodne nezavisne sinteze jedne (semi *ex-situ*) ili obe čvrste faze, koje se potom mešaju u cilju impregnacije ili kombinacije. *In-situ* pristup je primenjen za dobijanje kompozita RuO₂-TiO₂ i Pt-TiO₂ ultrazvučnom sprej pirolizom. Pored *in-situ* pristupa, na sintezu kompozita Pt/TiO₂ su primenjeni i semi *ex-situ* i *ex-situ* pristup. *Ex-situ* pristup je primenjen kod sinteze metodom USP, kao i kod hidrotermalne sinteze. Naime, u oba slučaja su pre sinteze zasebno pripremljene koloidne disperzije platine i TiO₂. Platina je dobijena poliol postupkom, dok je koloidna disperzija TiO₂ sintetizovana hidrotermalnom hidrolizom. Zatim se, tokom *ex-situ* sinteza, bilo ultrazvučnom sprej pirolizom, bilo hidrotermalnom sintezom, mešaju ove dve faze. Tokom mešanja dolazi do impregnacije podloge TiO₂ platinskim česticama. Semi-*ex-situ* metoda je primenjena kod sinteze metodom USP. Podrazumevala je mešanje pomenutog koloida TiO₂ (ili praha TiO₂) sa rastvorom hloroplatinaste kiseline. Tokom sinteze je, uz pomoć vodonika, dolazilo do redukcije jona platine i stvaranja metalnih čestica platine, koje su se impregnirale na podlogu TiO₂.

3. 1. 1. Sinteza TiO₂

TiO₂ je sintetizovan u dva oblika, kao prah i koloidna disperzija, metodom forsirane hidrolize rastvora TiCl₃. Procedura se sastoji u sledećem: Rastvor TiCl₃ (Sigma Aldrich, 12 mas. % TiCl₃ u HCl) je dodavan kap po kap u ključali vodeni rastvor HCl koncentracije 0,7 mol dm⁻³, do postizanja koncentracije Ti³⁺ koji će hidrolizom dati 21,5 g dm⁻³ čvrste faze TiO₂. Tokom 90 min ključanja pod refluksom, beli prah TiO₂ se formirao kao talog, dok je deo čvrste faze TiO₂ ostao dispergovan u rastvoru. Dobijeni talog je centrifugiranjem odvojen od rastvora, ispran vodom i osušen na sobnoj temperaturi, a zatim je jedan deo dobijenog praha termički tretiran na 450 °C. Stabilan deo reakcione smeše, tj. koloidna disperzija TiO₂, je razblažen vodom do pH 4, a zatim ultrafiltriran u cilju povećanja koncentracije dispergovane faze (do 0,4 g/L). Ovako dobijeni prahovi TiO₂ (termički tretiran i netretiran), kao i stabilna koloidna disperzija TiO₂, naknadno su korišćeni u sintezi kompozita Pt/TiO₂.

3. 1. 2. Sinteza Pt

Kao i u slučaju TiO₂, i čestice Pt su dobijene u dva oblika – prah i stabilna koloidna disperzija. Za sintezu Pt u obliku praha je korišćena metoda ultrazvučne sprej pirolize, dok je stabilna koloidna disperzija Pt dobijena standardnim poliol postupkom [152].

3. 1. 2. 1. Sinteza koloidne disperzije Pt

Koloidna disperzija Pt je sintetizovana standardnim poliol postupkom. Smeša etilen-glikola, koji služi kao redukujuće sredstvo, ali i stabilišuće za nastalu čvrstu fazu Pt, i rastvor hloroplatinaste kiseline (H₂PtCl₆, 8 mas. % Pt, Sigma Aldrich) su mešani 15 min na sobnoj temperaturi. Nakon toga, postepeno je dodavan rastvor 0,1 M NaOH do postizanja pH 12. Tako dobijena smeša je tretirana u mikrotalasnom reaktoru 1 min pri snazi od 70 W, čime je dobijena stabilna disperzija čestica platine (ravnomerno mrko zamućenje je nastalo od početnog transparentno žuto-narandžastog rastvora).

3. 1. 2. 2. USP sinteza Pt

U sintezi Pt metodom USP kao prekursor je korišćen vodeni rastvor H₂PtCl₆xH₂O (Sigma Aldrich), koncentracije 2 i 4 g/L. Sinteze su se odvijale u dvostepenom reaktoru, šematski prikazanom na Sl. 15, pri različitim temperaturama (400 i 500 °C). Parametri sinteza su prikazani u Tab. 6.

Fontanizacijom rastvora prekursora u ultrazvučnom atomizeru (1,7 MHz) se na sobnoj temperaturi dobijaju fine kapljice rastvora u obliku aerosola. Nastali aerosol se dalje azotom (Sl. 15c) pronosi kroz prvu cevnu peć (Sl. 15e) protokom od 1,5 L/min. U drugu zonu se uvodi vodonik (Sl. 15d) protokom od 0,5 L/min kojim se Pt⁴⁺ redukuju do metalne Pt. Peći su pre početka sinteze zagrejane na željenu temperaturu. Dobijene čestice Pt su prikupljane u bocama ispunjenim etanolom (Sl. 15h).

Tab. 6 Eksperimentalni parametri USP sinteze metalne Pt

Uzorak	Koncentracija prekursora, g/L	Temperatura, °C	Protok gasa u 1. zoni	Protok gasa u 2. zoni
1	2	500		
2	4	400	1,5 L/min N ₂	1,5 L/min N ₂ + 0,5 L/min H ₂
3	4	500		

3. 1. 3. USP sinteza kompozita RuO₂/TiO₂

Kompoziti RuO₂/TiO₂ su sintetizovani u obliku praha metodom ultrazvučne sprej pirolize u jednostepenom reaktoru, šematski prikazanom na slici Sl. 12. Kao polazni materijali za sintezu su korišćeni rastvori tetra-*n*-butil-ortotitanata i rutenijum(III)-hlorida. Sve hemikalije su bile Merk, Nemačka. Pošto je rastvor tetra-*n*-butil-ortotitanata nestabilan u vodenoj sredini, pre dodavanja u reakcionu smešu je stabilizovan dodatkom koncentrovanog rastvora HCl. Na ovaj način je izbegnuta njegova hidroliza do TiO₂, odnosno sprečeno je nekontrolisano stvaranje TiO₂ pre početka sinteze.

Težište pri *in-situ/ex-situ* pristupu dato je ultrazvučnoj sprej pirolizi s obzirom na to da eksperimentalna postavka metode dozvoljava i prostorno-vremensko razdvajanje toka sinteze. Naime, kao što će biti detaljnije opisano u nastavku eksperimentalnog dela, kod prostorno nerazdvojene jednovremene USP sinteze, prekursori se pogodno ultrazvučno raspršuju, a nastala aerosol faza se transportuje kroz peć na povišenoj temperaturi. Procesu raspršivanja mogu se podvrgnuti rastvori prekursora (*in-situ* pristup) ili prethodno sintetizovane stabilne disperzije odgovarajućih čvrstih faza komponenti kompozita (*ex-situ* pristup). Višekomponentni materijali metodom USP se mogu dobiti i ukoliko se sinteze pojedinih komponenti prostorno razdvoje, tako da se posebno generiše aerosol i čvrsta faza nosača (u formi jezgra) na koju se neposredno nanose aerosolovi aktivnih komponenti u formi ljuske (jednokomponentne ili višekomponentne, u formi jednoslojne ili višeslojne ljuske). Kao i u slučaju prostorno nerazdvojene jednovremene, i kod ove prostorno-vremenski razdvojene sinteze mogu postojati *in-situ* i *ex-situ* varijante u zavisnosti od stanja prekursora. U eksperimentalnom delu obrađivani su materijali dobijeni prostorno nerazdvojenom USP sintezom.

Eksperimentalna postavka je bila zasnovana na sledećoj proceduri: pre početka sinteze u ultrazvučni atomizer (Gauspol 9001, RBI/Francuska) su uneti rastvori tetra-*n*-butil-ortotitanata i RuCl₃, u takvim količinama da molski odnos Ru:Ti u krajnjoj smeši mešanog oksida RuO₂/TiO₂ bude 25:75. Prvi korak sinteze obuhvata fontanizaciju unete smeše rastvora u ultrazvučnom atomizeru na sobnoj temperaturi, pri rezonantnoj frekvenciji od 5,5 MHz. Na taj način se dobijaju fine kapljice smeše u obliku aerosola. U sledećem koraku se dobijeni aerosol uz pomoć gasa O₂, protokom od 3 L/min, pronosi kroz cevnu peć sa tri odvojene zone zagrevanja (Thermostar, Ahen). Tokom prolaska kroz cevnu peć na povišenim temperaturama (200 i 800 °C) dolazi do simultane konverzije prekursora u okside i transformacije oba oksida (RuO₂ i TiO₂) u odgovarajuće kristalne strukture. Pomenute transformacije hlorida soli u odgovarajuće okside usled termičkog tretmana su uobičajene i poznate u literaturi [25,26]. Dobijeni mešani oksid RuO₂/TiO₂ u obliku praha se dalje prenosi u drugi reaktor, gde se u elektrostatičkom polju na 500 °C u obliku prevlake nanosi na ekspanzirani titan. Zahvaljujući svom površinskom naelektrisanju, čestice se elektrostatički skupljaju na anodi od ekspaniranog titana primenom elektrostatičkog polja visokog intenziteta. Istovremenim termičkim tretmanom se osigurava adhezija čestica i njihova strukturna stabilnost. Elektrostatičko polje visokog napona uz pomoć titana i pomoćne elektrode, koji su služili kao dva pola (30 kV, 0,08 mA, Elteks, Elektrostatik-GmbH, Weil am Rein, Nemačka). Čestice RuO₂/TiO₂ koje se nisu zalepile za titansku anodu su sakupljene u boci sa vodom (Sl. 12).

Metodom USP su dobijena dva seta kompozita RuO₂/TiO₂ u obliku praha, u zavisnosti od primenjene temperature sinteze. U prvom slučaju temperatura je bila 200 °C, a u drugom 800 °C, dok je u oba slučaja nominalni molski odnos Ru:Ti u sintezi mešanog oksida bio konstantan, odnosno 25:75. Kako su rezultati kasnije elementarne analize metodom SEM/EDX pokazali ne samo da je udeo Ru u oba dobijena kompozita veći od nominalnog, već da je i njegov udeo u kompozitu sintetizovanom na višoj temperaturi (RuO₂/TiO₂(800)) znatno veći od udela u kompozitu dobijenom na nižoj temperaturi (RuO₂/TiO₂(200)), pre elektrohemijske analize je sastav prevlake od kompozita RuO₂/TiO₂(800) dodatkom rastvora TiCl₃ u njegovu vodenu suspenziju podešen na odnos dobijen za prah RuO₂/TiO₂(200). Ova suspenzija je korišćena za pripremu elektroda za elektrohemijsko ispitivanje prahova i na taj način su poređena svojstva prevlaka u zavisnosti od temperature sinteze uz poništavanje efekta koji bi mogao da bude posledica razlike u sastavima prevlaka. Prevlaka dobijena na ovaj način je označena sa (RuO₂/TiO₂(800cc)), pri čemu su anode dobijene od njega označene sa (RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti).

3. 1. 4. Sinteza kompozita Pt/TiO₂

Kompoziti TiO₂/Pt su sintetizovani hidrotermalnom i USP metodom, pristupima *in-situ*, *semi-ex-situ* i *ex-situ* (Tab. 7).

Tab. 7 Pregled metoda i odgovarajućih prekursora korišćenih za sintezu kompozita Pt/TiO₂

Naziv metode		USP		Hidrotermalna metoda	
Pristup		Semi-ex-situ	In -situ	Ex-situ	
Prekursori	TiO ₂	Koloidna disperzija TiO ₂	Rastvor tetra- <i>n</i> -butil-ortotitanata	Koloidna disperzija TiO ₂	Prah TiO ₂
	Pt	Rastvor H ₂ PtCl ₆		Koloidna disperzija Pt	

3. 1. 4. 1. Sinteza kompozita Pt/TiO₂ metodom ultrazvučne sprej pirolize

Metodom ultrazvučne sprej pirolize su sintetizovana dva seta uzoraka Pt/TiO₂ (Tab. 7), primenjujući *semi-ex-situ* i *in-situ* pristupe. U oba slučaja vodeni rastvor hloroplatinaste kiseline (Alfa Aesar, 99,9 %, H₂PtCl₆xH₂O), koncentracije 2 g/L, je služio kao prekursor za čestice platine, uz vodonik kao redukciono sredstvo za Pt. Kao prekursor za čestice TiO₂ u *semi-ex-situ* pristupu je korišćena stabilna koloidna disperzija TiO₂, čija je sinteza opisana u poglavlju 3.1.1, dok je u *in-situ* pristupu korišćen rastvor tetra-*n*-butil-ortotitanata (Merck, 0,99 g/cm³, 340,32 g/mol). Pripremljeni rastvor tetra-*n*-butil-ortotitanata (odnosno koloidna disperzija TiO₂ u slučaju *semi-ex-situ* pristupa) je pre početka sinteze mešan sa vodenim rastvorom H₂PtCl₆ u takvim zapreminskim odnosima da u krajnjem kompozitu Pt/TiO₂ maseni udeli platine budu 5, odnosno 20 %.

Korišćena je ista eksperimentalna postavka dvostepenog reaktora kao i kod sinteze Pt (Sl. 15). Smeša prekursora je, pre početka sinteza, prenetu u ultrazvučni generator (Sl. 15b). Fontanizacijom unete smeše se u ultrazvučnom generatoru (2,5 MHz) na sobnoj temperaturi dobijaju fine kapljice u obliku aerosola. Nastali aerosol se dalje nosi kroz prvu cevnu peć (Sl. 15e) azotom (Sl. 15c), protokom od 1 L/min. U drugu zonu se uvodi vodonik (Sl. 15d) pri protoku od 1 l/min kojim se Pt⁴⁺ redukuje do metalne Pt. Peći su pre početka sinteze zagrejane na željenu temperaturu. Dobijene čestice su prikupljane u bocama ispunjenim etanolom (Sl. 15h).

Uzorci su sintetizovani na tri različite temperature: 500, 650 i 800 °C. Na osnovu eksperimentalne postavke, odnosno dužine cevi i protoka gasa kroz cevi, ustanovljeno je da je minimalna potrebna temperatura za redukciju 500 °C. Eksperimentalni uslovi sinteze kompozita Pt/TiO₂ su prikazani u Tab. 8.

Pored sinteza čiji su parametri prikazani u Tab. 8, pokušana je i sinteza sa *ex-situ* pristupom. U ovom pristupu, kao prekursor je korišćena smeša stabilnih koloidnih disperzija čestica TiO₂ i Pt. Ove koloidne disperzije su dobijene pre sinteze USP (Poglavljja 3.1.1 i 3.1.2.1., redom). Smeša pomenutih koloidnih disperzija je uneta u ultrazvučni generator čija rezonantna frekvencija je

podešena na 2,5 MHz. Međutim, jačina raspršivača USP nije bila dovoljno velika da bi se generisao aerosol koji bi dalje uz pomoć gasa bio prenet u cevnu peć tako da sinteza nije dalje vođena.

Tab. 8 Eksperimentalne postavke USP tokom sinteze kompozita Pt/TiO₂

Uzorak	Koncentracija za dobijanje TiO ₂	prekursora	Projektovani udeo Pt u Pt/TiO ₂ , mas. %	Temperatura sinteze, °C
<i>In-situ</i> sinteza: tetra- <i>n</i> -butil-ortotitanat, mol dm ⁻³				
1				500
2			5	650
3	0,1			800
4				500
5			20	650
6				800
<i>Semi ex-situ</i> sinteza: koloid TiO ₂ , g/L				
7				500
8			5	650
9	0,4			800
10				500
11			20	650
12				800

Takođe, osnovna elektrohemijaska ispitivanja su pokazala da kompoziti sa masenim udelom Pt od 5 % nisu dovoljno aktivni pa oni dalje nisu podvrgavani daljim fizičko-hemijskim ispitivanjima.

3. 1. 4. 2. Hidrotermalna sinteza kompozita Pt/TiO₂

Kompoziti Pt/TiO₂ su sintetizovani hidrotermalnom metodom koristeći *ex-situ* pristup. Dobijena su dva seta uzoraka. U prvom slučaju, izvor TiO₂ je bio prah TiO₂, a u drugom slučaju stabilna koloidna disperzija TiO₂ (dobijanje ovih prekursora je opisano u poglavlju 3.1.1.). Radi poređenja elektrohemijskih svojstava, čestice koloidne platine su *ex-situ* pristupom nanete i na komercijalni ugljenični prah (Vulcan XC-72R, C) na isti način kao što su nanete i na sintetizovani prah TiO₂.

Česice Pt su nanete na sintetizovani materijal TiO₂, kao i na komercijalni ugljenični prah, sledećom procedurom. 20 mg dobijenog praha TiO₂ (ili C) je dispergovano u 20 ml destilovane vode i ultrazvučno tretirano 15 min. Tako pripremljena suspenzija je prenet u sud od 150 ml, koji je dopunjen rastvorom 2 M H₂SO₄. Dobijena smeša je mešana 15 min na magnetnoj mešalici, pre nego što je u nju dodata koloidna disperzija platine. Mešanje je nastavljeno još 3 h. Nakon završetka mešanja, dobijeni kompozit Pt/TiO₂ u obliku praha (odnosno Pt/C) je filtriran i ispran vodom, a nakon sušenja na vazduhu termički je tretiran na 160 °C u atmosferi azota.

3. 2. Karakterizacija materijala

3. 2. 1. Fizičko-hemijska karakterizacija materijala

3. 2. 1. 1. Difrakcija X zraka

Kristalna struktura sintetizovanih uzoraka RuO₂/TiO₂, Pt/TiO₂ i TiO₂ ispitivana je metodom difrakcije X zraka (eng. *X-ray diffraction*, XRD) na rendgenskom difraktometru za polikristalne uzorke Ultima IV Rigaku (Rigaku Corporation 3-9-12, Matsubara-cho, Akishima-shi, Tokyo 196-8666, Japan), opremljenom bakarnom katodom K $\alpha_{1,2}$ kao izvorom zračenja (generatora napona od 40,0 kV i generatora struje od 40,0 mA). Ispitivani uzorci su snimani u rasponu 2θ od 20 do 90°, sa korakom skeniranja od 0,05° i pri brzini skeniranja od 5° min⁻¹. Identifikacija faza u uzorcima obavljena je pomoću programa Rigaku PDXL2.

3. 2. 1. 2. Skenirajući elektronski mikroskop

Izgled sintetizovanih čestica TiO_2 , Pt/TiO_2 , $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, ugrađenost čestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ u anodu Ti, kao i poprečni presek dobijene anode su ispitani uz pomoć skenirajućeg elektronskog mikroskopa (eng. *Scanning electron microscope*, SEM), korišćenjem uređaja JSM 5800 (20keV), Jeol, Japan, kojoj je pridružena metoda EDS, Oxford Inca 3.2. i MIRA VP, Tescan, Češka.

Elementalni sastav čestica je dobijen metodom spektroskopije X-zraka sa diseprijom energije (EDS), pridruženom skenirajućem elektronskom mikroskopu.

3. 2. 1. 3. Transmisioni elektronski mikroskop

Morfološka svojstva kompozita Pt/TiO_2 sintetizovanog metodom USP sa *in-situ* pristupom ispitivana su metodom STEM ADF slike tamnog kružnog polja (eng. *annular dark field*, ADF), a izgled čestica Pt dobijenih USP sintezom je ispitivan metodom transmisionog elektronskog mikroskopa (eng. *transmission electron microscope*, TEM).

3. 2. 1. 4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom i Ramanska spektroskopija

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom prahova TiO_2 sintetizovanih hidrotermalnim postupkom i prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ su snimani u transmisionom modu, između 400 i 3500 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR, BOMEM spektrometar, Broun & Hartmann). Uzorci su usitnjeni i pomešani sa kalijum-bromidom, na oko 1–2 mas % uzorka u odnosu na KBr, i dobijeni prah je upresovan u providnu pilulu hidrauličnom presom.

Ramanskom spektroskopijom su na sobnoj temperaturi ispitivani prahovi $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, pomoću spektrometra Jobin Yvon, model T64000. Ar^+/Kr^+ jonski kontinualni laser na talasnoj dužini od 514,5 nm, u spektralnom opsegu 50–800 cm^{-1} , je korišćen kao izvor svetlosti. Korišćen je detektor Symphony 1024 × 256 Cryogenic Open Electrode CCD detektor. Veličina piksela je iznosila 26 × 26 μm , dok je površina slike bila 26,6 × 6,7 mm. Električni signal iz detektora se pojačava u pretpojačavaču, a zatim se preko brojača skuplja u računar. T64000 sistem je opremljen sa tri holografski zapisane rešetke koje imaju 1800 zarezova/mm i definišu spektralni interval od 0–950 nm.

3. 2. 1. 5. Termogravimetrijska analiza i diferencijalna termijska analiza

Termogravimetrijska analiza (eng. *Thermogravimetric analysis*, TGA) i diferencijalna termička analiza (eng. *Differential thermal analysis*, DTA) prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ urađene su na uređaju Q5000 (TA Instruments, SAD). Uzorci su zagrevani od 25 do 1000 °C u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja od 5 °C min^{-1} .

3. 2. 1. 6. Analiza raspodele veličine čestica

Metodom dinamičkog rasipanja svetlosti (eng. *Dynamic light scattering*, DLS) ispitivana je raspodela veličina čestica (eng. *particle size distribution*, PSD) u koloidnoj disperziji TiO_2 koja je u ravnoteži sa talogom i suspenzija taloga, koje su dobijene forsiranom hidrolizom rastvora TiCl_3 , kao što je opisano u poglavlju 2.2.1. Pre analize praha, on je osušen i ponovo dispergovan u vodi i u smeši vode i etilen-glikola (voda+etilen-glikol). Metodom DLS ispitana je i raspodela veličine čestica Pt dobijenih metodom USP (sinteza opisana u poglavlju 3. 1. 2. 2.). Korišćen je uređaj Zeta-sizer Nano ZS instrument, Malvern Instruments Ltd., UK.

3. 2. 2. Elektrohemijaska karakterizacija materijala

3. 2. 2. 1. Priprema uzoraka za elektrohemijaska ispitivanja

Sintetizovani kompoziti Pt/TiO_2 i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ su pripremljeni za elektrohemijasko ispitivanje suspendovanjem prahova, naknadno termički tretiranih ili netretiranih, u vodi, i nanošenjem u tankom sloju (0,31 mg cm^{-2}) na elektrodu od staklastog ugljenika (eng. *glassy carbon*, GC). Naneti

sloj se sušio na sobnoj temperaturi na vazduhu i nakon sušenja bio je prekriven slojem rastvora nafiona (Nafion[®], 10 mas. % rastvor razblažen vodom, zapreminski odnos 1:100). Na taj način se osiguravala dobra adhezija nanetog sloja za elektrodu.

Pre nanošenja na elektrodu GC, vodene suspenzije, koncentracije 3 mg cm^{-3} , su homogenizovane ultrazvučnim tretmanom u trajanju od 1 h (40 kHz, 70 W). Uzorci Pt/TiO₂ su elektrohemijski ispitivani samo u stanju u kome su sintetizovani. Uzorak RuO₂/TiO₂(800) je nanet na elektrodu GC u stanju u kom je sintetizovan, nakon sušenja na 120 °C h i nakon žarenja na 450 °C u trajanju od 24 h i 20 min, redom. Prah RuO₂/TiO₂(200) je ispitivan samo nakon žarenja na 450 °C, jer je u pripremljenom stanju i nakon sušenja na 120 °C bio nestabilan na elektrodi nakon uranjanja u elektrolit, a samim tim nepogodan za elektrohemijska ispitivanja u tom stanju. Termički tretman prahova RuO₂/TiO₂ je upotrebljen u cilju ispitivanja uticaja termičkog režima na svojstva prahova dobijenih metodom USP, jer je identičan režim (sušenje na 120 °C i žarenje na 450 °C) primenjivan i tokom pripreme prevlaka od ovih prahova na anodama od Ti.

Prevlake RuO₂/TiO₂ na Ti su dobijene njihovim nanošenjem na šipke od titana (prečnik 3 mm, do visine od 1 cm) iz suspenzije prahova RuO₂/TiO₂ u 2-propanolu (koncentracije $17,5 \text{ mg cm}^{-3}$), prethodno ultrazvučno homogenizovane (40 kHz, 70 W). Pre nanošenja prevlake, šipke Ti su peskarane, a zatim dodatno očišćene potapanjem u vreli rastvor koncentrovane HCl. Prevlake su nanošene premazivanjem u šest koraka. Nakon svakog nanošenja, sloj je sušen na 120 °C i žaren na 450 °C, po 5 min. Kada je završeno sa svih 6 koraka premazivanja (ukupno 1 mg cm^{-2}), anoda je 20 min žarena na 450 °C. Na ovaj način su dobijene aktivirane titanske anode (ATA).

3. 2. 2. 2. Elektrohemijska merenja

Sva ispitivanja prahova na staklastom ugljeniku su obavljena u troelektrodnom sistemu, gde je sloj praha na elektrodi GC služio kao radna elektroda, platinska žica je bila pomoćna elektroda, dok je kao referentna elektroda korišćena Ag/AgCl ili zasićena kalomelova (eng. *saturated calomel electrode*, SCE) elektroda, koristeći potencijostat/galvanostat, model SP-200 (Bio-Logic SAS, Francuska). Svi potencijali u disertaciji su izraženi prema SCE.

Prahovi RuO₂/TiO₂ su na staklastom ugljeniku elektrohemijski ispitani metodama ciklične voltametrije (CV) i spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) koristeći rastvore 1 M H₂SO₄ i 5 M NaCl (pH 2) kao elektrolite. Merenja CV su rađena pri brzini promene potencijala od 50 mV s^{-1} .

Elektrohemijski odgovor uzoraka Pt/TiO₂ je ispitan metodom CV u 1 M HClO₄, takođe pri promeni brzine potencijala od 50 mV s^{-1} , kao i polarizacionim merenjima (eng. *linear sweep polarisation*, LSV) u reakciji redukcije kiseonika, koristeći rastvor 1,0 M H₂SO₄ zasićen kiseonikom kao elektrolit, pri promeni brzine potencijala od 1 mV s^{-1} .

Uzorci RuO₂/TiO₂ su dodatno ispitani i u obliku prevlaka na Ti, čime se dobijaju aktivirane titanske anode (ATA). Dobijene anode su bile podvrgnute sledećim elektrohemijskim merenjima: ubrzani test stabilnosti (UTS), linearna polarizacija u reakcijama izdvajanja kiseonika i hlora, ciklična voltametrija pre testa stabilnosti i nakon njega i spektroskopija elektrohemijske impedancije.

Pomoću ubrzanog testa stabilnosti se kontrolisanom razgradnjom prevlaka anoda, odnosno elektrolizom, u laboratorijskim uslovima vrši procena trajanja anoda u industrijskoj hlor-alkalnoj elektrolizi. Laboratorijski parametri se podešavaju tako da uslovi u kojima se odigrava elektroliza pogoduju znatno bržoj razgradnji prevlaka nego što je to slučaj u industrijskim uslovima. Tokom elektrolize se paralelno odigravaju dve reakcije: izdvajanja kiseonika i hlora. Kako reakcija izdvajanja kiseonika ima mnogo veći udeo u ukupnoj gustini struje, a prevlake anode u obliku RuO₂-TiO₂ su nestabilne tokom izdvajanja kiseonika, UTS se izvodi pri gustini struje većoj od industrijske. Takođe, za razliku od industrijske elektrolize gde se kao elektrolit koristi koncentrovani rastvor NaCl, UTS se izvodi u razblaženom rastvoru koji takođe doprinosi bržoj razgradnji prevlaka. U skladu sa prethodnom diskusijom, UTS u ovoj disertaciji je rađen galvanostatski pri gustini struje od $2,0 \text{ A cm}^{-2}$, na temperaturi od 21 °C. Kao elektrolit je korišćen 0,5 M rastvor NaCl, čija je vrednost pH podešena na 2 pomoću rastvora HCl.

Merenja CV su urađena u elektrolitima 1,0 M H₂SO₄ i 5 M NaCl (pH 2), pri brzini promene potencijala od 50 mV s⁻¹. Polarizaciona merenja (LSV) su urađena u reakciji izdvajanja kiseonika (RIK, elektrolit 1,0 M H₂SO₄) i hlora (RIH, elektrolit 5,0 M NaCl, pH 2), pri brzini promene potencijala od 2 mV s⁻¹. Merenja SEI su rađena na potencijalu otvorenog kola koje se spontano uspostavljalo, pre testa stabilnosti i posle njega. Snimljena su pri sinusoidnoj amplitudi potencijala radne elektrode od 10 mV u višesinusnom modu. Stabilno otvoreno kolo za ovaj tip materijala može da se uspostavi u širokom opsegu potencijala, pokrivajući skoro ceo opseg u kom je voda elektrohemijski stabilna [153,154]. U ovom opsegu dinamički odgovor ispitivanog materijala je skoro potpuno pseudokapacitivne prirode. Veruje se da potencijal otvorenog kola odražava nekoliko brzih redoks prelaza vrsta Ru, sa tipičnim vrednostima oko 0,5 V u odnosu na reverzibilnu vodoničnu elektrodu (od 0,2 do 0,8, u zavisnosti od pH vrednosti elektrolita) [155]. Usled toga, očitane vrednosti otvorenog kola odgovaraju potpuno pseudokapacitivnom odgovoru. Stabilan pseudokapacitivni odgovor pri merenjima SEI je stoga snimljen pri slobodno uspostavljenom ravnotežnom stanju, odnosno na potencijalu otvorenog kola, umesto pri nekoj izabranoj fiksiranoj vrednosti potencijala, posebno zbog različitih stanja u kojima se nalaze prevlake nakon UTS.

Program ZView[®] (Scribner Associates Inc., verzija 3,2b), je korišćen za fitovanje podataka dobijenih merenjima SEI. Pošto dobijeni podaci imaju odgovor sličan kapacitivnom, upoređeni su sa impedansnim odzivom ekvivalentnog električnog kola sa raspodeljenim vremenskim konstantama od otpornika i kondenzatora u seriji [156], odnosno pomoću ekvivalentnog električnog kola tipa transmisione linije (EEKTL, $R_{\Omega}(C_0(R_{p,1}(C_1(R_{p,2}(\dots(R_{p,n}C_n))))\dots))$), gde se C_n odnosi na kapacitivnost koja je vezana na red sa $\sum_{i=1}^n R_{p,i}$ otpornicima; (R_Ω se odnosi na omski otpor elektrolita) [157,158]. Odgovarajući, odnosno najpouzdaniji, EEKTL je izabran na osnovu vrednosti nekoliko parametara za procenu kvaliteta fitovanja. Od EEKTL se zahteva da pokaže najmanje moguće vrednosti standardne devijacije (SD) vrednosti parametara kola i greške kola za što je moguće manje vrednosti parametra χ^2 (kvadrat standardne devijacije) i sume kvadrata greške. Dodatno je ispitana relativna devijacija parametara EEKTL u odnosu na izmerene vrednosti. Fitovani podaci su analizirani kao raspodele kapacitivnosti i otpornosti prevlake kroz grane EEKTL. Broj potrebnih elemenata kola je bio različit, na šta ukazuje različit broj potrebnih grana (n) kola predstavljenih kao x osa na dijagramima raspodele kapacitivnosti i otpornosti.

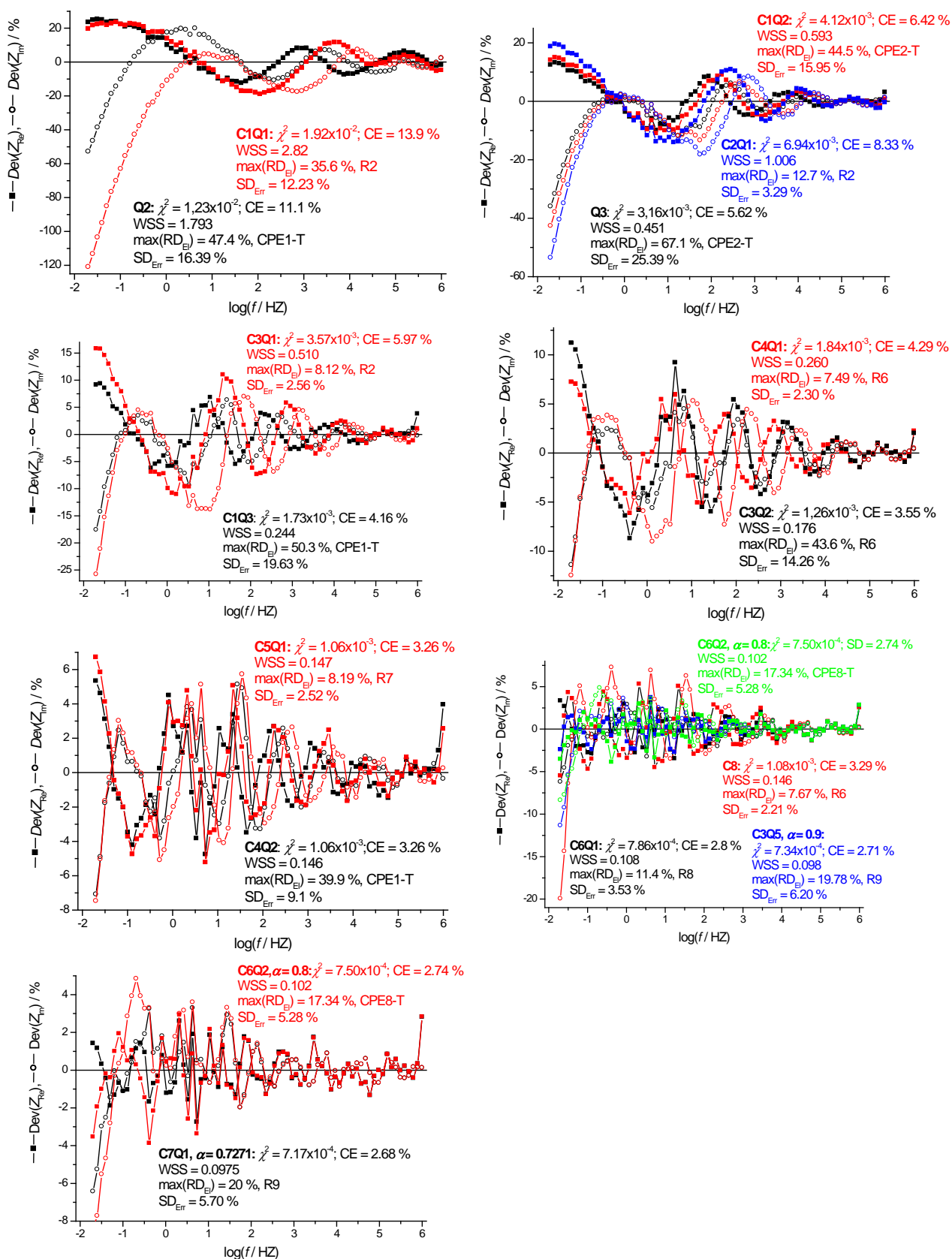
Postupak fitovanja impedansnih podataka i statistička razmatranja kvaliteta fitovanja

Da bi se fitovanjem ekvivalentnim električnim kolom (EEK) postigli najprecizniji rezultati i pouzdani podaci parametara EEK, u cilju poređenja impedansnih svojstava dva praha RuO₂/TiO₂ sintetizovanih metodom USP i odgovarajućih oksidnih prevlaka pre UTS i posle njega, primenjeni su sledeći kriterijumi:

1. Najmanje moguće relativno odstupanje vrednosti parametara kola za najmanje moguće χ^2 , težinska suma kvadrata (TSK), ukupna greška fitovanja EEK (CE, eng. *circuit error*), standardno odstupanje relativnih grešaka vrednosti parametara (SD_{Err}) i relativno odstupanje fitovanih od izmerenih podataka (Dev, eng. *deviation*). Neophodna je i dobra usklađenost podataka EEK sa izmerenim, kao i smislena ekstrapolacija podataka u niskofrekventnom opsegu (ispod 100 μHz) simulacijom EEK.
2. Elementi sa konstantnim faznim pomerajem (Q, eng. *constant phase elements*) korišćeni su jedino u cilju provere postojanja difuzionog ograničenja procesa za dati odgovor SEI. Po pravilu, čak i najjednostavnija ispitivana kola su imala veću vrednost SD_{Err} ako su se umesto C koristili Q, iako je vrednost Dev niža i podaci kola više odlikavaju izmerene podatke. Takođe, postoji teškoća u računanju stvarne kapacitivnosti (C) iz vrednosti Y parametra Q, naročito za kompleksna kola.
3. Arhitektura kola i broj elemenata kola bi trebalo da su isti ili bar što sličniji za sve ispitivane podatke SEI.
4. Ukupna vrednost kapacitivnosti EEK treba da odgovara vrednosti dobijenoj iz merenja metodom ciklične voltometrije.

Procedura fitovanja će biti prikazana na primeru praha RuO₂/TiO₂(800) naknadno termički tretiranog na 450 °C. Sličan postupak fitovanja korišćen je i kod svih ostalih uzoraka.

Na Sl. 25 su prikazani spektri odstupanja imaginarne i realne impedancije za različite EEK, od najjednostavnijih ka složenijima, odnosno sa porastom broja grana EEK.



Sl. 25 Relativno odstupanje fitovanih od izmerenih podataka za naznačene EEK. Parametri kvaliteta fitovanja su prikazani u sklopu datih dijagrama.

Oznake na dijagramima su uopštene: C_xQ_y , gde su x i y broj kondenzatora (C) i CPE (Q) u kolu; dok $x + y = n$ predstavlja broj grana u EEK. Oznake su prikazane na dijagramima zajedno sa odgovarajućim parametrima kvaliteta iz kriterijuma 1.

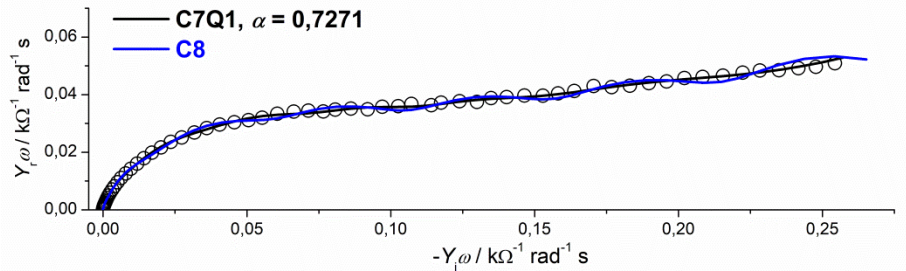
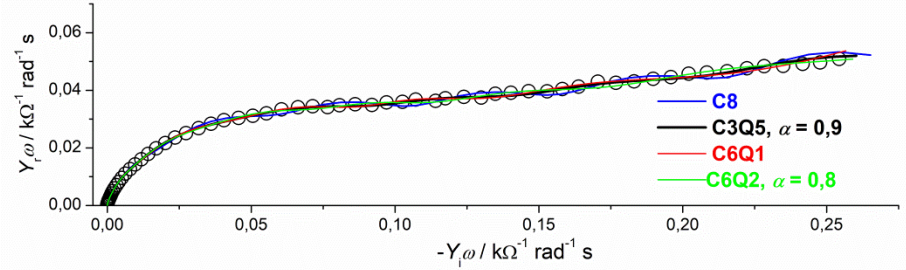
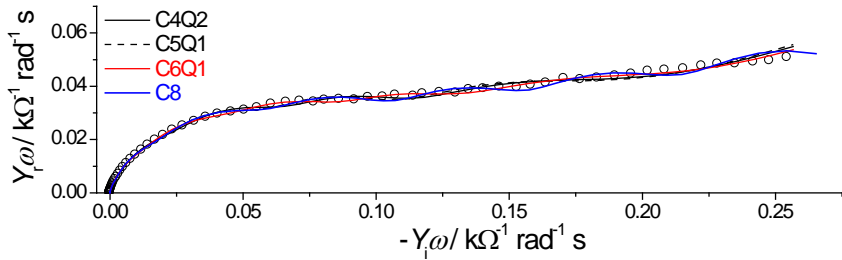
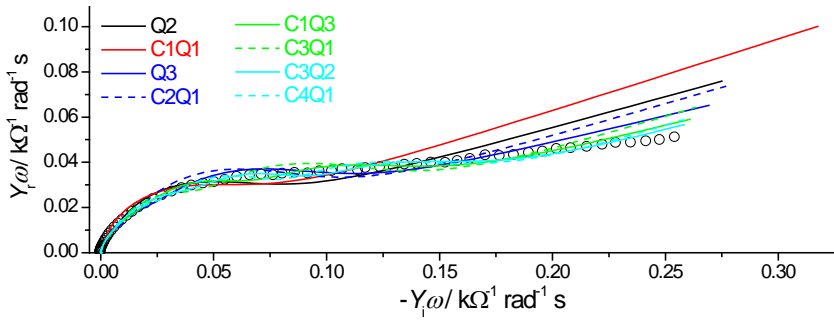
Vrednosti α svih elemenata sa konstantnim faznim pomerajem uključenih u ispitane EEK su bile iznad 0,75. Najčešća vrednost se nalazila u opsegu 0,8-0,9, što ukazuje na to da elementi Q odgovaraju kondenzatorima, bez pouzdanih znakova o difuzionim ograničenjima procesa. Treba primetiti da vrednost RD_{EI} elemenata kola omogućava dodatak najviše 3 elementa Q, pošto RD_{EI} za neke elemente prelazi 50 % ako je uvedeno više od 3 Q u kolo kod koga je broj grana veći od 3. Ovo se uzimao kao znak loše pouzdanosti vrednosti parametara i ova kola dalje nisu razmatrana. Po pravilu, vrednosti otpornosti su imale veće vrednosti RD_{EI} za kola sa više od tri Q u poređenju sa ostalim parametrima.

Sl. 25 i Sl. 26 pokazuju da EEK kod kojih je broj grana manji od 5 loše opisuju dobijene podatke, naročito u niskofrekventnom opsegu (ispod 200 Hz). Kako je postepeno uvođeno više elemenata za $n > 5$, vrednosti Dev su se smanjivale do oko 10 % ili ispod te vrednosti, dok su se za to vreme fitovani podaci približavali izmerenim vrednostima (Sl. 26). Uvođenje Q je malo smanjilo vrednosti Dev , χ^2 , GK i TSK, naročito u slučaju C8→C7Q1 (zamena C sa Q u kolu koje je izabrano kao najpouzdanije). Ipak, ovo dovodi do značajnog porasta vrednosti RD_{EI} i samim tim i pouzdanosti vrednosti parametara. Stoga je kolo C8 prepoznato kao najpouzdanije, usled najmanjih vrednosti $\max(RD_{EI})$ i SD_{Err} , iako su kola sa Q sposobna da isprave „talasanje“ podataka za kolo C8 oko izmerenih vrednosti (Sl.26), ali je u tom slučaju žrtvovana vrednost RD_{EI} .

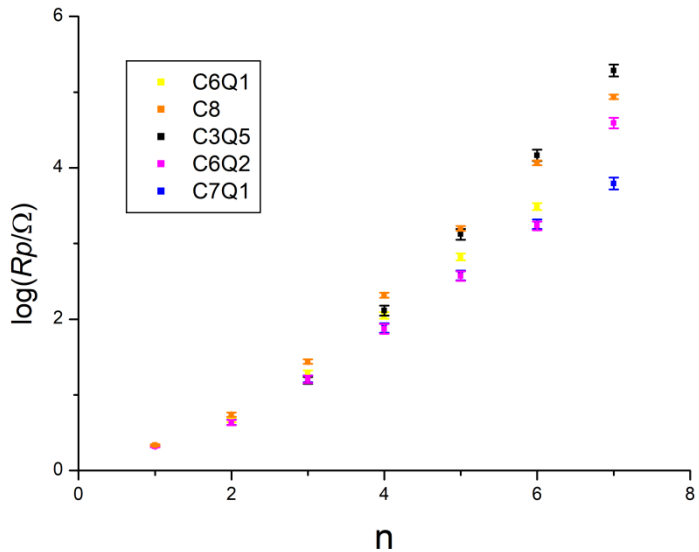
Takođe treba primetiti da vrednosti Dev svih ispitanih kola (Sl. 25) pokazuju oscilatornu zavisnost od frekvencije, što se takođe ogleda u oscilacijama dijagama kapacitivnosti kola oko izmerenog spektra (Sl. 26). Ova vrsta odstupanja obično ukazuje na neodgovarajuću ili pogrešnu strukturu kola. Kao što je prikazano na Sl. 25, period oscilatornih odstupanja raste, a amplituda se smanjuje, kako se kompleksnost kola usložnjava (raste broja grana kola). U skladu sa promenama Dev sa proširenjem kola sa Sl. 25, može se zaključiti da male oscilacije u opsegu od ± 5 % za kolo C8 ukazuju na moguće poboljšanje kvaliteta fitovanja ako bi se kolo proširilo na $n > 8$ u poređenju sa neodgovarajućom strukturom kola. Kao što je prikazano na Sl. 27 i Sl. 50, ne očekuje se da proširenje izvan $n = 8$ značajno utiče na raspodelu otpornosti i kapacitivnosti dobijenih iz kola C8, za koje je dostignuta smisljena vrednost ΣC (u skladu sa rezultatima ciklične voltometrije, Sl. 50).

Sl. 25 takođe pokazuje da dobijeni odgovori SEI treba prvenstveno da se posmatraju kao kapacitivni. Naime, vrednosti Dev za impedanciju su veći od ovih vrednosti za kapacitivnost (Y/ω), što znači da su kapacitivne vrednosti pouzdanije od vrednosti otpornosti (strukturni lom oko 100 kHz može da se pripíše veoma niskoj vrednosti admitancije i promeni znaka vrednosti Z_{im} iz + u -). Takođe, kod izabranog kola C8 odsutpanja Dev su najmanja kod kapacitivnih vrednosti, što ukazuje na njegovu visoku pouzdanost za određivanje kapacitivnosti. Ovo takođe pokazuje da je kolo C8 odgovarajuće strukture, uprkos malim oscilacijama vrednosti Dev .

Sl. 27 analizira uticaj arhitekture EEK na vrednosti parametara i njihove SD. Sastav kola utiče i na kapacitivnosti i otpornosti, prvenstveno za grane $n > 3$. Uopšteno, porast broja grana i broja uvedenih Q dovodi do porasta otpornosti. Sa druge strane, kada je Q prisutno u kolu, ono dovodi do snižavanja vrednosti kapacitivnosti, sa pojavom diskontinuiteta kod grana koje se odnose na RQ elemente. Ovo je očigledno posledica male preciznosti određivanja kapacitivnosti iz parametra Y elementa Q.



Sl. 26 Kapacitivni kompleksni dijagrami SEI merenja (simboli) i odgovarajućih EEKTL (linije).



Sl. 27 Uticaj prisutnosti elementa Q u kolima za n=7 i 8 na vrednosti parametara sa vrednostima za standardnu devijaciju (±SD).

4. Rezultati i diskusija

Rezultati istraživanja su dati u dve celine. U prvoj je prikazana strukturna i morfološka karakterizacija materijala, dok druga celina obuhvata analizu njihovih elektrohemijskih karakteristika. Rezultati su u okviru ova dve celine podeljeni u zasebne delove. U prvom delu su prikazani rezultati analize TiO_2 koji je korišćen kao nosač za elektrokatalizator Pt. Imajući u vidu to da je TiO_2 elektronski neprovodan, a samim tim elektrohemijski neaktivan, rađena je samo njegova strukturna karakterizacija. U drugom delu je data morfološka karakterizacija čestica Pt koje su dobijene istom metodom, USP, kao i jedan set kompozita Pt/ TiO_2 . Treći deo obuhvata rezultate analize prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ koji su kasnije korišćeni kao prevlaka za dobijanje anoda ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$)/Ti. Zatim su u četvrtom delu prikazani rezultati analize dobijenih anoda. I konačno, u petom delu su obrađivani kompoziti Pt/ TiO_2 .

4. 1. Strukturna karakterizacija materijala

4. 1. 1. Strukturna karakterizacija hidrotermalno sintetizovanog TiO_2

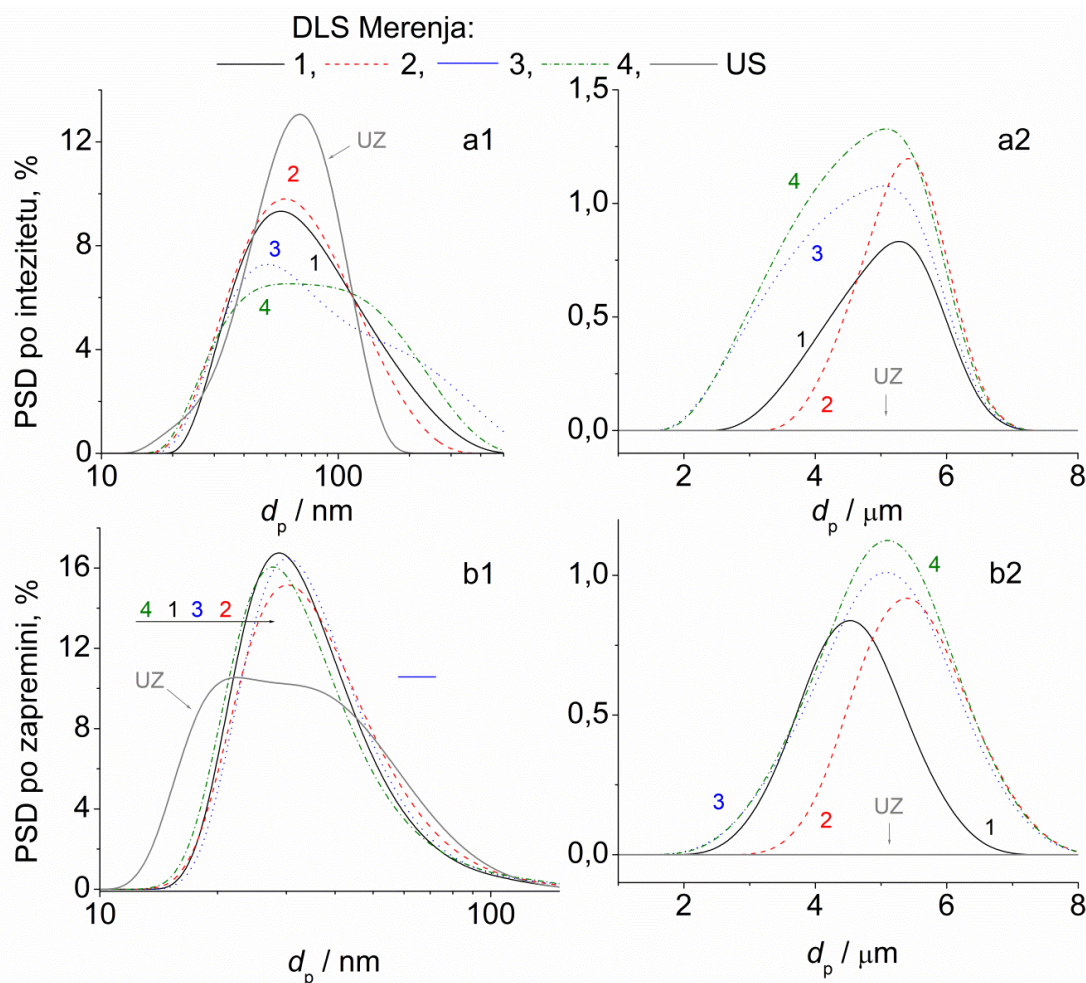
Hidrotermalnom metodom, odnosno forsiranom hidrolizom, TiO_2 je dobijen u obliku koloidne disperzije i taloga (praha) koji je u ravnoteži sa koloidnom disperzijom (Poglavlje 3.1.1.). Raspodela veličine čestica TiO_2 u koloidnoj disperziji, kao i čestica u talogu, ispitivana je DLS metodom. Kada je kao nosač korišćen TiO_2 u obliku praha, prah je korišćen u svom izvornom stanju kako je dobijen, a takođe i termički tretiran. Razlika u hemijskim svojstvima termički tretiranog i netretiranog praha ispitivana je metodama XRD i FTIR, dok su morfološka svojstva upoređena SEM metodom. Ove analize su rađene u cilju povezivanja svojstava čestica TiO_2 , dobijenih forsiranom hidrolizom, sa česticama TiO_2 na koje su nanošene čestice Pt.

4. 1. 1. 1. Raspodela veličine čestica TiO_2

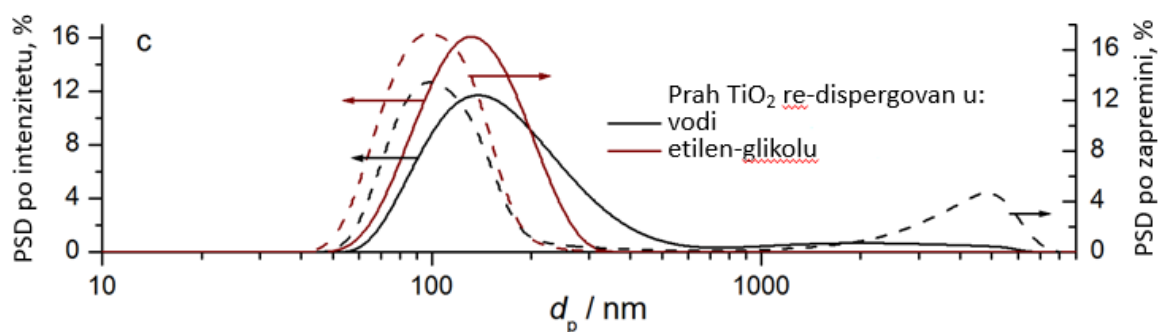
Rezultati raspodele veličine čestica dobijenih metodom DLS za koloidnu disperziju TiO_2 koja je u ravnoteži sa talogom i suspenzije osušenog taloga u vodi i etilen-glikolu su prikazani na Sl. 28 i 29, redom. Etilen-glikol se koristi u sintezi koloida platine jer doprinosi stabilnosti nastale disperzije platine, sprečavajući aglomerisanje i taloženje čestica. Pošto prilikom nanošenja čestica Pt iz koloida na prah TiO_2 dolazi do mešanja i kontakta čestica TiO_2 i etilen-glikola, rađena su DLS ispitivanja praha TiO_2 suspendovanog u etilen-glikolu. Na taj način se analiziralo i povezalo ponašanje čestica TiO_2 prilikom mešanja sa koloidom Pt.

U koloidnoj disperziji (dato po raspodeli intenziteta (a_1 i a_2) i zapremine (b_1 i b_2) na Sl. 28) su vidljive dve dobro razdvojene frakcije čestica: u jednoj je opseg veličine čestica od 15 do 400 nm, dok druga obuhvata aglomerate koji se sastoje od slabo međusobno povezanih čestica, veličine od 2 do 7 μm . Vrhovi obe ove frakcije postaju širi na spektru PSD tokom četiri uzastopna merenja DLS, uz smanjenje intenziteta vrha koji odgovara frakciji čestica sa manjim prečnikom (d_p) i odgovarajućim porastom intenziteta vrha za frakciju aglomerata (Sl. 28, a_1 i a_2 , redom). Prvi vrh, koji se u prvom koraku nalazio oko 60 nm, se razvija i na kraju razdvaja na dva ramena – oko 50 i 200 nm u poslednja dva koraka merenja (a_1). Vrednost prečnika aglomerata je bila stabilna oko vrednosti 5 μm , ali sa rastućim intenzitetom rasute svetlosti (a_2), što ukazuje na stalan porast broja aglomerata. Ovaj porast može biti posledica spajanja (agregacije) manjih čestica, što se takođe odražava u vidu njihovog povećanog udela u PSD po zapremini (b_2). Takođe, raspodela veličine čestica po zapremini jasno ukazuje na to da u frakciji čestica sa nižim vrednostima prečnika dominiraju čestice veličine 30 nm, tj. to su najprisutnije čestice u disperziji. Ipak, izgleda da to nisu matične čestice s obzirom na to da nakon kratkog ultrazvučnog tretmana (1 min) dolazi do razdvajanja vrha po zapremini na poziciji od 30 nm u dva vrha – na 20 i 40 nm. Nakon ultrazvučnog tretmana nisu zabeleženi aglomerati, što jasno ukazuje na to da sile koje međusobno drže matične čestice u aglomeratima nisu jake, iako nastaju usled nestabilnosti disperzije odnosno stvaranja taloga. Prethodna diskusija povezana sa stabilnošću disperzije dobija potvrdu u odgovoru DLS merenja praha koji je suspendovan u vodi (Sl. 29). Na dobijenom spektru je prisutan vrh na

oko 150 nm, što je blisko poziciji srednje frakcije koja se pojavljuje tokom kontinualne destabilizacije koloidne disperzije (1. i 4. korak DLS merenja, a1 i b1). Takođe, prisustvo aglomerata je dodatno potvrđeno intenzivnim vrhom preko širokog opsega veličina čestica koji odgovara frakciji čestica veličine od 700 nm do 6 μm . Ipak, odgovarajući vrh u raspodeli po zapremini ukazuje na veći udeo aglomerata veličine 5 μm , kao i u slučaju koloidne disperzije. Glavna razlika između odgovora DLS koloidne disperzije i ponovo dispergovanog taloga se ugleda u razlici u pozicijama vrhova po intenzitetu i zapremini u regionu sa niskim vrednostima d_p . Naime, vrh po zapremini dobijen kod redispergovanog praha je neznatno pomeran ka nižoj vrednosti d_p (100 nm), što ukazuje na značajno manje izraženu polidisperznost suspendovanog praha u opsegu nižih vrednosti d_p u odnosu na koloidnu disperziju.



Sl. 28 Raspodela veličina čestica (PSD) po intenzitetu (a1 i a2) i zapremini (b1 i b2) koloidne disperzije TiO_2 tokom četiri uzastopna merenja i posle ultrazvučnog tretmana u trajanju od 1 min (US) sa razdvojenim oblastima malih (a1 i b1) i velikih (a2 i b2) čestica.



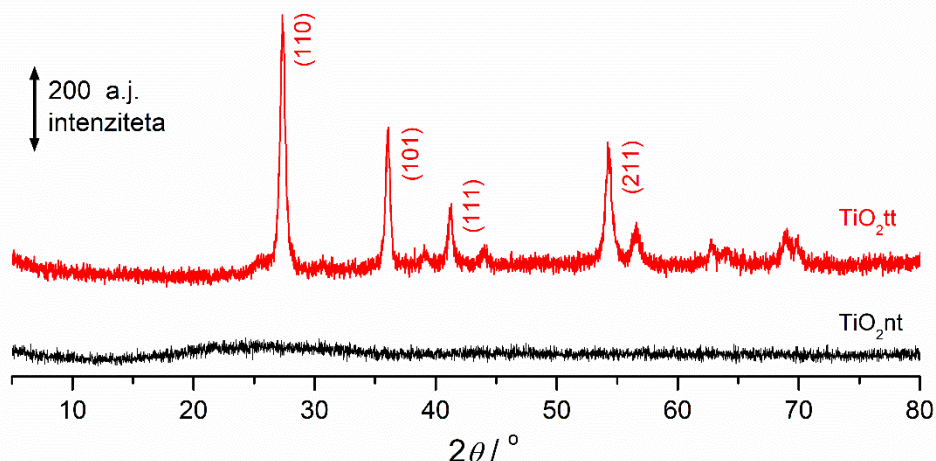
Sl. 29 Raspodela veličina čestica (PSD) po intenzitetu i zapremini suspenzije praha TiO_2 redispergovanog u vodi i stabilizovanog etilen-glikolom.

Pošto je talog bio manje polidisperzan, viđen je kao dobar kandidat za kombinovanje sa koloidnom disperzijom Pt u cilju dobijanja kompozita (katalizatora) Pt/TiO₂. Takođe, čestice koje pripadaju najmanjoj zabeleženoj frakciji u koloidnoj disperziji TiO₂ (ispod 20 nm) nisu dovoljno velike da bi se ponašale kao podloga česticama Pt veličine od nekoliko nm [152].

Kao što je već pomenuto, etilen-glikol doprinosi stabilnosti sintetizovane koloidne disperzije platine, sprečavajući aglomerisanje i taloženje čestica. Otkriveno je da takođe može da služi i kao stabilizujuće sredstvo u koloidnoj disperziji TiO₂, jer suzbija stvaranje velikih čestica TiO₂ ili aglomerata prilikom ponovnog dispergovanja taloga TiO₂ u EG (uzorak stabilizovan etilen-glikolom, Sl. 29). Zaista, odgovor PSD u opsegu manjih prečnika d_p je bio bolje razvijen nego kada je talog redispergovan u medijumu bez prisustva EG (matična redisperzija na Sl. 29, prah TiO₂ redispergovan u vodi) i blago pomeren ka nižim vrednostima d_p . Takođe, nisu zabeležene čestice prečnika iznad 300 nm. Kao još jedna prednost svojstava PSD redispergovane faze TiO₂ u EG u smislu njegove pogodnosti korišćenja kao podloge za čestice Pt je promena znaka naelektrisanja čestica TiO₂, koje postaje suprotno od naelektrisanja čestica Pt. Izmereni ζ potencijal čestica TiO₂ stabilizovanih sa EG i čestica Pt u koloidnoj disperziji je bio 31,2, odnosno -26,9 mV, redom. Može se zaključiti da su fizičko-hemijski uslovi potrebni za vezivanje Pt čestica na površini TiO₂ ispunjeni.

4. 1. 1. 2. Kristalna struktura TiO₂

Rezultati XRD analize termički tretiranog i netretiranog praha TiO₂ dobijenog hidrotermalnim postupkom su prikazani na Sl. 30.



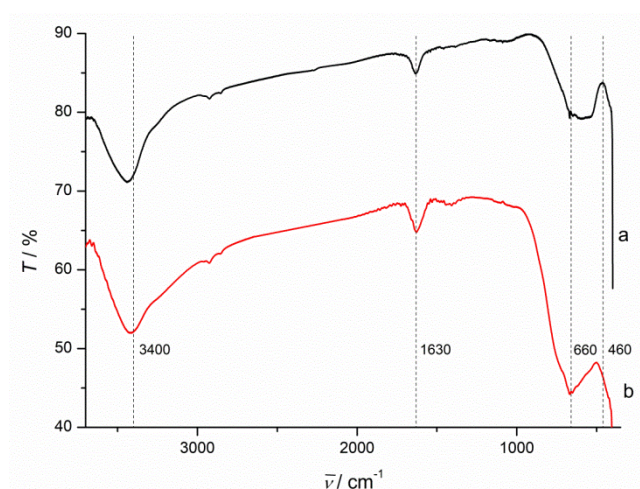
Sl. 30 Difraktogrami sintetizovanog (TiO_{2nt}) i termički tretiranog (TiO_{2tt}) uzorka TiO₂ dobijenih taloženjem čestica TiO₂ tokom forsirane hidrolize rastvora TiCl₃.

Sintetizovani oksid uglavnom ima amorfnu strukturu, sa jednim vrhom koji ukazuje na slabu naznaku kristalizacije u opsegu 2θ 20-30° koja odgovara poziciji gde se uglavnom javljaju naj-intenzivnije refleksije rutilne i anatas strukture. Kod sintetizovanog uzorka TiO₂ tokom termičkog tretmana dolazi do razvijanja kristalne strukture, sa vrhovima tipičnim za refleksije koje odgovaraju rutilnim ravnima. Najintenzivniji vrh, koji se nalazi na 2θ 27,4°, odgovara rutilnoj ravni (110). Prisustvo anatas strukture se ogleda u slabo razvijenom ramenu na oko 2θ 25,0° jer ta pozicija odgovara refleksiji sa anatas ravnima (101).

U cilju procene veličine kristalita TiO₂, Šererova formula [166] je primenjena na rutilni (110) vrh i dobijena je vrednost prečnika od 18 nm. Ova vrednost se slaže sa rezultatima merenja DLS veličine čestica u disperziji tretiranoj UZ (Sl. 28, b1), koja jasno ukazuje na prisustvo najsitnijih čestica veličine 20 nm. Može se zaključiti da se čvrsta faza TiO₂ uzorka sastoji od nakupina i aglomerata sastavljenih od elementarnih kristalita veličine 20 nm.

4. 1. 1. 3. FTIR analiza TiO₂

Pošto su rezultati XRD analize ukazali na prisustvo i anatas i rutilne faze u uzorku TiO₂, ovaj uzorak je naknadno podvrgnut i FTIR analizi da bi se proverile razlike u odgovoru veze metal–kiseonik između termički tretiranog i netretiranog uzorka TiO₂. Dobijeni spektri su prikazani na Sl. 31.

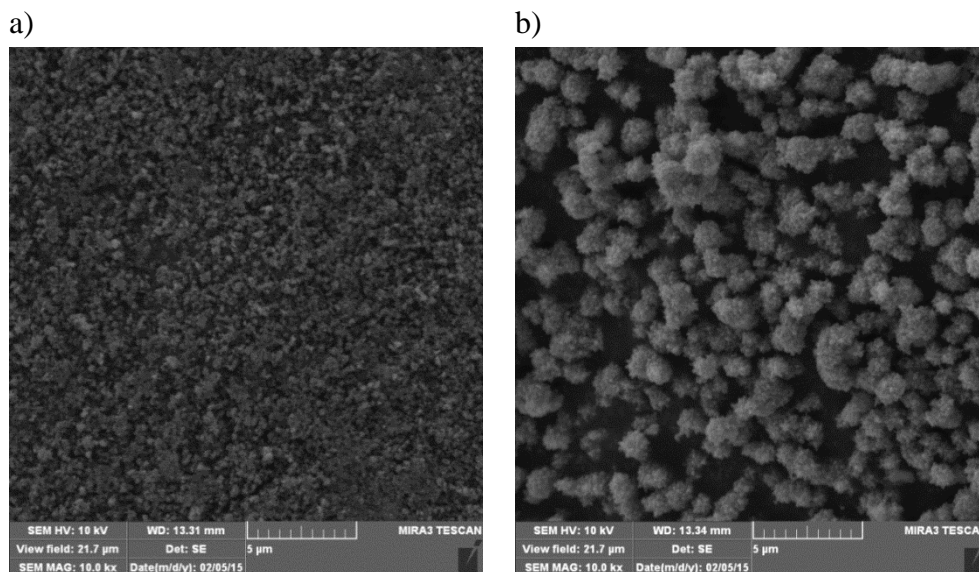


Sl. 31 FTIR spektri TiO₂ dobijenog hidrotermalnim postupkom: a) sintetizovan i osušen, b) naknadno termički tretiran na 400 °C.

Iako je stepen kristaliničnosti kod ovih uzoraka bio različit, njihovi FTIR spektri su međusobno prilično slični u opsegu većih talasnih brojeva. Izražen vrh koji se javlja na 3400 cm⁻¹ je odgovor veza O–H, dok se manje izražen vrh na 1630 cm⁻¹ obično pripisuje apsorbovanoj vodi [159,160]. Razlike u spektrima su vidljive u IR odgovoru veza Ti–O u opsegu talasnih brojeva 400–1000 cm⁻¹. Kod termički tretiranog uzorka, koji je uglavnom rutilne strukture, prisutan je dobro razvijen vrh na 660 cm⁻¹, koji je tipičan za vezu M–O rutilne strukture [161]. Sa druge strane, kod sintetizovanog i termički netretiranog uzorka se javlja širok IR apsorpcioni vrh u opsegu talasnih dužina od 460–660 cm⁻¹, uz pretpostavku da potiče od amorfne strukture materijala. Širok odgovor u pomenutom opsegu FTIR spektra je karakterističan i za anatas strukturu [162]. Ovo ukazuje na to da se TiO₂ u početnom stanju nakon sinteze nalazi u skoro potpuno amorfnom stanju, sa malim naznakama kristalnih domena anatas strukture.

4. 1. 1. 4. Morfologija čestica TiO₂

Mikro-izgled prahova TiO₂ sintetizovanih forsiranom hidrolizom je prikazan na Sl. 32.



Sl. 32 SEM slike osušenih prahova TiO₂: a) sintetizovan; b) termički tretiran na 400 °C.

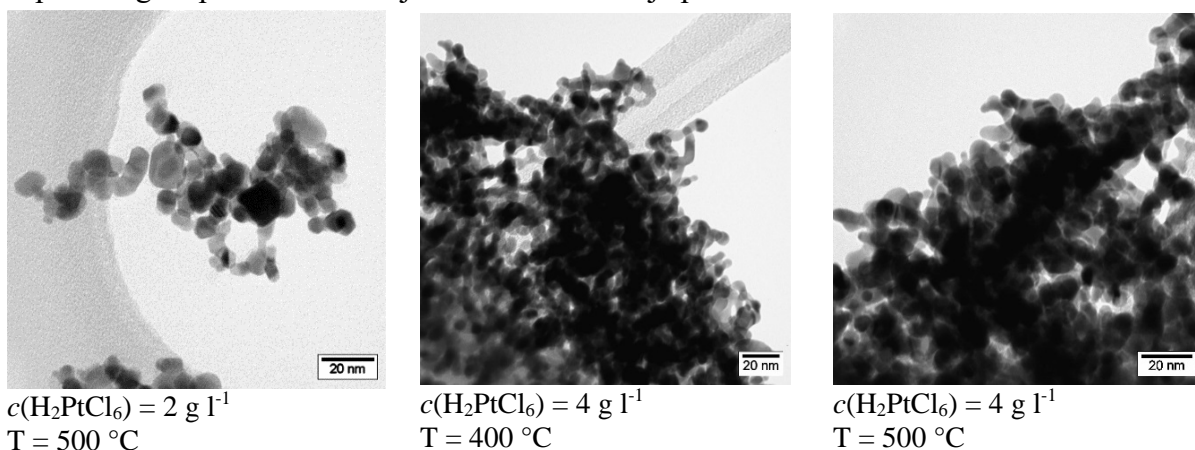
Sintetizovan, termički netretiran, prah TiO_2 se uglavnom sastoji od čestica čiji je prečnik manji od 500 nm, koje su slabim međusobnim silama spojene u aglomerate prečnika veličine nekoliko μm (Sl. 32a). Ovaj nalaz potvrđuje rezultate DLS analize (Sl. 29).

Termički tretman praha TiO_2 dovodi do aglomeracije u dobro definisane sferne agregate, Sl. 32b. Ovi aglomerati imaju kompaktni izgled i dobro definisan oblik, a veličina im se kreće u opsegu od 1 do 3 μm . Detaljnija analiza SEM slike termički tretiranog praha (Sl. 32b) dalje pokazuje da ove čestice teže formiranju pre elipsoidnih aglomerata, prosečne veličine od oko 1 μm (prosečne dimenzije elipsoida: $a = 1100 \text{ nm}$, $b = c = 765 \text{ nm}$).

4. 1. 2. Strukturna karakterizacija Pt dobijenog metodom USP

4. 1. 2. 1. TEM analiza Pt

Tipičan izgled prahova Pt dobijen TEM analizom je prikazan na Sl. 33.



Sl. 33 TEM slike prahova Pt sintetizovanih metodom USP.

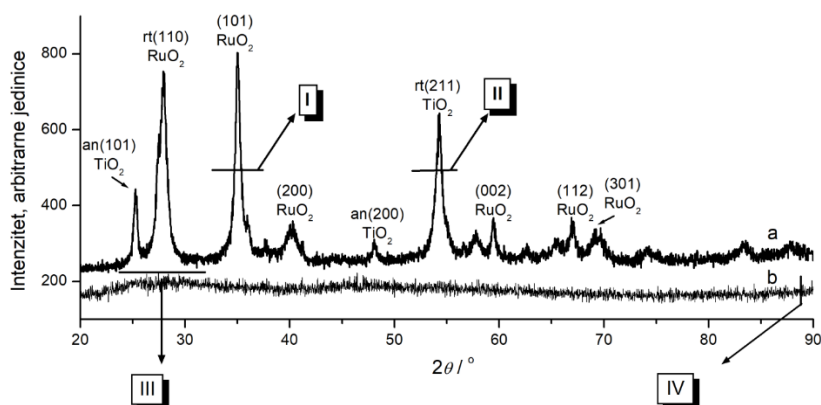
Kod svih uzoraka su prisutni aglomerati sastavljeni od kristala veličine 5-15 nm. Oblik kristala je poligonalan. Sa povećanjem koncentracije prekursora dolazi do porasta veličine dobijenih aglomerata.

4. 1. 3. Strukturna karakterizacija prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$

Uticaj temperature sinteze na kristalnu strukturu prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ je ispitivan metodom XRD. TGA merenjima je analiziran stepen prelaza prekursora u odgovarajuće okside i stepen hidratacionosti dobijenih kompozita. Elementalni sastav i morfološka svojstva kompozita su ispitivani metodom SEM/EDX. Prisustvo veza metal-oksid u kompozitima su određivani metodama FTIR i ramanske spektroskopije.

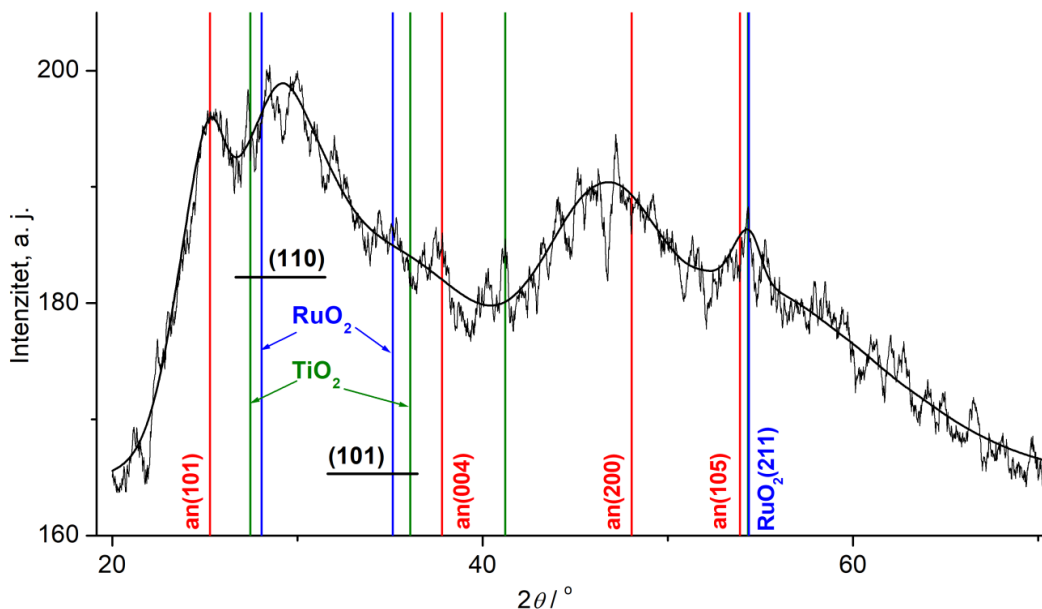
4. 1. 3. 1. XRD analiza prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$

Difraktogrami uzoraka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ su prikazani na Sl. 34a i b, redom.



Sl. 34 Difraktogrami uzoraka: a) $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ i b) $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$.

Dobro razvijeni vrhovi na difraktogramu uzorka sintetizovanog na višoj temperaturi (Sl. 34a) ukazuju na njegovu kristalnu strukturu. Iako na temperaturama oko 600 °C [16] dolazi do transformacije anatas faze u rutilnu, uzorak $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je zadržao i anatas fazu, što potvrđuju jasne refleksije ravni (101) i (200). Prisustvo refleksija koje odgovaraju anatas fazi je primetno čak i na slabo razvijenom difraktogramu (Sl. 34b) uzorka sintetizovanog na nižoj temperaturi, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Da bi se struktura ovog uzorka lakše analizirala, njegov difraktogram je izdvojen i uvećan na Sl. 35.



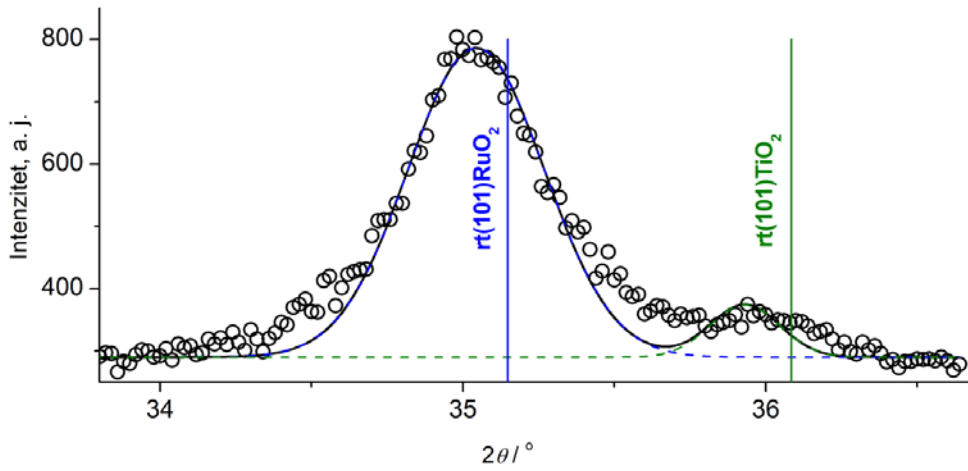
Sl. 35 Difraktogram uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$, izdvojen sa Sl. 34b.

S obzirom na to da strukturu uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ karakterišu niska kristaliničnost i široki vrhovi, anatas (101) refleksija je u većoj meri preklapljena rutilnim (110) TiO_2 i RuO_2 refleksijama na 27,4 i 28,1°, redom (Sl. 34). Anatas (200) refleksija je jasno razdvojena od ostalih anatas i rutilnih refleksija, pri čemu je i relativno mnogo intenzivnija i šira u odnosu na njih, za razliku od anatas (200) i odgovarajućih refleksija na difraktogramu uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Sa druge strane, refleksije RuO_2 niskog intenziteta sličnog intenzitetu anatas (200) nisu identifikovane u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Stoga postoji mogućnost da prisustvo faze vrsta Ru, kroz koju se „probijaju“ refleksije od smeše anatas/rutil faze TiO_2 , definiše XRD dijagram uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Prisustvo kristalne faze TiO_2 u uzorku dobijenom na tako niskim temperaturama ukazuje na formiranje TiO_2 u ranoj fazi sinteze, hidrolizom prekursora ortotitanata. Ova svojstva uzorka sintetizovanog na niskoj temperaturi pružaju mogućnost dobijanja RuO_2 i TiO_2 u različitim vremenima USP na višim temperaturama, a samim tim i mogućnost za njihovu hijerarhijsku uređenost jedne komponente na površini druge, prvobitno nastale.

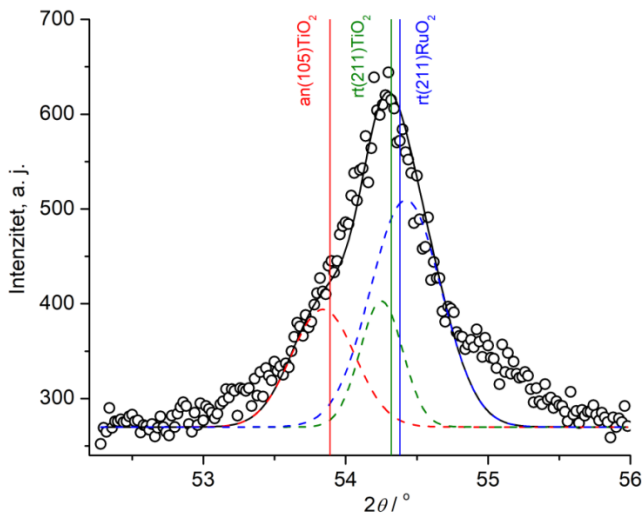
Sl. 36 prikazuje izdvojene i uvećane oblasti I-III sa Sl. 34. Iako povišena temperatura tokom sinteze pogoduje potpunoj konverziji anatas u rutilnu fazu, kriva a na Sl. 34 pokazuje da je anatas faza prisutna, dok se kristalna struktura RuO_2 , zajedno sa rutilnom fazom TiO_2 , razvija tokom trajanja USP. Refleksija (101) RuO_2 kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ (kriva 1a, Sl. 34) je najintenzivnija, iako bi po intenzitetu trebalo da bude 1/5 od vrednosti intenziteta (110) refleksije [163]. Takođe, intenzitet anatas (101) refleksije je smanjen na polovinu intenziteta drugih tipičnih anatas refleksija ((200), kriva 1a, i (105), oblast II, Sl. 36). Izdvojene oblasti difraktograma uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ (Sl. 36) pokazuju određena selektivna pomeranja vrhova ka nižim vrednostima 2θ u odnosu na kartice iz literature [164]. Naime, rutilne (110) i (101) refleksije, kao najbliže najintenzivnijoj anatas refleksiji (101), su pomerene za oko 0,1°. Pomeraj za rutil (201) (Oblast II, Sl. 36), koji je bliži anatas (105) refleksiji, je nešto manji. Sa druge strane, vrhovi koji odgovaraju anatas fazi nisu

pomereni. Refleksije RuO₂ na višim vrednostima 2θ, (002), (112) i (301), pomerene su u većoj meri, za oko 0,15°.

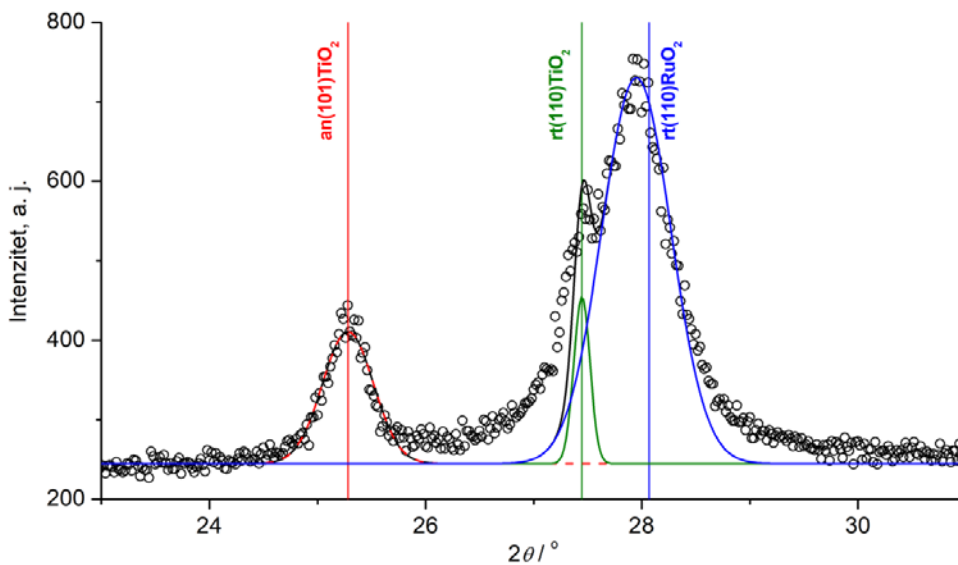
Oblast I



Oblast II



Oblast III



Sl. 36 Delovi difraktograma uzorka RuO₂/TiO₂(800), izdvojeni sa Sl. 34a.

Iako ova svojstva mogu da ukazuju na distorziju rutilnih ćelija RuO_2 usled formiranja čvrstog rastvora $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ [165], primećene razlike u difraktogramima XRD u mogu da se pripisuju i lokalizovanom rastu rutilne na površini anatas faze. Pomenuti rast može da bude uzrok slabljenja anatas (101) refleksije pošto ove ravni leže ispod rutilnih (101) ravni izraženijeg intenziteta. Pošto XRD spektar uzorka sintetizovanog na nižoj temperaturi ukazuje na prisustvo kristalne faze TiO_2 , koji je nastao u prekursoru i pre početka sinteze USP, on može da igra ulogu klice za formiranje kristalne faze RuO_2 tokom tretmana na višim temperaturama u toku sinteze. Istovremeno se javlja i rast rutilne faze TiO_2 (Sl. 35) formiranog na početku sinteze, a takođe i onog koji je nastao tokom transformacije anatas faze u rutilnu na visokoj temperaturi. Uz pomoć Šererove jednačine [166], primenjene na najintenzivnije vrhove dobijene dekonvolucijom difraktograma, procenjena je veličina kristalita. Veličina kristalita anatas faze TiO_2 i rutilne faze RuO_2 , dobijene iz njihovih razdvojenih (101) refleksija, su slične i iznose 17 i 19 nm, redom. Ipak, veličina rutilnih kristalita TiO_2 , izračunata iz slabo razvijenih refleksija (101) (Oblast III, Sl. 36c), dobijenih dekonvolucijom, je više nego dva puta veća, odnosno oko 40-60 nm. Iako određivanje veličine kristalita primenom Šererove jednačine na difraktogram XRD nije u potpunosti pouzdano, ona može da služi za procenu. Pomenuta veličina kristalita, dobijena iz dobro razvijenih pojedinačnih refleksija, može da se dobije i dekonvolucijom refleksija anatas (105) i rutila (211), koje su međusobno znatno preklapljene (Oblast II, Sl. 36b). Izračunate veličine kristalita ukazuju na mogućnost rasta rutilne RuO_2 na anatas fazi (101), a zatim i na transformaciju rutilne u polikristalnu strukturu. Veći kristaliti rutilne faze TiO_2 verovatno potiču od TiO_2 koji je nastao još u početnoj smeši, pre početka sinteze (Sl. 35), a koji je zatim konvertovan iz anatas u rutilnu fazu tokom tretmana na višoj temperaturi.

Istovremeno prisustvo rutilne i anatas strukture u mešovitom oksidu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ može biti od značaja kada se mešoviti oksid dobijen metodom USP koristi kao prekursor za pripremu prevlake ATA, s obzirom na to da se ovaj mešoviti oksid drugim metodama dobija isključivo sa rutilnom kristalnom strukturom [167]. U primenjenoj sintezi USP TiO_2 može da se dobije u anatas formi, koja se zadržava i nakon naknadnog zajedničkog termičkog tretmana TiO_2 i RuCl_3 na temperaturi od 800 °C. Ovakva strukturna svojstva mogu da utiču na aktivnost mešovitog oksida, a samim tim i na stabilnost prevlake ATA.

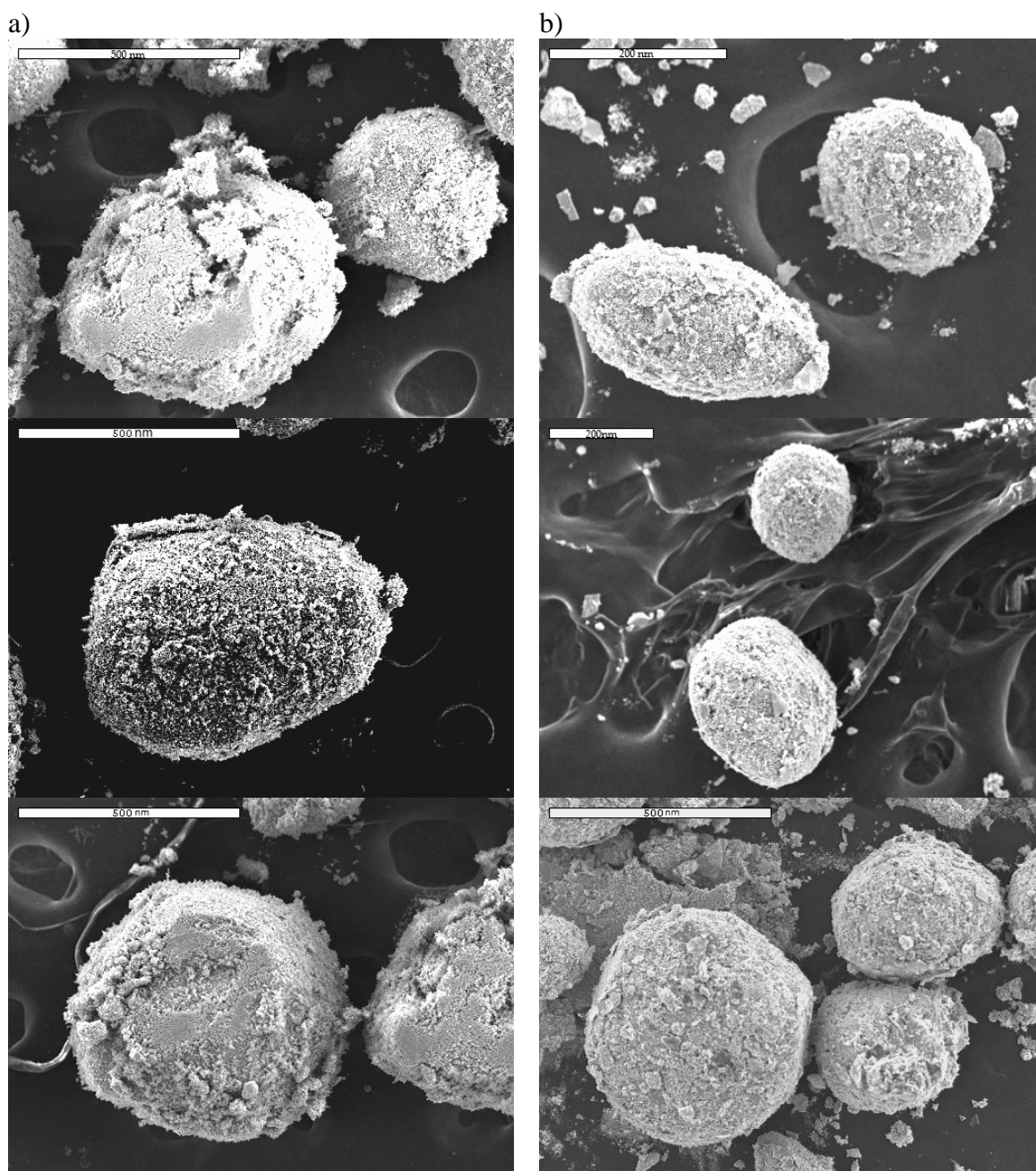
4. 1. 3. 2. SEM/EDX analiza prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$

Slike dobijene SEM analizom prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ su prikazane na Sl. 37.

Rezultati analize SEM pokazuju da se sintezom na obe temperature dobijaju veliki aglomerati sfernog oblika (Sl. 37), što je i uobičajeno za materijale sintetizovane metodom sprej pirolize [146,168]. Nešto manji aglomerati, sastavljeni od čestica neujednačenog oblika i veličine, su prisutni kod uzorka sintetizovanog na nižoj temperaturi, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Manja veličina čestica $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je uzrok više izraženog aglomerisanja, što doprinosi i kompaktnijem izgledu ovih sfera. Uprkos kompaktnijem izgledu, na SEM slici uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je primetnije više rasutog materijala van sfera, nego kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$.

Rezultati analize EDX prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, urađene na dvostruko većoj skeniranoj površini u poređenju sa SEM analizom, dati su u Tab. 9.

Molski odnos Ru:Ti u oba sintetizovana praha je veći od projektovanog (25:75), što ukazuje na mogućnost da RuO_2 prekriva TiO_2 i delimično maskira njegov EDX odziv. S obzirom na to da tokom sinteze na nižoj temperaturi nije došlo do potpunog prelaza Ru iz hlorida u oksid (videti dalje TGA analizu), količina Ru u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je veća u odnosu na količinu nađenu u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Prisustvo 8,5 mol % hlora u uzorku sintetizovanom na nižoj temperaturi potvrđuje ovu pretpostavku jer pokazuje da se hlor zadržao u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ u obliku nepreoreagovalog RuCl_3 .



Sl. 37 SEM slike prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizovanih na 200 °C (a) i 800 °C (b).

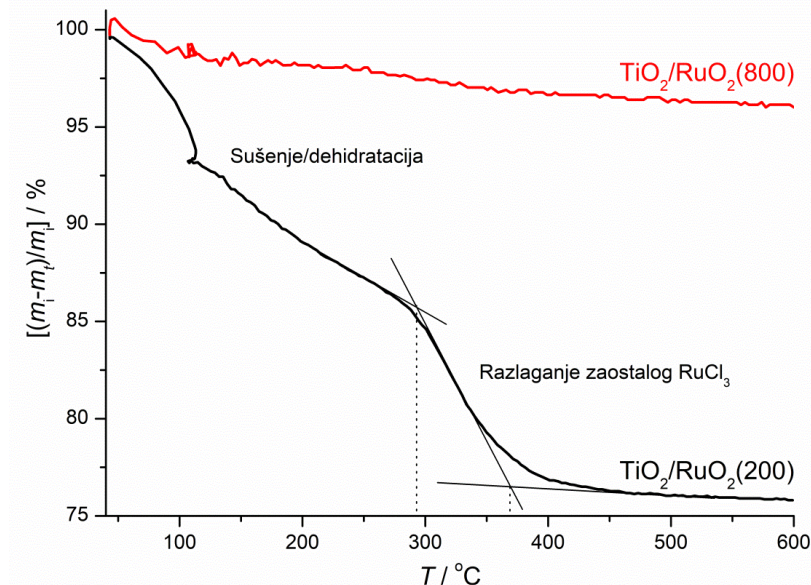
Tab. 9 Srednje vrednosti rezultata EDX analize sintetizovanih prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Vrednosti standardnih devijacija ne prelaze 10 %

Uzorak	Sadržaj elementa, mol %				Odnos Ru:Ti
	Ti	Ru	O	Cl	
$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$	17	23	60	-	58:42
$\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$	15	9,4	67	8,5	39:61

Kao što je pomenuto u eksperimentalnom delu (Poglavlje 3. 1. 3.), uzorci su nakon sinteze prikupljeni u flaši napunjenom vodom. Stoga postoji i mogućnost da je jedan deo Ru iz neproreagovalog RuCl_3 ponovo rastvoren u vodi u kojoj je prah sakupljen, a samim tim i izgubljen. Takođe, amorfna faza RuO_2 prisutna u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ može da omogući dublje prodiranje EDX zraka kroz materijal i samim tim veća količina TiO_2 koji se nalazi ispod može da reflektuje ovaj zrak. U svakom slučaju, i količina Ru nađena u uzorku $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ je veća od projektovane, što ukazuje da maskirajući efekat komponente RuO_2 ima veći uticaj na EDX rezultate od nekompletne konverzije $\text{RuCl}_3/\text{RuO}_2$ na nižoj temperaturi.

4. 1. 3. 3. TGA analiza prahova RuO₂/TiO₂

Termogravimetrijska analiza prahova RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800) je urađena u cilju ispitivanja stepena hidratisanosti uzoraka i konverzije hlorida u oksid. Dobijeni rezultati su prikazani na Sl. 38.



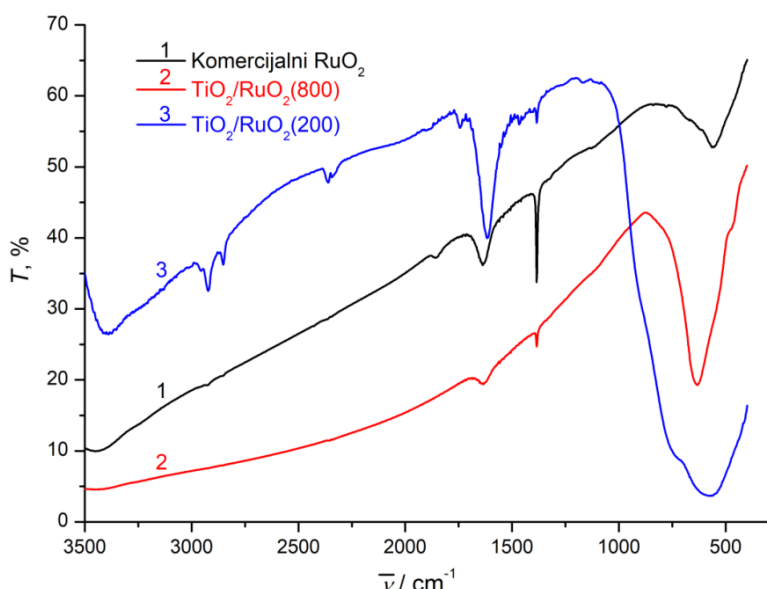
Sl. 38 TGA krive preostale mase (m_2) u procentima (%) odnosu na početnu masu (m_1) uzoraka RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800).

Zabeleženi gubitak mase kod uzorka RuO₂/TiO₂(800) do 600 °C je samo 3-4 % od početne mase, što ukazuje na malu količinu hidratisanog vode u njemu i visok stepen konverzije u kristalnu oksidnu strukturu tokom sinteze. Sa druge strane, uzorak RuO₂/TiO₂(200) prilikom zagrevanja do iste temperature gubi skoro 25 % od početne mase. Pomenuti gubitak mase se odvija u okviru tri različita temperaturno režima. U prvom temperaturnom opsegu, do 100 °C, uzorak gubi oko 7 % svoje mase kao posledicu sušenja. Zatim, tokom zagrevanja do 300 °C uzorak gubi dodatnih 7 % mase, što ukazuje na to da je ovaj mešoviti oksid sintetizovan u hidratisanom obliku sa čvrsto vezanom kristalnom vodom. Masa uklonjene vode je veća od mase koja bi odgovarala uklanjanju jednog molekula vode iz uzorka. Ako bi se pretpostavilo da je TiO₂ dobijen u nehidratisanom stanju, celokupan gubitak vode do koga dolazi od 100 do 300 °C bi poticao od hidratisanog RuO_xH_y koji je poznat po svom afinitetu prema vodi vezanoj jakim vezama na nižim temperaturama sinteze. Uzimajući u obzir ovu pretpostavku, zabeleženi gubitak mase odgovara gubitku 0,8-0,9 molova vode iz hidratisanog RuO₂, što je blisko njegovom monohidratnom stanju. Na temperaturama iznad 300 °C, krajnji gubitak vode od 10 % se odigrava do 400 °C. U ovom temperaturnom opsegu se odvijaju prelazi iz hlorida plemenitih metala u okside, pogotovo RuCl₃ [167]. Može se zaključiti da se na nižim temperaturama sinteze ne odigrava potpuni prelaz hlorida u oksid, što je potvrđeno i analizom EDX. Neproreagovali RuCl₃ može da se ponaša kao “lepak” za konvertovani materijal tokom pravljenja prevlaka za ATA, dovodeći do ukрупnjavanja dobijenih sfera u uzorku sintetizovanom na nižoj temperaturi, RuO₂/TiO₂(200).

4. 1. 3. 4. FTIR analiza prahova RuO₂/TiO₂

FTIR analizom je ispitivan odgovor veza metal-oksida prisutnih u strukturi prahova RuO₂/TiO₂ sintetizovanih metodom USP. Dobijeni spektri su prikazani na Sl. 39.

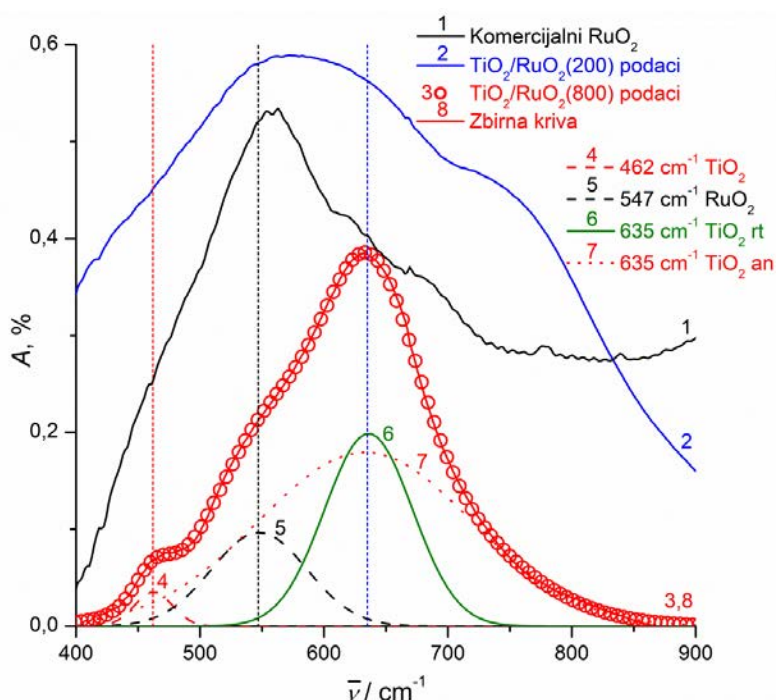
Izraženi apsorpcioni vrhovi u oblasti malih talasnih brojeva (ispod 1000 cm⁻¹) su prisutni na spektrima svih uzoraka. Ovi vrhovi su posledica vibracije veze M-O, koja je svojstvena oksidima metala [169-171]. Vrhovi su različitog oblika i složenosti, a najširi vrh, karakterističan za anatas fazu TiO₂ [172], javlja se kod uzorka RuO₂/TiO₂(200).



Sl. 39 FTIR spektar komercijalnog RuO₂ praha i sintetizovanih prahova RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800).

Vrhovi koji ukazuju na prisustvo površinski adsorbovane vode i hidroksilnih grupa [173], odnosno vibracija O–H veze [174], se javljaju u oblasti između 1300 i 1700 cm⁻¹. Usled visoke temperature pirolize, pomenuti vrhovi imaju najmanji relativni intenzitet u odnosu na apsorpcioni vrh M–O kod uzorka RuO₂/TiO₂(800). Sa druge strane, najintenzivniji su kod uzorka sintetizovanog na nižoj temperaturi, RuO₂/TiO₂(200). U skladu sa očekivanjima, što je viša temperatura pirolize, viši je i procenat uklanjanja zaostale vode iz strukture sintetizovanog RuO₂/TiO₂ (Sl. 39).

Struktura dobijenog FTIR spektra je dodatno analizirana Gausovom dekonvolucijom primenjenom na uzorak RuO₂/TiO₂(800) i poređenjem dobijene krive sa spektrima komercijalnog RuO₂ i RuO₂/TiO₂(200) u odgovarajućoj oblasti talasnih dužina (Sl. 40).



Sl. 40 Poređenje FTIR apsorpcionih vrhova za vezu metal–kiseonik, uz Gausovu dekonvoluciju vrha za uzorak RuO₂/TiO₂(800).

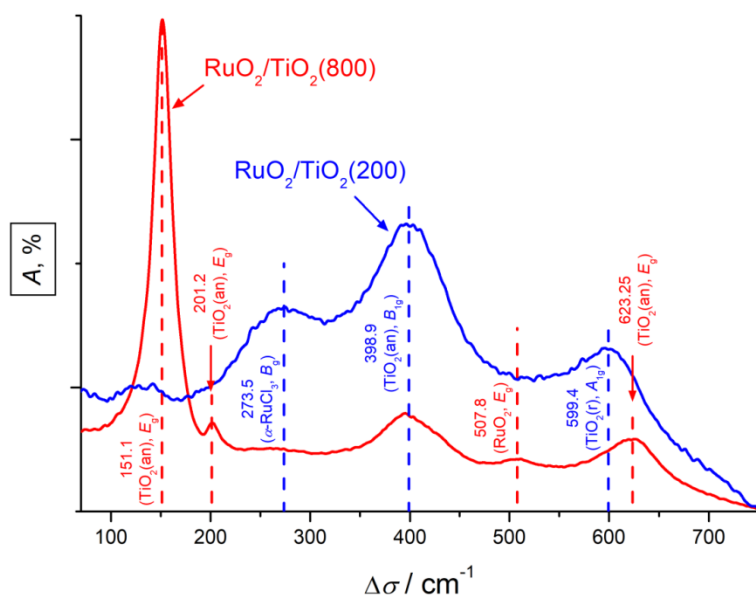
Na FTIR spektru uzorka RuO₂/TiO₂(800) se u oblasti talasnih dužina od 400 do 900 cm⁻¹ javlja složena struktura, koja se sastoji od dobro definisanog vrha na 635 cm⁻¹, jednog ramena na 462 cm⁻¹ i ramena niskog intenziteta na 547 cm⁻¹. Na poziciji na kojoj se nalazi ovo slabo razvijeno rame kod

komercijalnog RuO₂ se javlja dobro definisan vrh. Sa druge strane, na poziciji 635 cm⁻¹ na kojoj se kod uzorka RuO₂/TiO₂(800) javlja dobro definisan vrh, kod komercijalnog RuO₂ se vidi samo slabo rame. U razmatranom opsegu talasnih brojeva, kod uzorka RuO₂/TiO₂(200) se primećuje samo jedan široki vrh koji obuhvata apsorpcione vrhove koji su u velikoj meri preklapljeni, uz prisustvo dodatnog ramena na 750 cm⁻¹. Iako vrh 5 nije jednoznačno određen, može se smatrati da više odgovara ramenu koje se javlja kod uzorka RuO₂/TiO₂(200) nego slabo izraženom ramenu kod uzorka RuO₂. Imajući u vidu da anatas faza može da apsorbuje u mnogo širem opegu zračenja nego rutilna [172], može se smatrati da prilično široki vrhovi 5 i 8 ukazuju na anatas Ti–O vezu. Stoga, ovi vrhovi mogu da izgledaju širi u više hidratisanom uzorku RuO₂/TiO₂(200) u odnosu na RuO₂/TiO₂(800). Na osnovu prethodne diskusije može da se zaključi da zabeleženi spektar FTIR dobro slaže sa rezultatima XRD i EDX analiza i odgovarajućom diskusijom o mešovitoj anatas-rutil strukturi oksida.

4. 1. 3. 5. Ramanska spektroskopija prahova RuO₂/TiO₂

Kako bi se dodatno proverili rezultati dobijeni FTIR i XRD analizama i da bi se ispitala veza između različitih kristalnih faza u toku rasta rutilne faze na površini anatas strukture, prahovi RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800) su podvrgnuti i ramanskoj spektroskopiji. Dobijeni rezultati su prikazani na Sl. 41.

Osnovna razlika u izgledu ramanskih spektara ova dva uzorka je jasna pojava anatas E_g prelaza na 150 cm⁻¹ kod uzorka sintetizovanog na 800 °C, što je posledica simetričnog rastezanja veze O–Ti–O [175]. Sa druge strane, anatas B_{1g} prelaz, koji se javlja zbog vibracije usled savijanja Ti–O veze, prisutan je u oba uzorka. Faza RuO₂ je vidljiva samo na spektru uzorka RuO₂/TiO₂(800) u obliku E_g prelaza na 508 cm⁻¹ [176]. Dodatni posredan pokazatelj prisustva faze RuO₂ jeste i plavo pomeranje dobro izraženog A_{1g} prelaza rutilne faze usled O–Ti–O asimetričnog istežanja u odnosu na ovo istežanje O–Ru–O na oko 650 cm⁻¹ [177], iako se na bliskoj poziciji (638 cm⁻¹) javlja i E_g prelaz anatas faze [178]. Međutim, pomenuti anatas prelaz nije prisutan kod uzorka sintetizovanog na 200 °C, na čijem spektru se uočava i B_g prelaz molekula RuCl₃ [179,180], koji je u ovom uzorku prisutan usled nepotpune konverzije hlorida u oksid, što je potvrđeno i merenjima TGA.

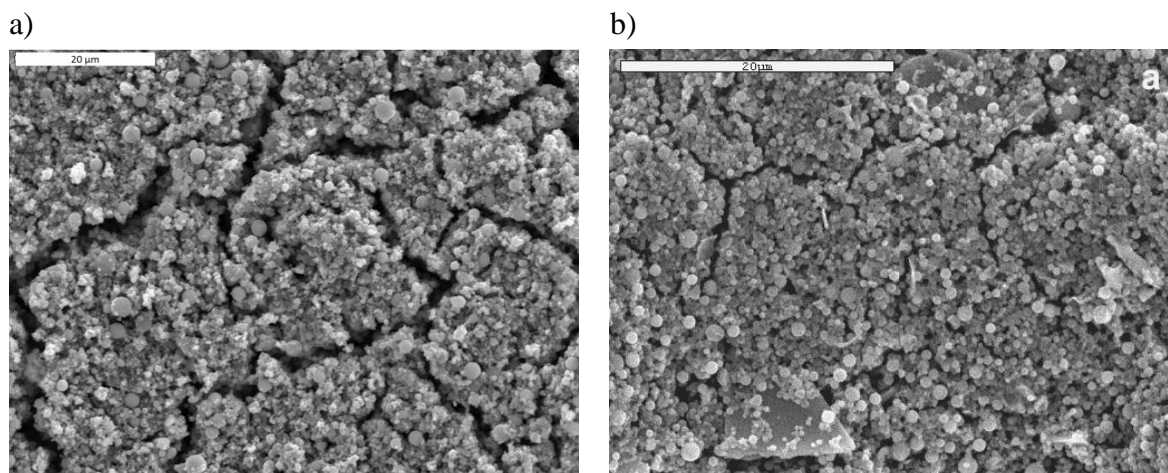


Sl. 41 Ramanski spektri uzoraka RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800).

Rezultati ramanskih merenja ukazuju na to da do ugrađivanja RuO₂ u rutilnu strukturu TiO₂ dolazi sa povećanjem temperature tokom USP, dok su anatas veze O–Ti–O već potpuno kreirane na nižoj temperaturi. Izgleda da ne dolazi do interakcije RuO₂ i anatas strukture TiO₂, kao što je i navedeno u literaturi [177], a diskutovano u tezi u skladu sa XRD rezultatima (Sl. 34).

4. 1. 4. SEM analiza anoda $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$

Veza između morfologije prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ i odgovarajućih prevlaka na titanskoj podlozi ispitivana je metodom SEM. Tipičan izgled površine anodnih prevlaka, dobijenih od suspenzija prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, prikazan je na Sl. 42.



Sl. 42 SEM slike prevlaka na Ti dobijenih od prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizovanih na a) 200 i b) 800 °C.

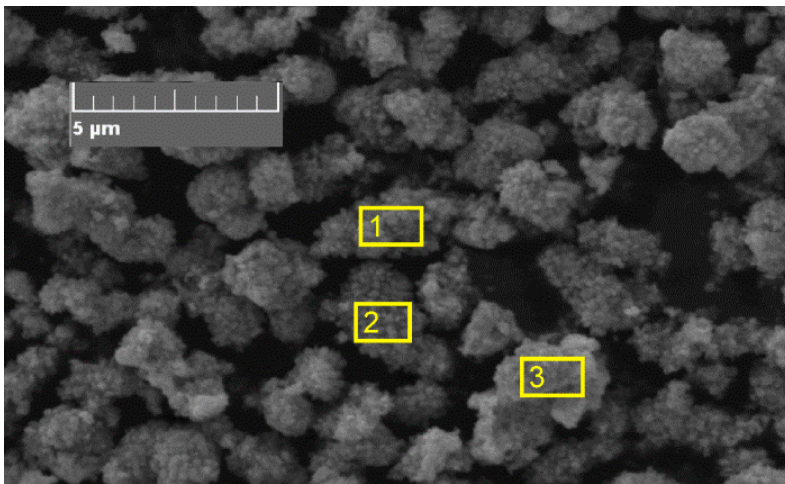
Makroskopsku strukturu obe prevlake čine ostrva od gusto pakovanih sfernih čestica, koja su međusobno razdvojena pukotinama. Pukotine i ostrva su većih dimenzija kod prevlake dobijene od uzorka sintetizovanog na nižoj temperaturi ($\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$), Sl. 42a. Sa druge strane, kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ jasnije se uočavaju pojedinačne sfere nego kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$. Kada se uzme u obzir izgled matičnog praha (Sl. 37) od kog je dobijena prevlaka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, može se zaključiti da čestice srednje veličine prisutne u prahu najviše doprinose hrapavosti površine zidova pukotina. Kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ su sporadično prisutne nešto krupnije čestice u odnosu na one koje se javljaju kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$.

4. 1. 5. Strukturna karakterizacija Pt/TiO_2

Rezultati strukturne analize kompozita Pt/TiO_2 su prikazani u dva odvojena dela, u zavisnosti od metoda kojim su dobijeni. U prvom delu su prikazani rezultati za Pt/TiO_2 dobijen nanošenjem koloida Pt na prahove TiO_2 (*ex-situ* pristup). Drugi deo obuhvata rezultate analize kompozita dobijenih metodom USP, gde su primenjeni semi-*ex-situ* (platina je iz rastvora nanošena na koloid TiO_2) i *in-situ* (obe komponente su u obliku rastvora) pristupi.

4. 1. 5. 1. Pt/TiO_2 dobijen hidrotermalnom metodom

Kompozit Pt/TiO_2 sintetizovan je *ex-situ* hidrotermalnim postupkom koristeći termički tretiran (TiO_2tt) i netretiran TiO_2 (TiO_2nt) kao nosač. S obzirom na to da su elektrohemijska svojstva kompozita $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{nt}$ bila loša, u ovom odeljku je prikazana strukturna karakterizacija kompozita $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{tt}$. Mikroskopski izgled dobijenog kompozita $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{tt}$ (Sl. 43) se nije mnogo razlikovao od matičnog praha TiO_2tt (Sl. 33). Uočavaju se krupni agregati sličnog izgleda i veličine kao i oni kod podloge TiO_2tt . Iako je stabilizujući efekat EG registrovan merenjima DLS (dominantno prisustvo čestica prečnika 150 nm, Sl. 29), izgleda da značajno sniženje vrednosti pH, do koga dolazi tokom pripreme kompozita (dodavanjem rastvora sumporne kiseline), dovodi do ponovne reaglomeracije čestica TiO_2 . Ako se uporede veličine aglomerata sa Sl. 32b i 43, može se primetiti izvesna mala razlika. Naime, kod uzorka $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{tt}$ su prisutni neznatno veći agregati ($a = 1475$ nm, $b = c = 657$ nm, aproksimacija elipsoidom), što ukazuje na ugradnju čestica Pt u matične agregate TiO_2 .



Sl. 43 SEM slika kompozita Pt/TiO₂; mesta sa kojih su dobijeni podaci EDX (Tab. 10) su uokvireni žutom bojom.

Merenjima EDX je ispitan sastav kompozita Pt/TiO₂tt. Podaci su uzimani sa tri različita mesta, označena na Sl. 43, i prikazani su u Tab. 10.

Tab. 10 Rezultati EDX analize uzorka Pt/TiO₂tt, dobijeni sa Sl. 43.

Pozicija	Sadržaj elemenata, at. %			Sadržaj Pt u Pt/TiO ₂ , mas. %
	Ti	Pt	O	
1	24,36	2,8	72,6	19,3
2	20,6	2,5	76,9	17,6
3	17,4	2,2	80,4	15,6
Prosečno	20,9	2,5	76,6	17,5

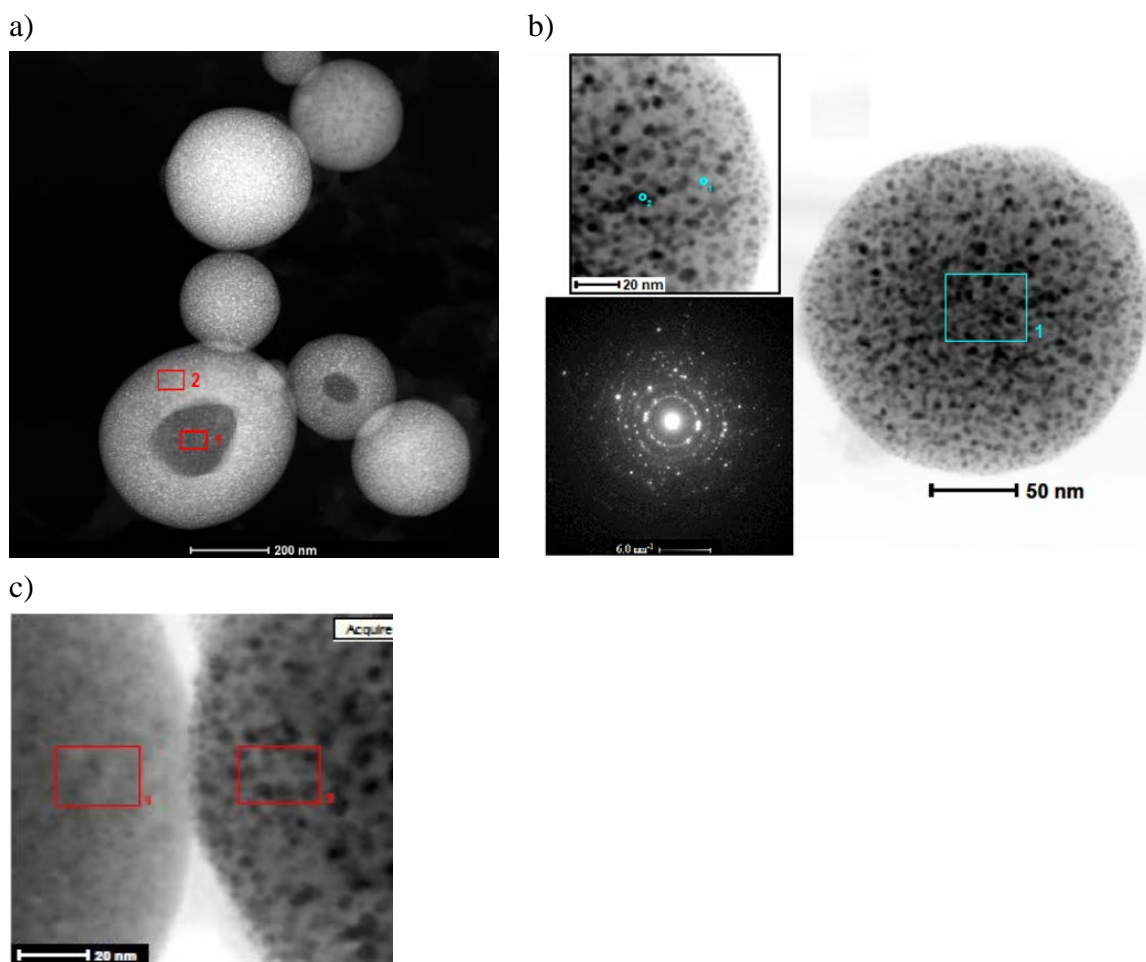
Analiza rezultata EDX je pokazala da je maseni udeo platine u kompozitu Pt/TiO₂ blizu 20 %, kao što se i očekuje iz parametara sinteze. Približan udeo (19 %) je nađen i spektrofotometrijskom analizom.

Na osnovu rezultata iz Tab. 10 se vidi da je udeo kiseonika u uzorku veći nego što bi se stehiometrijski očekivalo u TiO₂. Višak kiseonika može da se pripíše kiseoniku prisutnom u obliku vode, čije prisustvo je utvrđeno analizom FTIR (Sl. 31). U tom slučaju, podaci o količini prisutne vode odgovaraju količini od 2,5-3 mola vode po 1 molu TiO₂. Ovakav pristup analizi udela Pt u kompozitu može da dovede do manjih vrednosti nego što je to slučaj kad se u iste svrhe koriste spektrofotometrijske/gravimetrijske metode i prethodno dobijena vrednost od 20 mas %, jer se taj pristup bazira na pretpostavci da je u kompozitu prisutan TiO₂, a ne njegov hidratizirani oblik. Na osnovu analize sastava kompozita može se zaključiti da je termički tretiran TiO₂ pogodan za nanošenje prethodno sintetizovanih čestica Pt.

4. 1. 5. 2. Pt/TiO₂ dobijen metodom ultrazvučne sprej pirolize

- Uzorci Pt/TiO₂ sintetizovani *in-situ* pristupom

Tipičan izgled čestica kompozita Pt/TiO₂ dobijenog metodom USP sa *in-situ* pristupom, sa nominalnim udelom Pt od 20 mas. % (uzorak 6 iz Tab. 8), je prikazan na Sl. 44a. Prikazana slika potvrđuje pravilan sferni oblik dobijenih čestica, čiji prečnik se kreće u opsegu od 100 do 500 nm. Prosečan prečnik čestica kod ovog uzorka je 260 ± 80 nm. Tipičnu geometrijsku pojavu u ovom uzorku predstavlja jedna veća čestica povezana sa nekoliko manjih. Na pojedinim većim česticama su vidljive kružne tamnije zone u centralnom delu čestice. Pošto se kontrast kod slika dobijenih metodom STEM ADF razlikuje za različite elemente i debljine uzoraka, tumačenje izgleda ovih slika ukazuje na prisustvo šupljih sfera. Rezultati merenja EDX urađenih lokalno na tamnijim i svetlijim površinama takođe govore u prilog postojanja šupljih sfera (Tab. 11).



Sl. 44 a) Tipična STEM ADF slika kompozitnih čestica Pt/TiO₂ dobijenih metodom USP sa *in-situ* pristupom; b) izgled sferičnih čestica Pt/TiO₂ prosečnog prečnika, c) izgled delova sferične čestice sintetizovane sa nominalnim udelom platine od 5 mas. % (levo) i 20 mas. % (desno) (pravougaonici 1 i 2 označavaju površine koje su analizirane metodom EDX).

Prečnik šupljih čestica je u opsegu 330 ± 90 nm, što ukazuje na to da su većih dimenzija od prosečnih čestica. Ipak, rezultati analize EDX pokazuju da su udeli platine u okviru nominalno očekivanih vrednosti (nepreciznost se kreće oko $\pm 3\%$). Takođe, analizom EDX je utvrđeno da je spoljna površina šuplje sfere nešto bogatija platinom od površine unutrašnje strane.

Na osnovu ovih rezultata može se predložiti sledeći mehanizam dobijanja kompozita Pt/TiO₂. U ultrazvučnom generatoru se od rastvora prekursora u prvom koraku formiraju fine kapljice aerosola, koje se zatim gasom prenose do cevne peći. Naglim zagrevanjem kapljica aerosola formira se gel faza, a potom i čvrsta ljuska oko gelirane sfere. Treba napomenuti da je primećeno da rastvor prekursora prelazi u sol fazu nakon nekoliko nedelja stajanja, što ukazuje na mogući sol-gel prelaz tokom USP sinteze. Usled termičkih naprežanja tokom očvršćavanja gela, očvrsla ljuska se sažima brže nego što gel faza dehidrira. Ovo dovodi do pucanja ljuske, a gel faza biva istisnuta kroz pukotinu približno kružnog oblika u zidu sfere. Na taj način dolazi do stvaranja nove gelirane sfere. Ako se jave slična naprežanja u novonastaloj sferi, mehanizam nastajanja nove šuplje čvrste sfere i iz nje istisnutne gelirane sfere bi mogao da se ponovi. Nastala bi druga generacija šupljih sfera manjeg prečnika. Primer ovakve čestice može da se vidi na Sl. 44a, odmah pored susedne matične veće šuplje sferne čestice (1. generacija čestica). Nasuprot tome, ako bi gelirana sfera bila dovoljno malog prečnika, zbog nedovoljnog naprežanja gelirana sfera bi očvrstnula kroz zapreminu čime nastaje kompaktna čvrsta sfera. Ove sfere, bez šupljina, mogu da se vide na Sl. 44a. Njihova veličina je manja od prosečne veličine čestica prisutnih u uzorku (131 ± 42 nm). Predloženi mehanizam misaono odgovara otvaranju grupe figura babuški kod kojeg je naredna manja figura smeštena u prethodnu manju.

Tab. 11 Maseni udeli Pt na površinama zidova čestica Pt/TiO₂ dobijenih metodom USP sa *in-situ* pristupom, određeni EDX analizom, i relativno smanjenje u odnosu na nominalni udeo ili udeo Pt na spoljnoj strani zida sfere; za sastav na spoljnoj strani novostvorene sfere se uzima sastav naden na unutrašnjoj strani matične sfere

Pozicija analizirana metodom EDX	Nominalni udeo Pt, mas. %		Relativno smanjenje, %
	20	5	
Svetlo (spoljašnja strana zida sfere, Sl. 44a, površina 2)	17,1	2,4	14,5
Tamno (unutrašnja strana zida sfere, Sl. 44a, površina 1)	15,4	-	9,94

Razdvajanjem početne gelirane sfere na šuplju sferu i novostvorenu manju geliranu sferu uspostavlja se karakterističan raspored platine kroz ljusku. Sadržaj platine na spoljašnjoj strani ljuske (Tab. 11) je veći nego na unutrašnjoj. Oba ova udela su manja od nominalnog, što može da ukazuje na to da TiO₂ očvršćava brže nego Pt, prouzrokujući da svaka sledeća nastala generacija geliranih sfera, a potom i očvrstlih, sadrži više platine od matične sfere. Može se pretpostaviti da sastav na unutrašnjoj strani matične sfere (tamna zona iz Tab. 11) može da se odrazi na raspodelu komponenti na spoljnoj strani ljuske sfera sledeće generacije kada novonastala gelirana sfera počne da očvršćava. Iako sadržaj platine na spoljašnjoj strani ljuske opada, smanjuje se relativno opadanje sadržaja platine kod parova matična–novostvorena sfera (Tab. 11). Ovde se početni udeo platine uzima kao matični onom sastavu na spoljašnjoj površini sfera prve generacije (svetla zona), a zatim taj sastav spoljašnje površine igra ulogu nominalnog sastava spoljašnje površine čestica druge generacije (kao što je već diskutovano, odraženo na sastav naden u tamnoj zoni, Tab. 11). Relativno opadanje površinskog udela platine kroz generacije nastalih sfera ukazuje na to da platina ima tendenciju da se nagomilava u unutrašnjosti gelirane sfere dok istovremeno površina očvršćava. TiO₂, koji je već prisutan u prekursoru kao čvrsta faza koloidne disperzije (sol je nastao u prethodnom koraku), ostaje fiksiran u matrici gela te se stoga javlja u višku u ljusci očvrstle sfere.

Može se zaključiti da bi udeo platine u sferi svake sledeće generacije u mehanizmu koji odgovara otvaranju “kompleta babuški” trebalo da raste u samom jezgru gelirane faze. Kada gelirana sfera postane dovoljno mala da kroz celu svoju zapreminu očvrstne, preostala platina će ostati zarobljena unutar jezgara čvrstih sfera poslednje generacije.

Na Sl. 44b i c su prikazane STEM slike čestica Pt/TiO₂ prosečne veličine. Sl. 44b pokazuje da je struktura površine sfere Pt(20 mas. %)/TiO₂ zrnasta, na čijoj površini su prisutne čestice čija se veličina kreće u opsegu od 3,4 do 7,8 nm, prosečnog prečnika (\pm SD) od 5,2 \pm 0,9 nm. Rezultati difrakcione analize (Sl. 44b) pokazuju kristalnu strukturu osnovnog materijala sfere. Sl. 44c daje uporedni prikaz STEM izgleda delova dve čestice približne veličine sa različitim nominalnim udelom platine. Na Sl. 44c levo se vidi površina čestice sa nižim udelom platine (5 mas. %), koja je ravnomernija i kompaktnija od površine sfere sa većim udelom platine (20 mas. % Pt, desno na Sl. 44c). Veći udeo platine u sferi dovodi do pojave crnih mrlja veličine 5,2 \pm 0,9 nm. EDX analizom je ispitivan sastav morfoloških elemenata na površini sfera i rezultati su prikazani u Tab. 12.

Tab. 12 Maseni udeli platine na spoljnoj strani zidova čestica Pt/TiO₂ sintetizovanih *in-situ* metodom, sa nominalnim masenim udelom platine od 5 i 20 %, određeni metodom EDX. Merenja EDX su urađena u skladu sa oznakama datim na Sl. 44

Pozicija	Nominalni udeo Pt, mas %		Prečnik sfere, nm
	20	5	
Sl. 44b, površina 1	22,3	–	194 \pm 5
Sl. 44b, tačka 1/ tačka 2	3,2 / 25,8	–	
Sl. 44c, površina 1	–	3.0	278
Sl. 44c, površina 2	15,2	–	198

Rezultati EDX analize pokazuju da je udeo platine u manjim sferama (površina 1 na Sl. 44b) veći od udela u većim šupljim sferama prve generacije (Sl. 44a i Tab. 11), što je u skladu sa razmatranjima raspodele Pt u smeru površina/jezgro sfere i predviđenim porastom udela Pt u odnosu na nominalni nakon potpunog očvršćavanja sfere kroz zapreminu. Prečnik sfere sa Sl. 44b je 195 nm, što je manje od prosečne veličine čestica. Ovo ukazuje na to da je ispunjen kriterijum koji omogućuje potpuno očvršćavanje novonastalih geliranih sfera u mehanizmu nastajanja čestica tokom sinteze USP. Udeo Pt u tamnim mrljama na relativno uniformnoj sivoj podlozi (Sl. 44c, desna sfera) je znatno veći od udela platine u sivim zonama bogatim sa TiO_2 (Sl. 44, tačke 2 i 1, redom). Pošto je veličina tamnih mesta na površini sfere znatno manja od dubine do koje obično prodiru EDX zraci, velika razlika u sadržaju ukazuje na to da bi tamna mesta mogla da predstavljaju platinu koja leži na neprekidnoj sferičnoj matrici TiO_2 koja je dobijena sol-gel prelazom oksidne čvrste faze. Tab. 13 pokazuje da se pri masenom udelu platine od 22,3 % na ispitivanoj površini od 1900 nm^2 nalaze čestice veličine 194 nm, dok se pri masenom udelu od 15,2 % na ispitivanoj površini od 450 nm^2 nalaze čestice veličine 198 nm. Pošto se na matrici TiO_2 nalaze čestice platine veličine 5 nm, sa porastom ispitivane površine trebalo bi da raste i njena relativna pokrivenost platinskim česticama, što za posledicu ima veći sadržaj platine, nađene EDX analizom, na većoj površini ispitivanog uzorka.

Uprkos tome što je prosečan maseni udeo Pt u sintetizovanim sferama blizak nominalnim vrednostima (Tab. 11 - Tab. 13), na većini najvećih sfera se javlja manjak čestica Pt. Pritom, zaostala platina je verovatno raspoređena unutar manjih čestica, što bi moglo da onemogući njihov doprinos elektrokatalitičkoj aktivnosti kompozita. Takođe, iako porozna struktura materijala uopšteno može da doprinese njegovoj većoj specifičnoj površini, Pt u unutrašnjosti sfera su teško dostupne elektrolitu, što doprinosi manjoj iskorišćenosti aktivnih mesta. Da bi unutrašnja površina šuplje sfere učestovala u reakciji, ona treba da bude lako dostupna u vodenim rastvorima elektrolita, što kod sintetizovanih kompozita Pt/ TiO_2 nije slučaj.

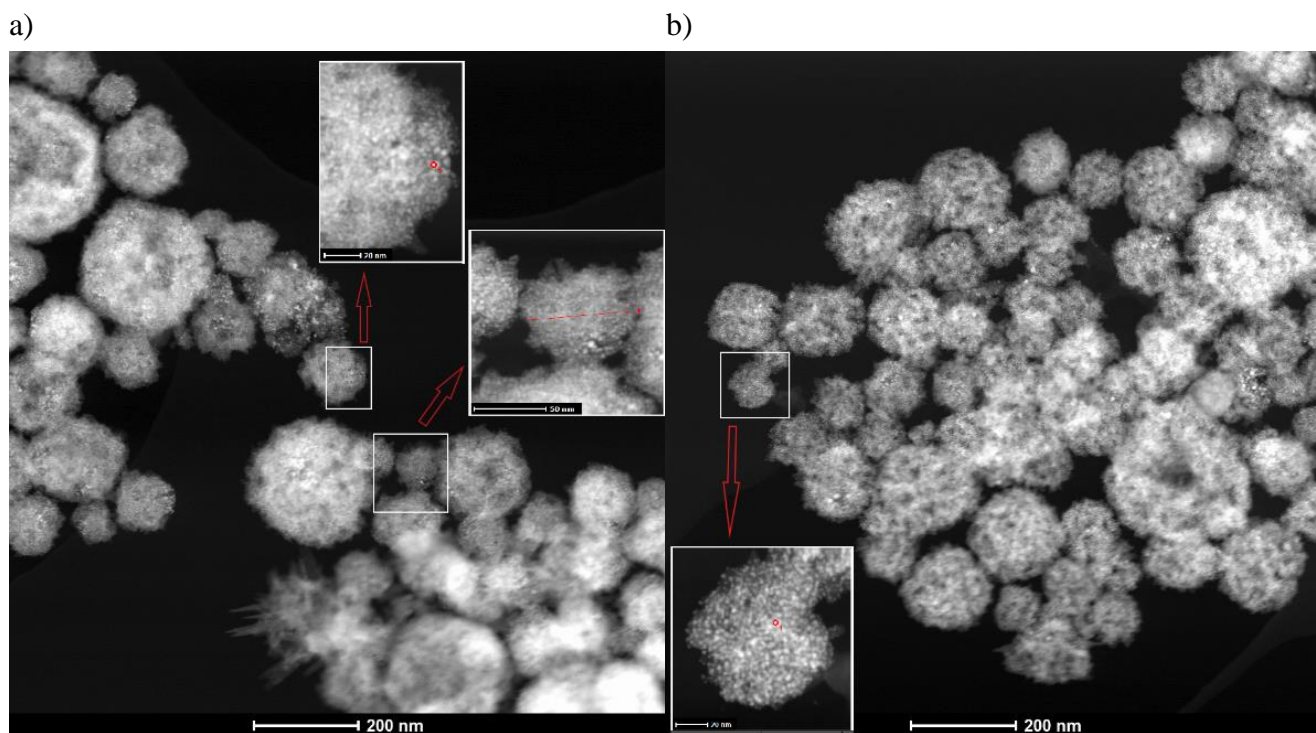
▪ Uzorci Pt/ TiO_2 sintetizovani semi-*ex-situ* metodom USP

Na STEM ADF slikama na Sl. 45 prikazan je izgled uzoraka Pt(20 mas %)/ TiO_2 sintetizovanih semi-*ex-situ* metodom na 500 i 800 °C, koristeći koloid TiO_2 , prethodno sintetizovan hidrotermalnom metodom, i hloroplatinastu kiselinu kao prekursore. Osim sferičnog izgleda karakterističnog za sve sintetizovane uzorke, nijedna dodatna morfološka i strukturna forma slična *in-situ* sintetizovanom Pt/ TiO_2 (Sl. 44) nije prisutna. Javljaju se manje sfere, čiji prosečan prečnik ne zavisi od temperature sinteze i iznosi oko $137 \pm 56 \text{ nm}$ za uzorak sintetizovan na 500 °C i $131 \pm 42 \text{ nm}$ za uzorak sintetizovan na 800 °C. Iako na Sl. 45 nije jasno vidljivo, raspodela sfera dobijenih *ex-situ* metodom po veličini je ravnomernija (vrednost standardne devijacije se kreće oko 50 nm) u odnosu na sfere dobijene *in-situ* metodom. Statističkim brojanjem se dobija izrazito uniformna raspodela čestica po veličini na površini sfere sintetizovane na 500 °C – sfere su pokrivene česticama čiji se prečnik kreće u opsegu od 1,1 do 1,3 nm. Na 800 °C se formiraju veće čestice, u opsegu 1,9-2,7 nm. Jedna od osnovnih razlika između uzoraka sintetizovanih *in-situ* sintezom u odnosu na *ex-situ*, pored prisustva mnogo manjih čestica, jeste i manja kompaktnost sfera, što se ogleda u ne potpuno jasno definisanim konturama sfere. Treba napomenuti da tokom *ex-situ* sinteze nema uslova za stvaranje šupljih sfera jer se ne odvija prelaz sol-gel.

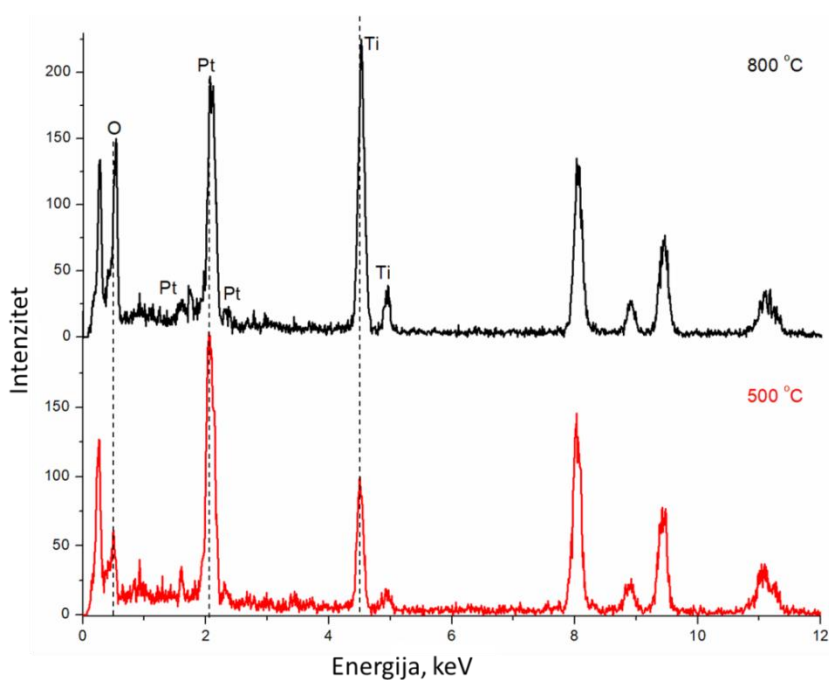
Iako se na Sl. 45 ne vidi jasno jezgro sfera, podaci analize EDX urađeni i u tački i linijski, označeni crvenom bojom u umetcima na Sl. 45a, ukazuju na prisustvo Ti. Na Sl. 46 je prikazan spektar EDX dobijen u tački 1 na Sl. 45a i b. Odgovarajući maseni udeli Pt su prikazani u Tab. 13.

Tab. 13 Maseni udeli Pt u kompozitima Pt/ TiO_2 sintetizovanim *ex-situ* pristupom na različitim temperaturama sa nominalnim udelom Pt od 20 mas. %, dobijeni EDX analizom u skladu sa oznakama na Sl. 45

	Temperatura sinteze USP, °C	Maseni udeo Pt, mas. %
Sl. 45a, tačka 1	500	48,0
Sl. 45a, linija 1	500	27,6
Sl. 45b, tačka 1	800	43,2



Sl. 45 STEM slike kompozita Pt/TiO₂, dobijenih metodom USP na 500 °C (a) i 800 °C (b) iz smeše koloida TiO₂ i hloroplatinaste kiseline, sa projektovanim masenim udelom platine od 20 mas. %.



Sl. 46 EDX spektri kompozita Pt/TiO₂ sintetizovanih *ex-situ* metodom na 500 i 800 °C.

Intenziteti vrhova Ti i O u spektrima EDX u tački, prikazanim na Sl. 46, su manji za uzorak sintetizovan na 500 °C u odnosu na intenzitete dobijene za uzorak sintetizovan na 800 °C, dok su intenziteti vrhova platine za oba uzorka veoma slični. Iako pozicije tačke u kojoj se radi EDX analiza u odnosu na centar sfere mogu da se razlikuju (u oblasti izdvojenoj na Sl. 45a se nalaze bliže ivici sfere), pojava manjih intenziteta vrhova Ti može da ukaže na to da odgovarajuća refleksija potiče iz unutrašnjih delova sfere. Sa druge strane, sličnost u intenzitetu vrhova Pt ukazuje na to da se sferne nanometarske čestice platine nalaze pretežno na površini sfere. Ovim razmatranjima doprinosi činjenica da su udeli platine u uzorcima sintetizovanim na 500 i 800 °C slični, sa neznatno većim udelom u uzorku sintetizovanom na nižoj temperaturi. Dodatna potvrda

ovako uređene strukture dveju komponenata se ogleda u rezultatima linijske analize EDX, kao što je prikazano na Sl. 45a. Prosečan udeo platine duž linije je značajno niži od udela zabeleženog analizom u tački. Pošto se TiO₂ nalazi u jezgru sfere, rezultati EDX analize bi trebalo da pokažu veći udeo platine na krajevima linije (odnosno ivicama sfere) u odnosu na centralne zone sfere. Veličina sfera prikazanih na Sl. 45 je slična veličini čestica TiO₂ u koloidu dobijenom hidrotermalnim postupkom (Sl. 32). Rezultati EDX analize su kod svih uzoraka sintetizovanih *ex-situ* metodom pokazali veći udeo platine od nominalnog, što je u suprotnosti sa rezultatima dobijenim za uzorke sintetizovane *in-situ* metodom. Ova pojava dodatno ide u prilog pretpostavci o hijerarhijskom uređenju kompozita Pt/TiO₂ sintetizovanog *ex-situ* pristupom, gde nanometarske čestice Pt prekrivaju sferno jezgro od TiO₂.

4. 2. Elektrohemijska karakterizacija sintetizovanih materijala

4. 2. 1. Elektrohemijska karakterizacija dvojnog oksida RuO₂/TiO₂

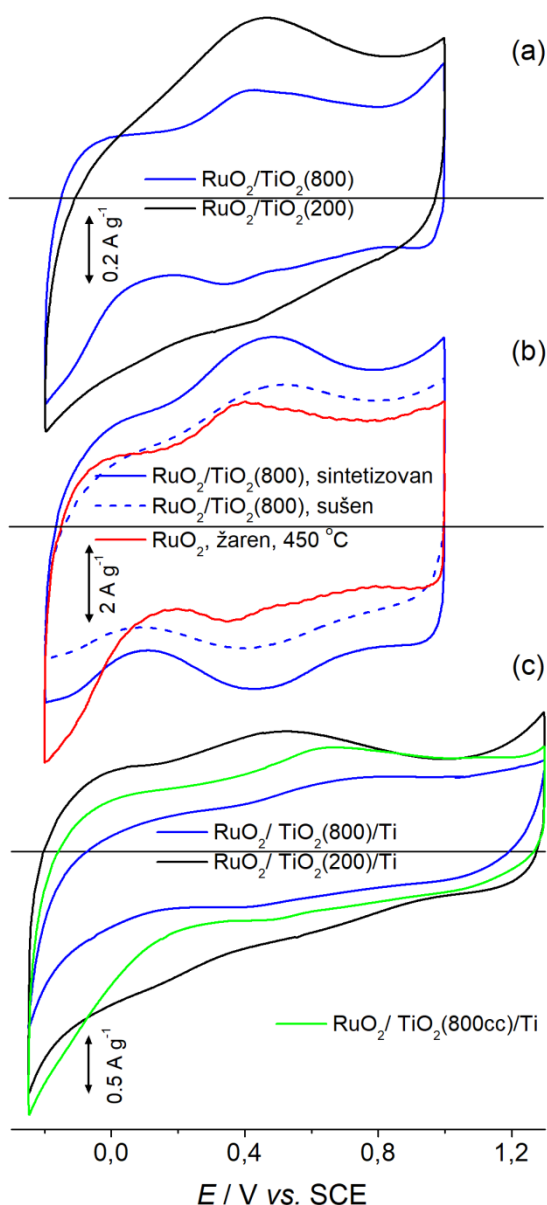
4. 2. 1. 1. Ciklična voltimetrija dvojnog oksida RuO₂/TiO₂

Osim u obliku prevlake na anodi, prahovi RuO₂/TiO₂ su ispitivani i u obliku tankog sloja na GC elektrodi. Prah sintetizovan na 800 °C (RuO₂/TiO₂(800)) je nanet na GC i ispitan u stanju u kom je dobijen, zatim nakon sušenja na 120 °C i žarenja na 450 °C. Uzorak RuO₂/TiO₂(200), sintetizovan na 200 °C, na GC elektrodi je ispitan nakon žarenja pošto nije bio stabilan na elektrodi u stanju u kom je dobijen. Ciklični voltamogrami prahova RuO₂/TiO₂ i odgovarajućih ATA čije prevlake su dobijene od prahova RuO₂/TiO₂ su prikazani na Sl. 47.

Oblik svih dobijenih voltamograma je tipičan za elektrodne materijale koje sadrže RuO₂ i ATA sa prevlakama RuO₂/TiO₂ [181,182]. Iako je manji udeo RuO₂ nađen u površinskim sloju uzorka RuO₂/TiO₂(200) u odnosu na uzorak RuO₂/TiO₂(800), vrednost registrovane gustine struje kod uzorka RuO₂/TiO₂(200) u žarenom stanju je veća od vrednosti dobijenih za uzorak RuO₂/TiO₂(800) (Sl. 47a). Izgleda da je struktura sintetizovanog RuO₂/TiO₂(200) pogodna za izraženiju ulogu TiO₂ kao stabilizujuće komponente prevlake, koja poboljšava elektrohemijski odziv aktivne površine [4]. Kod uzorka RuO₂/TiO₂(200), koji ima niži udeo aktivne komponente RuO₂, RuO₂ je ravnomernije raspoređen kroz matricu TiO₂ i samim tim više izložen elektrolitu. Bolja izloženost elektrolitu uzorka RuO₂/TiO₂(200) se očekuje i na osnovu SEM Sl. 42, s obzirom na to da su kod njega pukotine mnogo šire.

Još jedna posledica razlike u sastavu prevlake izložene elektrolitu kod uzorka RuO₂/TiO₂(200) i RuO₂/TiO₂(800), utvrđene analizom EDX, je voltametrijski odgovor u oblasti potencijala ispod 0,1 V. U slučaju uzorka RuO₂/TiO₂(200), koji ima manji sadržaj RuO₂, katodna struja neprekidno raste od 0,4 V ka donjoj granici cikliziranja. Sa druge strane, ovaj porast struje kod uzorka RuO₂/TiO₂(800) je mnogo bolje definisan unutar užeg opsega potencijala. Sličan dobro definisan porast katodnih struja se vidi i kod komercijalnog RuO₂ (Sl. 47b). Ove katodne karakteristike dodatno ukazuju na veći udeo RuO₂ na površini uzorka RuO₂/TiO₂(800), što može da se pripisuje bržoj razmeni protona između rastvora i hidratizane strukture RuO₂ [54].

Iako su merenja TGA (Poglavlje 4. 1. 3. 3.) pokazala da je gubitak mase kod uzorka RuO₂/TiO₂(800) tokom zagrevanja u vazduhu zanemarljiv, njegov CV odgovor se drastično menja čak i nakon sušenja praha na 120 °C (Sl. 47b). Najviše vrednosti struje su zabeležene kod termički netretiranog uzorka, dok nakon termičkog tretmana uzorka na 450 °C gustine struje drastično opadaju – na samo jednu desetinu vrednosti struja za netretirani uzorak. Pogoršanje kapacitivnih svojstava uzorka usled zagrevanja može da se pripisuje promenjenom obliku oksida na površini sfera (Sl. 47b), a takođe i ukрупnjavanju čestica RuO₂ (Sl. 47c). Ipak, izgleda da ovo pogoršanje kapacitivnih svojstava može da se prevaziđe ako se prevlaka na Ti zagreje (Sl. 47c). Naime, vrednosti CV struja oba uzorka su skoro duplo veće kada se prevlaka na Ti dobijena od prahova zagreje na 450 °C u odnosu na CV struje dobijene od odgovarajućih prahova nanetih na GC, a prethodno termički tretiranih na 450 °C (Sl. 47a).



Sl. 47 Ciklični voltamogrami: a) slojeva žarenih prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ na GC, b) prvobitno pripremljenog i sušenog praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ i komercijalnog RuO_2 i c) $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ anoda. Oznaka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$ se odnosi na prevlaku čiji je sastav podešen na sastav uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. 1 M H_2SO_4 , 50 mV s^{-1} .

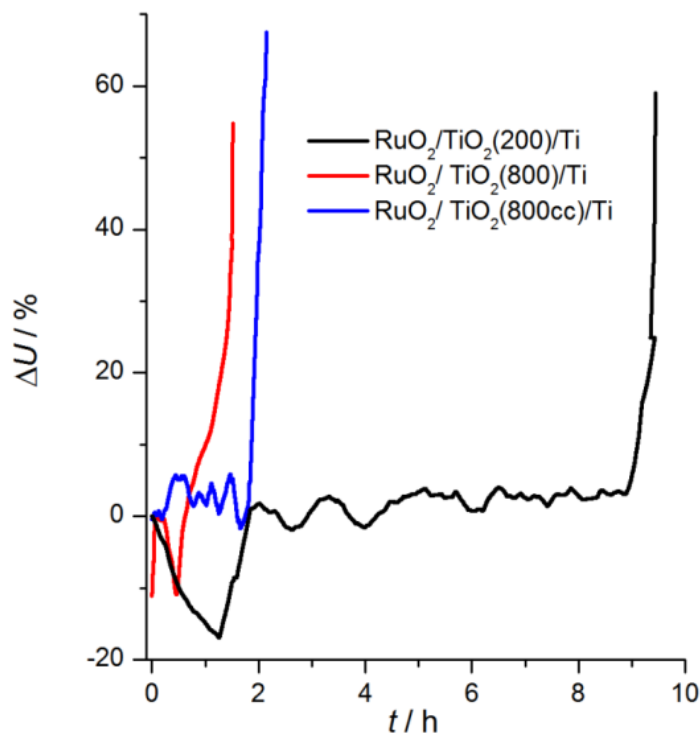
Imajući u vidu da tokom termičkog tretmana prevlake dolazi do oksidacije Ti iz podloge, a samim tim i stvaranja dodatnog TiO_2 , prisustvo TiO_2 kao stabilizujuće komponente ima veliki uticaj na poboljšanje kapacitivnih karakteristika. Usled toga se, prilikom zagrevanja praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$, TiO_2 udaljava od agregata RuO_2 ka unutrašnjosti sfere. Ako se prevlaka na Ti termički tretira, manjak TiO_2 u samoj prevlaci (na površini sfere) može da se nadomesti uz pomoć TiO_2 koji je nastao oksidacijom podloge. Da bi se ispitao pomenuti uticaj TiO_2 , udeo Ru u prevlaci na Ti koja je dobijena od praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je podešen na nivo koji je EDX analizom utvrđen u prahu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Ovo je postignuto dodavanjem rastvora TiCl_3 u vodenu suspenziju praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, pre nanošenja na Ti u vidu prevlake. Ciklični voltamogram ovako dobijene prevlake, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$, je prikazan na slici Sl. 47c. Sa promenom udela Ti došlo je do značajnog porasta vrednosti struja, što ukazuje na tačnost pretpostavke o uticaju TiO_2 na voltametrijska svojstva dvojnog oksida.

Iako je izmenjeni sastav prevlake, odnosno promena udela Ru, doprineo poboljšanju kapacitivnog odziva prevlake dobijene od praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, u opsegu potencijala od 0,0 do 0,9 V i dalje

postoji razlika u strujama prevlaka dobijenih od ovog korigovanog praha i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Različita morfologija prevlaka, koja se ogleda u mnogo širim pukotinama kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ (Sl. 42), može značajno da utiče na kapacitivni odziv, dovodeći do različite raspodele kapacitivnosti kroz prevlaku. Razlike u morfologijama prevlaka mogu naročito da utiču na operacionu efikasnost i stabilnost anode pri elektrolizi [4,53,183] kada na površini anode dolazi do stvaranja gasne faze.

4. 2. 1. 2. Ubrzani test stabilnosti anoda $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

Da bi se ispitala stabilnost dobijenih anoda, one su podvrgnute ubrzanom testu stabilnosti u galvanostatskim uslovima, koristeći razblaženi NaCl kao elektrolit. Na Sl. 48 je prikazana relativna promena napona na ćeliji tokom elektrolize.



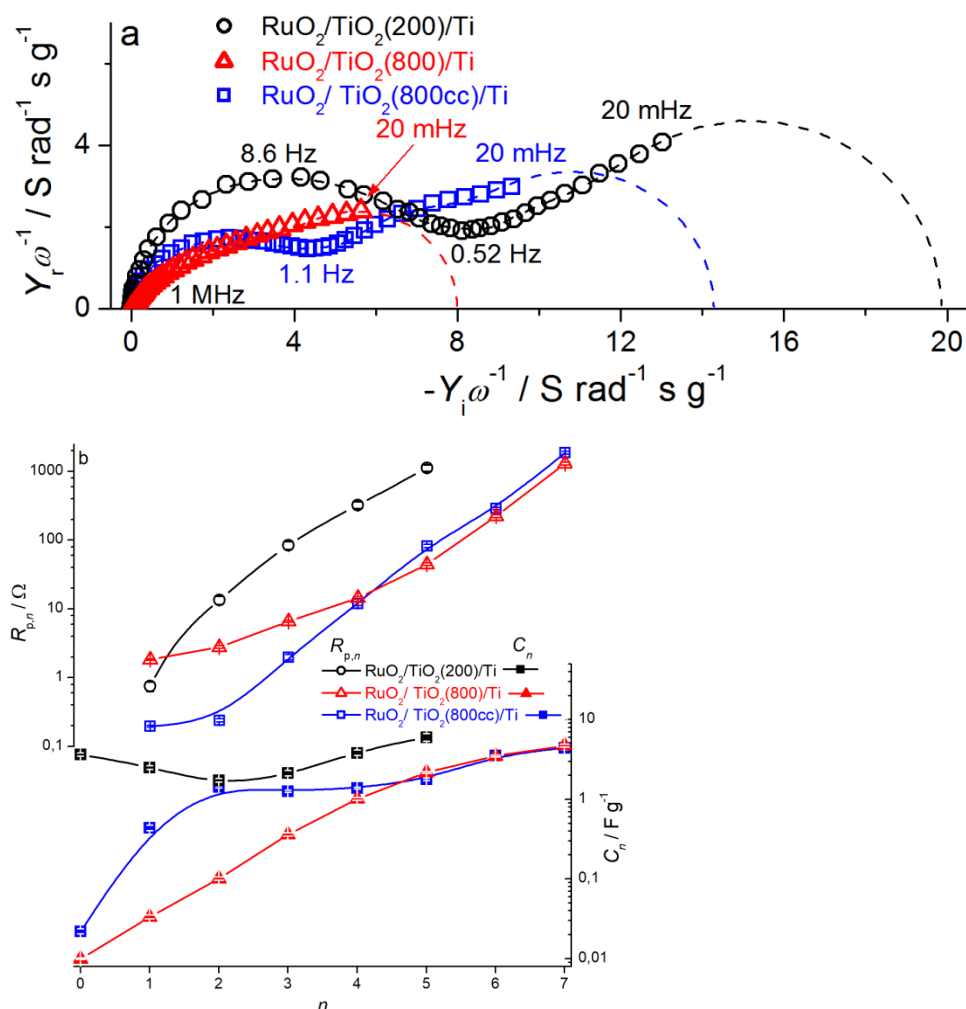
Sl. 48 Rezultati ubrzanog testa stabilnosti anoda $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$. Elektrolit: $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ NaCl, pH 2, 21 °C. Gustina struje: 2 A cm^{-2} .

Anoda čija je prevlaka dobijena od praha sintetizovanog na 200 °C, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$, je značajno stabilnija od anode dobijene od praha sintetizovanog na višoj temperaturi, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$. Gubitak aktivnosti se ogleda u naglom porastu napona ćelije tokom elektrolize, do koga dolazi na kraju životnog veka anode. Testu je podvrgnuta i anoda sa korigovanim udelom Ru, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$. Iako ova anoda pokazuje poboljšanje u odnosu na $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ anodu, zabeležena stabilnost je zanemarljiva u poređenju sa stabilnošću $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ anode.

Zabeleženi životni vek $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ anode je uporediv sa dugotrajnim anodama sličnog sastava i količine prevlaka (ili čestica, u slučaju sinteze metodom USP) [4]. Dobijeni rezultati stabilnosti anoda zahtevaju dodatnu analizu s obzirom na to da prisustvo pukotina na površini anoda u većoj meri u odnosu na tipičan izgled prevlaka DSA [52,167,184] ne bi trebalo da pogoduje stabilnosti imajući u vidu prihvaćene mehanizme gubitka stabilnosti prevlaka ATA [183]. Takođe, analizirana svojstva prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, proistekla iz njihove strukture i sastava, kao i stukturne i voltometrijske sličnosti između dveju prevlaka anoda, ne objašnjavaju u potpunosti značajnu razliku u stabilnosti anoda. Stoga se ova razlika može dodatno analizirati strukturno-zavisnom raspodelom elektrohemijskih svojstava kroz sloj prevlake. U tu svrhu se uglavnom koriste impendansna merenja [185,158] sa analizom ovih merenja uz pomoć modela ekvivalentnog kola tipa transmisionne linije (TLEK) [186], kako je pokazano u narednom poglavlju.

4. 2. 1. 3. SEI merenja anoda RuO₂/TiO₂/Ti

Rezultati merenja SEI, dobijeni na potencijalu otvorenog kola, prikazani su na Sl. 49 u obliku kapacitivnih dijagrama u kompleksnoj ravni (KKD, Sl. 49a) i odgovarajućih raspodela otpornosti i kapacitivnosti kroz TLEK, Sl. 49b.



Sl. 49. (a) Kapacitivni dijagrami u kompleksnoj ravni (KKD) prevlaka ATA; 1 M H₂SO₄, potencijal otvorenog kola; (b) raspodela kapacitivnosti i otpornosti kroz grane ekvivalentnog električnog kola (TLEK) ispitivanih prevlaka. Impedansni podaci TLEK su prikazani kao linije na KKD.

Na KKD se vide razlike u kapacitivnim svojstvima elektroda nominalno istog sastava (anode bogate sa TiO₂: RuO₂/TiO₂(200)/Ti i RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti) i anode dobijene od praha bogatog sa RuO₂ (RuO₂/TiO₂(800)/Ti). Kod elektroda sličnog sastava, dobro razvijeni kapacitivni polukrugovi u opsegu visokih frekvencija (iznad 1 Hz) praćeni su petljama u niskofrekventnom opsegu. Za elektrodu RuO₂/TiO₂(800)/Ti beleži se samo petlja u celom frekventnom opsegu.

Na osnovu veličina ovih petlji (vrednosti na imaginarnoj osi KKD), najviša vrednost kapacitivnosti se očekuje kod uzorka RuO₂/TiO₂(200)/Ti, a najniža kod uzorka RuO₂/TiO₂(800)/Ti, što je u skladu sa rezultatima dobijenim iz merenja CV datim na Sl. 47. Stabilnost anoda (Sl. 48) takođe prati ovaj trend.

KKD prikazani na Sl. 49a mogu se opisati sa TLEK uopštenog oblika:

$$R_{\Omega}[R_{LL}](C_0(R_{p,1}(C_1(R_{p,2}(\dots n(R_p, C_n))))))\dots)$$

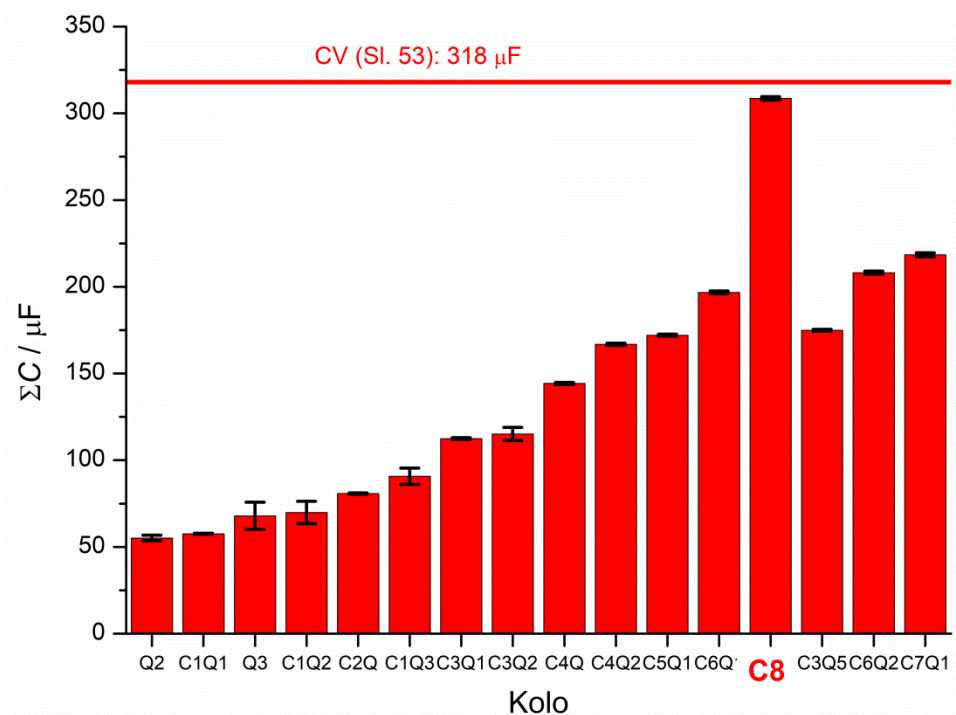
gde se C_n odnosi na kapacitivnost dostupnu iza $\sum_{i=1}^n R_{p,i}$ otpornosti.

Da bi se kvantifikovale SEI karakteristike prevlake na visokim frekvencijama, transmisiona linija TLEK sadrži i induktivne elemente, R_L i L , u paralelnoj vezi. Ovi parametri neće dalje biti

analizirani s obzirom na to da su uglavnom svojstveni mernom sistemu. Ipak, ovo proširenje TLEK je bilo potrebno da bi se prikupile verodostojne vrednosti ostalih parametara kola. Kao što je prikazano na Sl. 49b, bilo je dovoljno 5 TLEK grana ($n=5$) da bi se fitovali podaci merenja SEI dobijeni za uzorak sintetizovan na nižoj temperaturi, dok je fitovanje uzorka sintetizovanog na višoj temperaturi zahtevalo 7 grana. Ova razlika u potrebnom broju grana za fitovanje ukazuje da je struktura, a samim tim i raspodela električnih parametara, C_n i $R_{p,n}$, kod uzorka sintetizovanog na 800 °C, 800 °C - uzoraka, složenija. Razlika u potrebnom broju grana razumljiva je iz izgleda prevlaka (Sl. 42). Usled mnogo širih pukotina prisutnih kod uzorka sintetizovanog na 200 °C, (200)-uzorka, mnogo više materijala prevlake je dostupno sličnim RC vremenskim domenima (niži n) nego u slučaju 800 °C - uzoraka sa užim pukotinama (viši n). Usled toga, kapacitivnost od 3,6 F g⁻¹ je lako dostupna u uzorku RuO₂/TiO₂(200)/Ti kao C_0 , dok je kod uzorka RuO₂/TiO₂(800)/Ti u pitanju samo 10 mF/g (Sl. 49b), uprkos većem udelu RuO₂ na površini sfera (Tab. 9). Povećanje udela TiO₂ u uzorku RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti utiče na povećanje C_0 na 22 mF g⁻¹ i značajno poboljšava kapacitivna svojstva u granama od prve do treće, uz manje vrednosti otpornosti $R_{p,1}$ – $R_{p,3}$. Kapacitivne vrednosti u drugoj i trećoj grani skoro dostižu odgovarajuće vrednosti uzorka RuO₂/TiO₂(200)/Ti. Ipak, treba naglasiti da promena udela RuO₂ u prevlaci ne utiče ni na kapacitivnost ni na otpornost u porama za n veće od 4. Shodno tome, najveće registrovane kapacitivnosti (iz merenja CV i na visokim frekvencijama u merenjima SEI) kod uzorka RuO₂/TiO₂(200)/Ti potiču od odgovora iz ekvivalentnih grana čiji je n veći od 2, što je posledica sastava RuO₂/TiO₂ na površini sfera (Sl. 42).

Imajući u vidu već prihvaćene uzroke gubitka elektrohemijske aktivnosti [53] - a to su stuktorno-zavisni gubitak RuO₂ iz spoljnih slojeva i stvaranje TiO₂ kao međusloja usled oksidacije Ti podloge, rezultati sa Sl. 48 i Sl. 49 mogu da se komentarišu na sledeći način. Naime, usled mnogo većeg broja dostupnih mesta na površini (što se ispoljava u vidu mnogo većih kapacitivnih vrednosti za $n=2$, Sl. 49b), stvarna gustina struje za uzorak RuO₂/TiO₂(200)/Ti je manja od one za uzorak RuO₂/TiO₂(800)/Ti. Ova pojava može da izazove umereno iscrpljivanje RuO₂ iz spoljašnjeg sloja prevlake i da doprinese (favorizuje) stvaranju međuslojnog TiO₂ usled širih pukotina tokom elektrolize na RuO₂/TiO₂(200)/Ti, što napon na ćeliji čini glavnim parametrom koji određuje životni vek anode. Sa druge strane, stvarne gustine struje na spoljašnjem sloju 800 °C - uzorka su značajno više i uzrok su brzom i neprekidnom iscrpljivanju RuO₂ sa spoljašnje površine prevlake. Zahvaljujući užim pukotinama, stvaranje međusloja bi trebalo da bude od manjeg značaja za stabilnost nego što je to slučaj kod uzorka RuO₂/TiO₂(200)/Ti. Brzo iscrpljivanje RuO₂ dovodi do brzog rasta slabo provodnog sloja bogatog sa TiO₂, na površini RuO₂/TiO₂(800)/Ti, što se ispoljava u vidu brzog i naglog porasta napona ćelije posle kratkotrajne elektrolize (period u kome se napon ponaša stabilno je teško uočljiv na Sl. 48). Iako su operacione karakteristike uzorka RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti sa Sl. 48 sličnije karakteristikama uzorka RuO₂/TiO₂(200)/Ti, korekcija udela TiO₂ ne utiče značajno na poboljšanje njenog životnog veka. Ovakvo ponašanje uzorka ukazuje na to da mehanizam gubitka stabilnosti kod uzorka RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti može da bude stvaranje mešanog međusloja/spoljnog sloja, usled smanjenja opornosti u porama i povećanja aktivne površine ($n<4$, Sl. 49b) u odnosu na RuO₂/TiO₂(800)/Ti.

Da bi se proverila pouzdanost vrednosti kapacitivnosti prevlake dobijene fitovanjem podataka SEI različitim EEK (Odeljak 3.2.2 Elektrohemijska karakterizacija materijala, "Postupak fitovanja impedansnih podataka i statistička razmatranja kvaliteta fitovanja"), kapacitivnosti su izračunate kao zbir kapacitivnosti iznad n i upoređene sa vrednostima izračunatim iz rezultata ciklične voltametrije pri promeni brzine potencijala od 50 mV s⁻¹. Ove vrednosti su predstavljene na Sl. 50. Iz EEK su dobijene veće vrednosti kapacitivnosti prevlaka sa porastom broja grana i smanjenjem broja Q u kolu. Kao posledica toga, najveća vrednost kapacitivnosti je dobijena iz kola C8, koja je slična vrednosti dobijenoj iz ciklične voltametrije. Ovo dodatno potvrđuje izbor kola C8 kao pouzdanog za dobijanje fitovanih podataka.



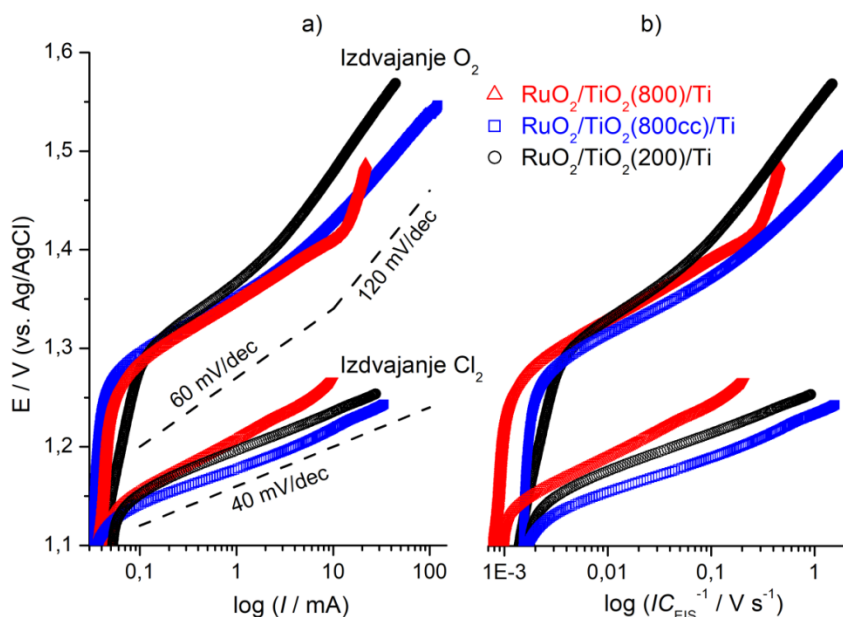
Sl. 50 Srednje vrednosti ukupnih kapacitivnosti prevlaka (sa \pm SD datim kao opseg odstupanja na vrhu stupčića) kao suma pojedinačnih parametara C za različite EEK.

4. 2. 1. 4. Aktivnost anoda u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika

Podaci polarizacionih merenja na anodama dobijenih nanošenjem USP prevlaka na Ti podlogu, dobijeni pri RIH i RIK, prikazani su na Sl. 51. Zabeležene su razlike kako u vrednostima struja, tako i u Tafelovim nagibima. Vrednosti nagiba kod obe prevlake, oko 40 mV dek^{-1} , su tipične za RIH [38,187,188], sa nešto većim vrednostima zabeleženim za prevlaku dobijenu od praha sintetizovanog na višoj temperaturi. Ova nešto manja aktivnost može da se pripiše većem udelu RuO_2 u prahu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Podaci dobijeni za prevlaku napravljenu od praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ sa korigovanim udelom TiO_2 (tj. $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$) se približavaju vrednostima dobijenim za prevlaku napravljenu od praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizovanog na nižoj temperaturi. Podešavanje udela TiO_2 u prevlaci dodatno doprinosi i porastu vrednosti struja, čak i iznad vrednosti dobijenih za anodu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$. Pomenute prednosti do kojih dovodi dodatak TiO_2 su zabeležene i u RIK u oblastima visokih prenapetosti: naizgled granično ponašanje struje uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ prelazi u vrednost Tafelovog nagiba od 120 mV dek^{-1} , koji je mnogo sličniji uobičajenim kinetičkim parametrima za RIK [189,190]. Zabeležena je i tipična promena vrednosti Tafelovog nagiba sa 60 na 120 mV dek^{-1} . Pored niže aktivnosti u RIK, oblast sa nižim Tafelovim nagibom je uža, za razliku od odgovarajuće oblasti kod uzoraka dobijenih od praha sintetizovanog na višoj temperaturi.

Dobijeni rezultati ukazuju na razliku u elektrokatalitičkim svojstvima mešovitih oksida sintetizovanih na različitim temperaturama, koja ne može da se pripiše samo razlici u elektrohemijjski aktivnim površinama, dostupnosti aktivnih mesta i morfologiji prevlake, t.j. "geometrijskim" faktorima, već i različitoj strukturi oksida i stanju površine ("elektronski" faktor [187]). Naime, voltametrijske struje (Sl. 47) su pokazale različit trend u poređenju sa podacima polarizacionih merenja. Najveća količina voltametrijskog naelektrisanja je razmenjena kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$, koji je pokazao samo umerenu aktivnost u RIK i RIH. Raspodela kapacitivnosti kroz prevlake, kao što se vidi iz analize rezultata merenja SEI (Sl. 49), ukazuju na još veću razliku u njihovim aktivnostima. Vrednosti kapacitivnosti spoljašnje površine uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ su veće za dva reda veličine od odgovarajućih vrednosti kod uzoraka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$. Na osnovu ovih rezultata se očekuje mnogo veća aktivnost $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ u RIK i RIH, što ipak nije slučaj, kao što se vidi u rezultatima prikazanim na Sl. 51. Normalizacija struje ukupnom kapacitivnošću prevlake (dobijene analizom rezultata merenja SEI), kao merom dostupne aktivne

površine, urađena u cilju uklanjanja uticaja morfologije prevlake na izmerene struje (Sl. 51b), nije značajno uticala na početni trend prikazan na Sl. 51a.



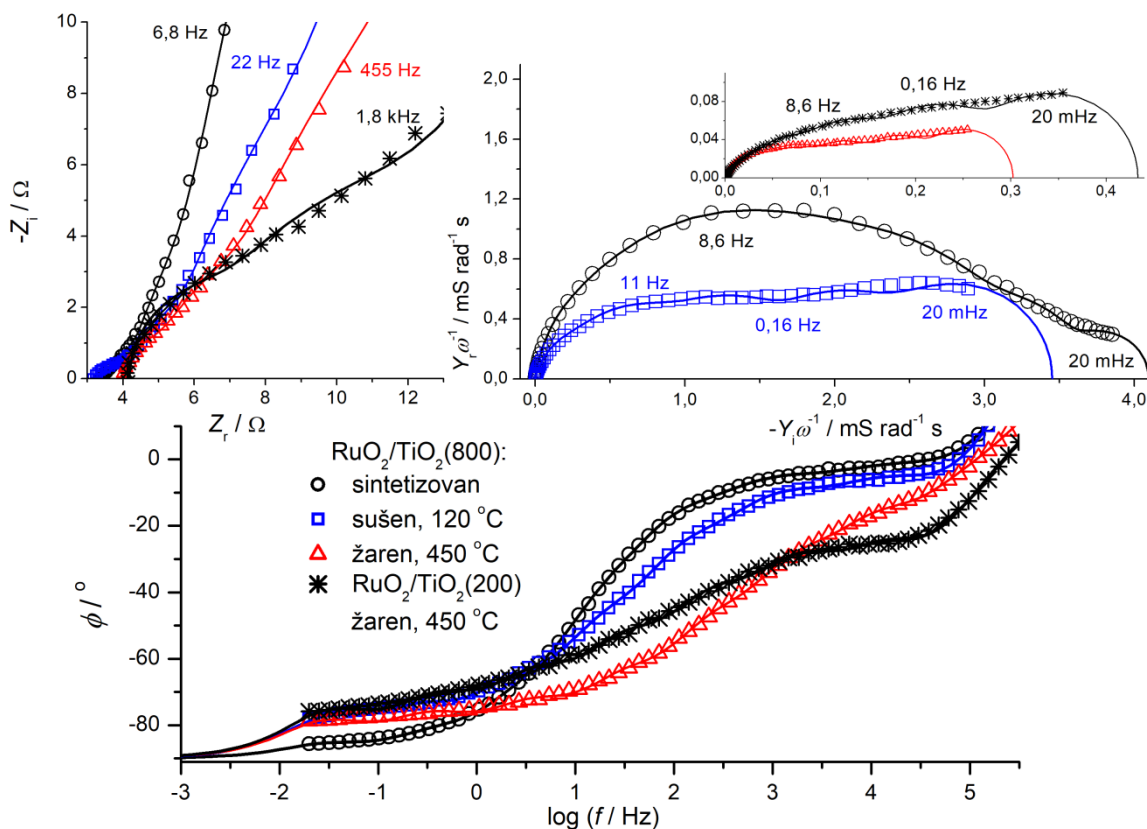
Sl. 51 a) IR-korigovani polarizacioni podaci pripremljenih USP prevlaka na Ti u aktivnom stanju (pre UTS), Elektroliti: 1,0 M H₂SO₄ i 5 M NaCl, pH 2; b) krive zabeleženih struja podeljene sa ukupnom kapacitivnošću prevlake, dobijene iz SEI merenja.

Sa Sl. 51 se jasno vidi da je prevlaka dobijena od uzorka RuO₂/TiO₂(800), u kome je podešen udeo TiO₂ (RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti), najaktivnija i za RIK i RIH (Sl. 51b). Osnovna razlika između ovog i ostala dva uzorka može da bude posledica načina na koji je celokupan TiO₂ unet u kompozit RuO₂/TiO₂(800). Naime, TiCl₃ je dodat u već formirani prah RuO₂/TiO₂ tokom termičke pripreme prevlake. Na taj način je odnos TiO₂:RuO₂ promenjen iz 2:3, koliko je bio u matičnim sferama, u 3:2. Imajući u vidu strukturu čestica dobijenih sintezom USP (Poglavlje 4. 1. 3. 2.), može se pretpostaviti da se sastav prevlake promenio u ljusci, koja je pre toga bila skoro potpuno sastavljena od čistog RuO₂, ili preciznije, na samoj površini ljuske RuO₂.

Struktura novoformiranih sfera može biti sastavljena od ravnomerne (TiO₂/(RuO₂+TiO₂)) ili diskretizovane dvojne ljuske TiO₂/RuO₂|TiO₂. Uzimajući u obzir da je otpornost u porama u spoljnim delovima prevlake uzorka RuO₂/TiO₂(800cc)/Ti bila niža u poređenju sa otpornošću u istim delovima prevlake uzorka RuO₂/TiO₂(800)/Ti, dok je broj aktivnih mesta porastao, verovatnije je da je struktura sfera u obliku TiO₂/RuO₂|TiO₂. Poznato je da TiO₂ u smeši RuO₂+TiO₂ [5] dovodi do razvoja aktivne površine i stabilizuje RuO₂ tokom elektrolize. Prisustvo TiO₂ u ljusci sfere RuO₂/TiO₂(800cc) verovatno doprinosi njenoj boljoj aktivnosti u poređenju sa anodama RuO₂/TiO₂(200)/Ti i RuO₂/TiO₂(800)/Ti. Ipak, spoljna površina prevlake i dalje nije aktivna kao prevlaka anode RuO₂/TiO₂(200)/Ti koja ima najduži životni vek.

4. 2. 1. 5. SEI analiza prahova RuO₂/TiO₂

U cilju nalaženja zavisnosti stabilnosti anoda od strukture prahova sintetizovanih metodom USP, odnosno da bi se ispitalo uticaj strukture prahova sintetizovanih metodom USP na ponašanje prevlake koja se od njih dobija, urađena su merenja SEI ovih prahova. Rezultati dobijeni merenjem i odgovarajući fitovani podaci su prikazani na Sl. 52 kao kompleksni dijagrami i dijagrami faznog pomeraja, gde su razlike među prahovima najizraženije. Da bi se pratile promene do kojih dolazi u prahu tokom njegovog termičkog tretmana, prah RuO₂/TiO₂(800) je ispitan u tri različita stanja: sintetizovan, sušen i žaren. Sa druge strane, prah RuO₂/TiO₂(200) je ispitan samo u žarenom stanju.



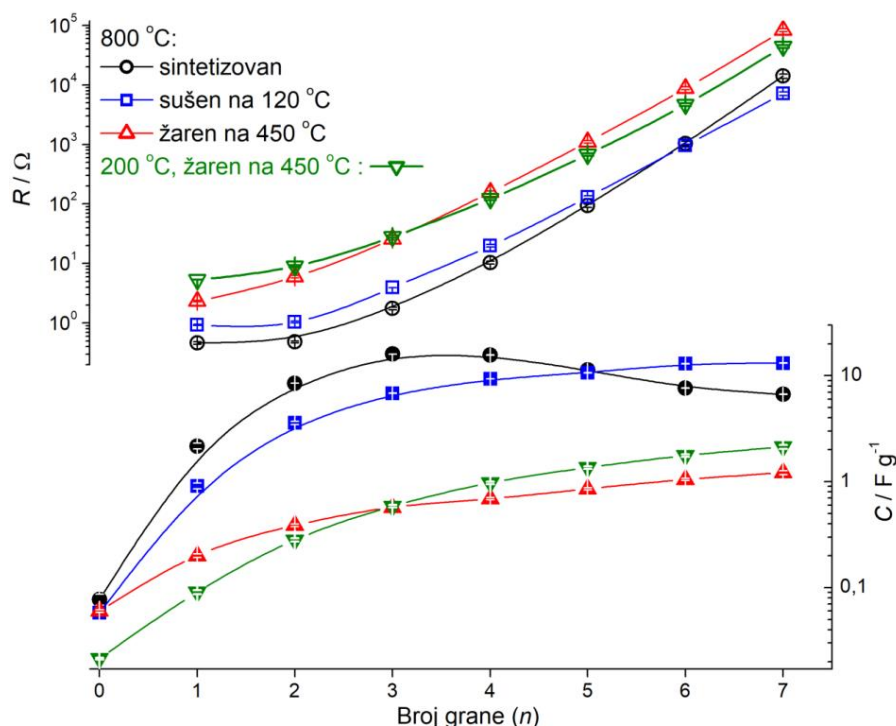
Sl. 52 Dobijeni (simboli) i fitovani (linije) SEI podaci prahova $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sinteizovanih metodom USP na 200 i 800 °C. Merenja su urađena na potencijalu otvorenog kola u 1,0 M H_2SO_4 .

Svi uzorci su pokazali pseudokapacitivno ponašanje, sa rastućim doprinosom konačne difuzije kroz poroznu strukturu. Ovaj doprinos je najizraženiji kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Otklon podataka u impendansnoj kompleksnoj ravni od realne ose je blizak vrednosti od 45° , dok visoko- i srednje-frekventni fazni pomeraj kod ovog uzorka dostiže sličnu vrednost. Najizraženija karakteristika KKD kod ovog uzorka je preklapanje petlji usled sličnih vremenskih konstanti RC. Sa druge strane, na istom dijagramu sintetizovanog uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je vidljiva dobro izražena kapacitivna petlja u širokom opsegu frekvencija. Ovo ukazuje da je SEI ponašanje tipično za poroznu strukturu [156] znatno manje izraženo u slučaju sinteizovanog praha pošto se porozna struktura razvija tek tokom naknadnog termičkog tretmana. Neobična je pojava da čak i umereno sušenje na 120 °C dovodi do značajnih promena u obliku kapacitivnog spektra s obzirom na to da je odgovarajući gubitak mase tokom TGA bio samo 2 %, slično trendu zabeleženom merenjima CV (Poglavlje 4.2.1.1.). Osim toga, sve do 500 °C ukupni gubitak mase nije bio veći od 4 %, dok je kapacitivnost žarenog uzorka na 1/10 vrednosti kapacitivnosti koju je posedovao nakon sintetizovanja (najveća vrednost imaginarne kapacitivnosti na Sl. 52).

Kvantifikacija impendansnih karakteristika uzrokovanih promenama u strukturi praha sa termičkim tretmanom (Sl. 52) prikazana je na Sl. 53 u vidu raspodele otpornosti pora i kapacitivnosti kroz sloj praha. Podaci su dobijeni fitovanjem eksperimentalnih SEI podataka u odgovarajući TLEK sa 7 grana ($n=7$). Uticaj dehidracije (sušenja) na distribuciju R_p i C pokazuje suprotan trend počevši od grane $n=5$. Relativni porast R_p i smanjenje C u prethodnim granama ($n<5$) u odnosu na prah u sintetizovanom stanju su slični: 50-55 % rasta za R_p i 58 % smanjenja za C . Ova pojava ukazuje na blisku vezu između R_p i C . Stoga, ako se C odnosi na pseudokapacitivni doprinos, R_p ne obuhvata samo otpornost u porama, već i otpornost prenosu naelektrisanja, povezanim sa pseudokapacitivnim redoks prelazom hidratisanog oksida [54]. Kako kapacitivnost raste/opada kroz ljusku, ukupna otpornost se proporcionalno menja.

Kao što se vidi na Sl. 53, potpuna dehidracija i stvaranje oksida bi trebalo da se odigraju nakon žarenja. Kapacitivnost u spoljnim slojevima sfere (u ljusci) značajno opada (osim u grani koja se odnosi na spoljašnju kapacitivnost sfere, $n=0$, kao što je diskutovano), za oko red veličine, dok R_p

proporcionalno raste. Ovo je u skladu sa razmatranjima u vezi sa finim strukturnim promenama u ljusci tokom žarenja. Razvoj porozne strukture tokom termičkog tretmana, kao što je diskutovano u vezi sa Sl. 52, bi trebalo da se pripiše strukturnim promenama, a ne promenama u geometriji i morfologiji pora.



Sl. 53 Raspodela otpornosti u porama (R_p) i kapacitivnosti (C_p) kroz poroznu strukturu prahova sintetizovanih na različitim temperaturama metodom USP. Vrednosti su dobijene fitovanjem podataka sa Sl. 52 kolom TLEK sa 7 grana (Rezultati su prikazani sa standardnom devijacijom prikazanom kao opseg koji je ne prelazi veličinu simbola).

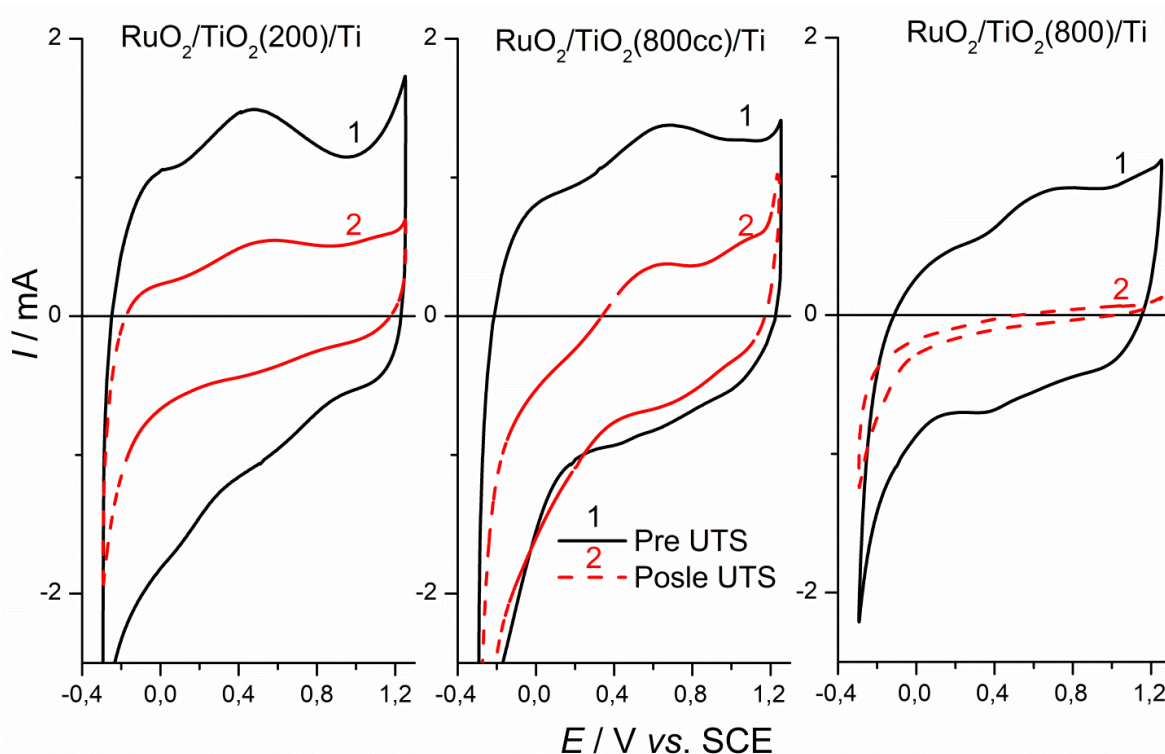
Još jedan bitan zaključak do koga se došlo razmatranjem raspodela kapacitivnosti i otpora u porama je sličnost u raspodelama kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ u žarenom stanju. Primećene razlike u aktivnostima odgovarajućih prevlaka (Sl. 51) ukazuju na uticaj podloge Ti na svojstva prevlake, što zahteva dodatna razmatranja. Ipak, neke razlike u svojstvima praha mogu da objasne neuobičajene razlike u stvarnom i nominalnom sastavu površine prevlake (3:2 $\text{RuO}_2:\text{TiO}_2$ kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, 2:3 kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i nominalnom 1:3) (Tab. 10), a samim tim doprinose razmatranjima da je struktura jezgro/ljuska sfera sintetizovanih metodom USP vid hijerarhijske uređenosti sfere.

Kao i slučaju efekta dehidracije materijala, i u slučaju žarenja postoji grana u kojoj dolazi do izmene trenda u raspodelama, ali sada u grani $n=3$. Kapacitivnost uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, čija je površina bogata sa RuO_2 , ima veće vrednosti u granama $n<3$ i niže u granama $n>3$ u poređenju sa uzorkom $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Kod R_p , trend je suprotan, o čemu je diskutovano u prethodnim paragrafima. Očigledno je da visok udeo RuO_2 u površinskom sloju, odnosno raspodela RuO_2 od površine sfere ka njenoj unutrašnjosti, može da bude uzrok ovoj pojavi. Na višim temperaturama tokom sinteze metodom USP, dobijaju se sfere čija je površina bogatija komponentom RuO_2 , usled potpunog stvaranja zasebnih faza oksida i manje izražene migracije u čvrstoj fazi kroz sferu. Enkapsulacija jezgra TiO_2 ljuskom RuO_xH_y je početni stepen stvaranja jezgro/ljuska strukture tokom USP sinteze. Tokom pirolize, materijali ljuske i jezgra međusobno srastaju, usled čega granica između njih nije dobro definisana i jasna kao što je to slučaj kod sinteze na nižoj temperaturi. Kao rezultat dobijene hijerarhijske strukture jezgro/ljuska, udeo RuO_2 je kod oba uzorka veći u ljusci, dok je jezgro bogatije komponentom TiO_2 , za razliku od nominalno očekivanog odnosa udela ove dve komponente u dobijenom materijalu.

4. 2. 1. 6. Veza između dinamičkih odgovora praha i prevlake i mehanizma gubitka aktivnosti prevlaka

Raspodele impedansnih elektrohemijskih parametara prahova (Sl. 53) i odgovarajućih prevlaka (Sl. 58) se međusobno razlikuju. Vrednosti R_p na unutrašnjim površinama prahova (tj. u unutrašnjosti ljuske sfere) za $n=6$ i 7 su značajno veće nego odgovarajuće vrednosti R_p odgovarajućih prevlaka. Sa druge strane, kapacitivnost, odnosno broj aktivnih mesta u prahu, je više lokalizovana u unutrašnjosti prevlake uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, za razliku od uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ gde su aktivna mesta ravnomerno raspoređena kroz prevlaku. Ova uniformna raspodela može da doprinese znatno boljoj stabilnosti anoda (Sl. 48), ali ne utiče na aktivnosti u RIK i RIH (Sl. 51). Dodatni uticaj nosača Ti i stvaranja prevlake se ogleda u obliku porasta ukupne specifične kapacitivnosti prevlaka u poređenju sa prahovima. Ovaj porast se takođe razlikuje kod različitih temperatura sinteze: kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je porastao šest puta, a kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ tri puta.

Promene u voltametrijskom ponašanju prevlaka na Ti, nastale usled ubrzanog testa stabilnosti (UTS), prikazane su na Sl. 54.

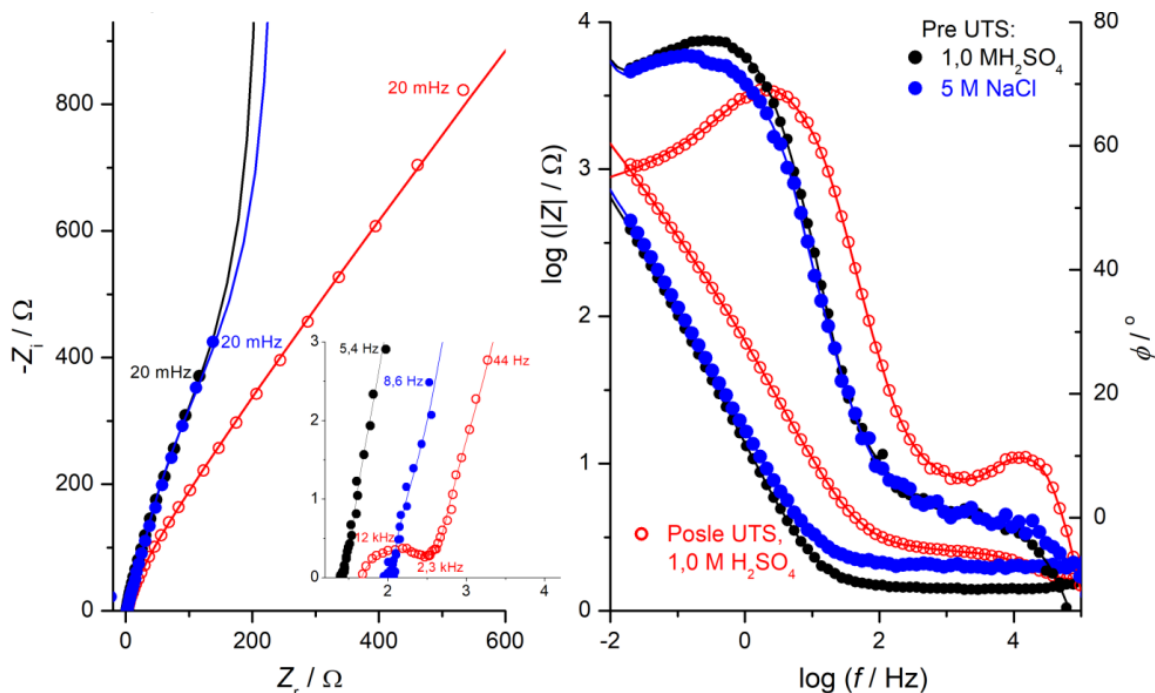


Sl. 54 Ciklični voltamogrami prevlaka na Ti, dobijenih od prahova sintetizovanih metodom USP, snimljeni pre ubrzanog testa stabilnosti i posle njega; 1,0 M H_2SO_4 , $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Kao što je očekivano, količina voltametrijskog naelektrisanja je znatno manja nakon testa. Ovo smanjenje naelektrisanja je najizraženije kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, koji je ujedno i najmanje stabilan (Sl. 48). U njegovom voltametrijskom odgovoru otpornost je mnogo više izražena nego kapacitivnost, uz skoro potpunu potrošnju aktivnog materijala. Otpornost istrošenih anoda $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$ je veća s obzirom na to da su njihovi voltamogrami više nagnuti u odnosu na voltamograme anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$. Izmenjeni sastav ljuske u prevlaci anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$ pozitivno utiče na njenu stabilnost, dok je jedan deo aktivnog materijala i dalje prisutan u većoj meri nakon UTS.

Veza između promena u elektrohemijskim svojstvima prevlake, do kojih dolazi usled ubrzanog testa stabilnosti, i aktivnosti/stabilnosti koje zavise od strukture prevlake, diskutovane se analizom SEI-TLEK. Dobijeni podaci merenja SEI, snimljeni u prvobitnom stanju prevlake (pre UST) i posle UST, prikazani su na Sl. 55 - Sl. 57. Da bi se dobio uvid u razlike u ponašanju prevlaka u različitim elektrolitima kod polarizacije u RIK i RIH (Sl. 51), merenja SEI su, pored rastvora H_2SO_4 , rađena i u rastvoru NaCl za RIH. Razlike u odgovoru SEI dobijenom u ova dva rastvora su skoro zanemarljive.

Pritom, uzorak $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ se pokazao kao najmanje osetljiv na vrstu elektrolita. Ostale dve prevlake, koje poseduju manju kapacitivnost i otpornost u porama (Sl. 58), su bile umereno osetljive u srednje- i nisko-frekventnoj oblasti, što može da se poveže sa raspodelom otpornosti i kapacitivnosti, što će biti diskutovano preko raspodela otpornosti i kapacitivnosti (Sl. 58).

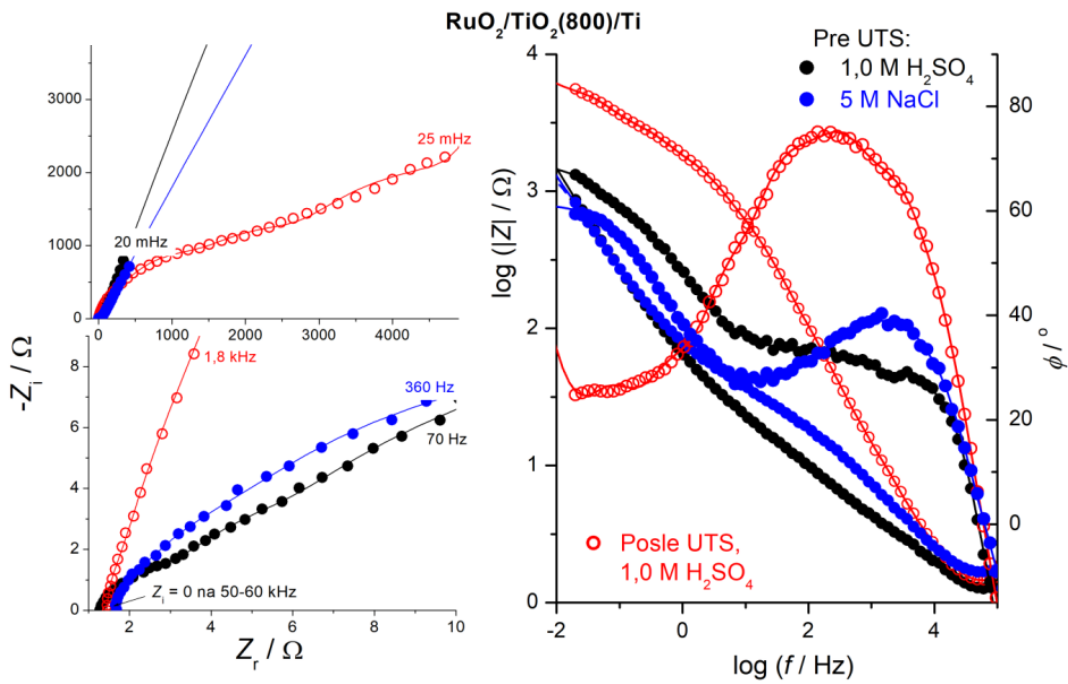


Sl. 55 Dijagrami podataka SEI (simboli) prevlake na Ti dobijene od praha sintetizovanog metodom USP na $200\text{ }^\circ\text{C}$, snimljenih pre ubrzanog testa stabilnosti (UTS) i posle njega, u $1,0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ i 5 M NaCl (pH 2). Podaci odgovarajućeg TLEK su prikazani linijama.

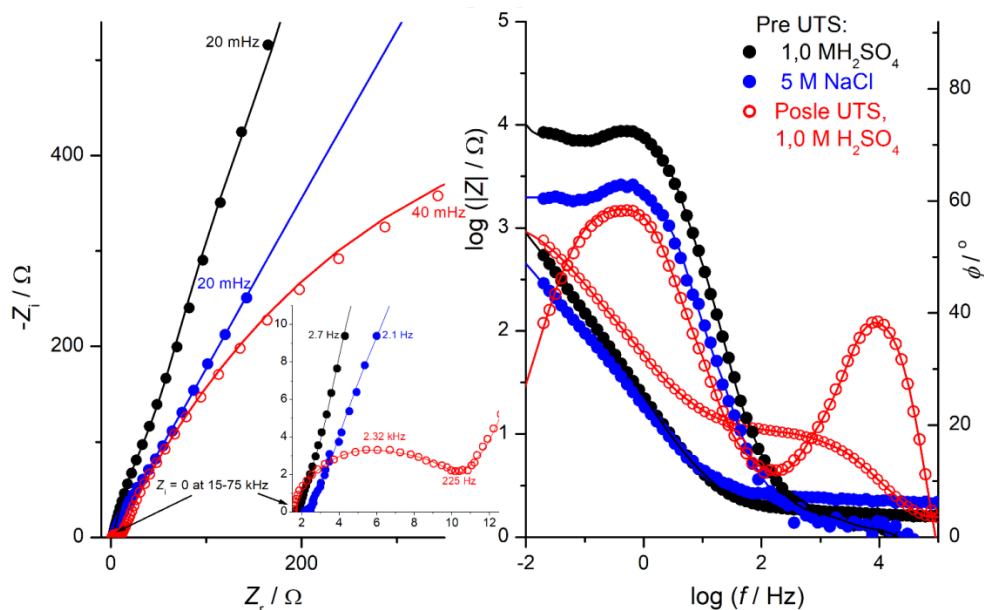
Glavna karakteristika podataka dobijenih merenja SEI je otklon spektara u kompleksnoj ravni ka realnoj impedansnoj osi, što je praćeno pojavom vrha faznog pomeraja u visokofrekventnoj oblasti. U slučaju anoda sličnog sastava, $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})/\text{Ti}$, vrh je povezan sa pojavom visokofrekventnog kruga. Kod anode niske stabilnosti (Sl. 48), $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$, vrh se javlja u mnogo širem frekventnom opsegu i povezan je sa nekoliko međusobno preklapljenih polukrugova u kompleksnoj ravni. Samo kod ove anode vrh je povezan sa vrhom primećenim u opsegu 1-10 kHz. Ovaj početni vrh je mnogo bolje razvijen u slučaju kada je kao elektrolit korišćen rastvor NaCl (viši pH) u poređenju sa rastvorom H_2SO_4 , što ukazuje na prisustvo delova prevlake sa otežanim pristupom aktivnim mestima, a to su početne slabe tačke prevlake kod procesa destabilizacije prilikom UTS.

Pojava visokofrekventnog polukruga je tipična za istrošene prevlake ATA [191]. Odgovarajuća otpornost, odnosno prečnik polukruga, je bila nezavisna od potencijala anoda, što ukazuje na njenu električnu prirodu. Pripisana je sloju konačne debljine bogatom sa TiO_2 , veoma male provodnosti unutar istrošene prevlake. Iako je gubitak provodnih puteva u prevlaci jasno registrovan iz dinamičkog odgovora prevlake tokom merenja metodom CV (smanjeni su vrednost naelektrisanja i nagnutost voltamograma, Sl. 54) ili metodom SEI (tj. visokofrekventni polukrug, Sl. 55 - Sl. 57), teško je odrediti poziciju sloja bogatog sa TiO_2 , kao i njegovu vezu sa strukturom prevlake. Ovde je prikazan TLEK pristup analizi podataka dobijenih merenjima SEI, kao dobro sredstvo za utvrđivanje verovatnog mehanizama gubitka aktivnosti.

Poređenje raspodela otpornosti u porama i kapacitivnosti unutar sintetizovanih anoda u njihovom aktivnom [198] i neaktivnom stanju je dato na Sl. 58.

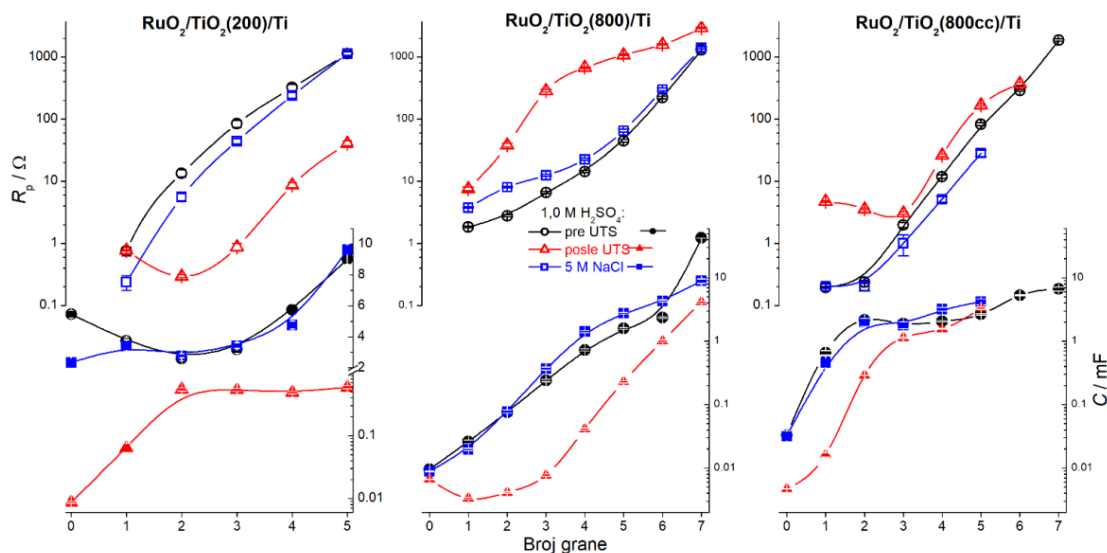


Sl. 56 Dijagrami podataka SEI (simboli) prevlake na Ti dobijene od praha sintetizovanog metodom USP na 800 °C, snimljenih pre ubrzanog testa stabilnosti (UTS) i posle njega, u 1,0 M H₂SO₄ i 5 M NaCl (pH 2). Podaci odgovarajućeg TLEK su prikazani linijama.



Sl. 57 Dijagrami podataka SEI (simboli) prevlake na Ti dobijene od praha sintetizovanog metodom USP na 800 °C, čiji udeo RuO₂ je korigovan, snimljenih pre ubrzanog testa stabilnosti (UTS) i posle njega, u 1,0 M H₂SO₄ i 5 M NaCl (pH 2). Podaci odgovarajućeg TLEK su prikazani linijama.

Dve karakteristične pojave mogu da se primete na raspodelama otpora u porama i kapacitivnosti prikazanim na Sl. 58. Kao što je već diskutovano, gubitak aktivnosti je posledica trošenja aktivnih mesta i pojave niskoprovodnih zona i slojeva konačne debljine, što izaziva porast otpornosti prevlake. Porast otpornosti dovodi do naglog rasta anodnog potencijala tokom UTS, što je pokazatelj neaktivnog stanja prevlake. Ova pojava bi trebalo da dovede do porasta ukupne otpornosti kroz prevlaku, ako bi R_p obuhvatao i otpornost sloja koji se sastoji pretežno od TiO₂ i pseudokapacitivnog prenosa naelektrisanja, kao što je razmatrano u vezi sa raspodelama na koje utiče termički tretman prahova (Sl. 53).



Sl. 58 Raspodela otpornosti u porama (R_p) i kapacitivnosti (C) kroz poroznu strukturu prevlaka na Ti dobijenih od prahova sintetizovanih metodom USP. Vrednosti su dobijene fitovanjem podataka sa Sl. 55– 57.

S druge strane, očekuje se smanjenje otpornosti u porama usled trošenja prevlaka, za koju se smatra da najviše doprinosi ukupnoj otpornosti prevlaka dok je još uvek u aktivnom stanju. Podaci dobijeni za prevlaku koja je napravljena od praha sintetizovanog na višoj temperaturi daju porast otpornosti prevlaka sa njenom deaktivacijom. Ipak, vrednosti otpornosti kroz grane (za $n > 1$) TLEK neaktivnog uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ su značajno niže od vrednosti koje ovaj uzorak poseduje u aktivnom stanju, a takođe dolazi i do smanjenja ovih otpornosti zabeleženih u aktivnom stanju uz porast kapacitivnosti odgovarajućih grana u spoljnjem delu prevlaka (npr., za $n=1$ i 2). Sličan trend je primećen i kod prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$, kod koga je sastav ljuske podešen da bude sličan sastavu ljuske uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Ova sličnost u trendovima ukazuje na sličan mehanizam gubitka aktivnosti kod ove dve prevlake.

Da bi se ispitao doprinos otpornosti u porama porastu anodnog potencijala tokom UTS, upoređene su raspodele otpornosti u porama i kapacitivnosti u različitim elektrolitima. Tokom svih merenja SEI, omski otpor elektrolita NaCl je bio veći od otpora zabeleženog u H_2SO_4 . Iako bi otpor pora takođe trebalo da bude veći kada se kao elektrolit koristi NaCl, to je slučaj samo kod prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Nasuprot tome, kod prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ otpor je manji u NaCl, odnosno kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ je manji na spoljnim delovima prevlaka, dok je kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ manji na unutrašnjim delovima prevlaka. Samim tim, ni otpornost (za $n=1$ kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ i za $n=5$ kod $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$) ni odgovarajuće kapacitivnosti nisu bile osetljive na vrstu elektrolita. Sa druge strane, otpornost u porama zavisi od provodljivosti elektrolita, dok je otpornost prenosu naelektrisanja u funkciji pH.

Nezavisnost otpornosti spoljnih slojeva prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ i unutrašnjih slojeva prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ od vrste elektrolita može da se pripise značajnom udelu neprovodnih puteva unutar sfera mešovitog oksida $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$. Tačke sa slabom provodnošću su mesta prevlaka na kojima počinje rast konačnog sloja TiO_2 tokom trošenja aktivne komponente prilikom UTS. U slučaju prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, nezavisnost ovog otpora od vrste elektrolita manifestuje se drugačije: spoljne kapacitivnosti ($n < 3$) ne zavise od vrste elektrolita, dok otpornost ne zavisi od vrste elektrolita samo u poslednjoj grani TLEK (slično kao kod prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$). Stoga, slabe tačke prevlaka uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ koje indukuju gubitak stabilnosti prevlaka više imaju veze sa otpornošću u porama, dok je "neosetljivost" kapacitivnosti posledica ionako veoma niskih njenih vrednosti, čak do $n=4$. Vrednosti kapacitivnosti za $n > 4$ su manje u NaCl nego u H_2SO_4 , usled više vrednosti pH rastvora NaCl.

Prethodna diskusija, o vezi spoljašnjih i unutrašnjih delova prevlaka pri malim i velikim n u TLEK, uzima u obzir raspodelu samo u prostornom domenu. Međutim, na ovu raspodelu utiče i vremenski

domen. Naime, podaci SEI malih RC konstanti pripadaju visokofrekventnom domenu i po pravilu ne bi trebalo da imaju veze sa spoljašnjim delovima prevlake. Već je pokazano [53] da se odgovor SEI slojeva sa velikim udelom TiO_2 uvek javlja u visokofrekventnom domenu. U skladu sa tim, odgovarajući podaci sa Sl. 58 koji se odnose na ovaj sloj javljaju se u granama koje imaju najniže vrednosti kapacitivnosti. Vrednost otpornosti za $n=1$ je slična kao i kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$, oko 10Ω , dok je kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ zabeležena vrednost otpornosti od oko 1Ω . Kod uzoraka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ ove vrednosti približno odgovaraju prečnicima visokofrekventnih krugova. Vrednost otpornosti od 10Ω bi trebalo da poveća napon na ćeliji za bar 10 V (pri struji od 1 A tokom UTS), što je blizu vrednosti koja odgovara prestanku rada svih anoda tokom UTS (Sl. 48). U slučaju anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$, otpor od 1Ω nije dovoljan da bi odgovarao deaktiviranom stanju anode. Zbog toga, ona ima zadovoljavajući kapacitivni odziv usled ravnomerno raspoređenih unutrašnjih aktivnih mesta za n u opsegu od 2 do 5 iza dodatnih 10Ω otpornosti u porama proširenim tokom trošenja prevlake. Kako se ova aktivna mesta nalaze iza pora koje su ispunjene gasom, ona mogu iznenada da postanu neaktivna. U uzorcima $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ je zaostao značajan broj aktivnih unutrašnjih mesta koja nisu dostupna ni pri umerenim polarizacijama jer se nalaze iza nekoliko stotina i hiljada Ω otpornosti. Nedostupnost unutrašnjih aktivnih mesta je očigledno posledica trošenja i inače malog broja spoljnjih aktivnih mesta, bez nekih značajnijih promena u polaznoj strukturi uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Ova pojava bi trebalo da bude prepoznata kao najverovatniji mehanizam gubitka aktivnosti uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$. Sa druge strane, usled niskih unutrašnjih otpornosti prevlaka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ i $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$, povezanih sa širokim pukotinama (Sl. 42), kod ovih uzoraka je verovatniji rast sloja bogatog sa TiO_2 na međufazi prevlaka/podloga. Kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$, za koji je svojstven veći broj spoljnjih lako dostupnih aktivnih mesta, radni potencijal bi trebalo da bude značajno manji, a samim tim i rast TiO_2 sporiji. Na kraju UTS, odgovarajuća otpornost (oko 1Ω , $n=1$) je znatno manja nego kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ (oko 10Ω , $n=1$ i delimično 2). Kao posledica ove pojave, kod neaktivnog uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800\text{cc})$ dolazi od naglog porasta otpornosti za 10Ω u međufazi, dok je jedan deo aktivnih mesta kod uzorka $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$ dostupan iza otpornosti u porama od bar 10Ω . Shodno tome, anoda $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$ izgubi svoju aktivnost nakon dosta dužeg vremena trajanja UTS.

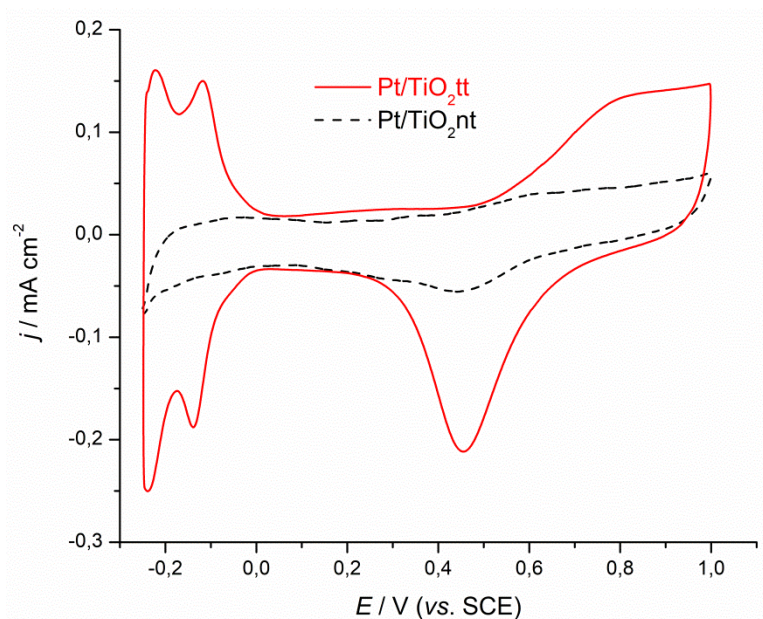
4. 2. 2. Elektrohemijska karakterizacija Pt/TiO₂

4. 2. 2. 1 Ciklična voltimetrija Pt/TiO₂ dobijenog hidrotermalnom sintezom

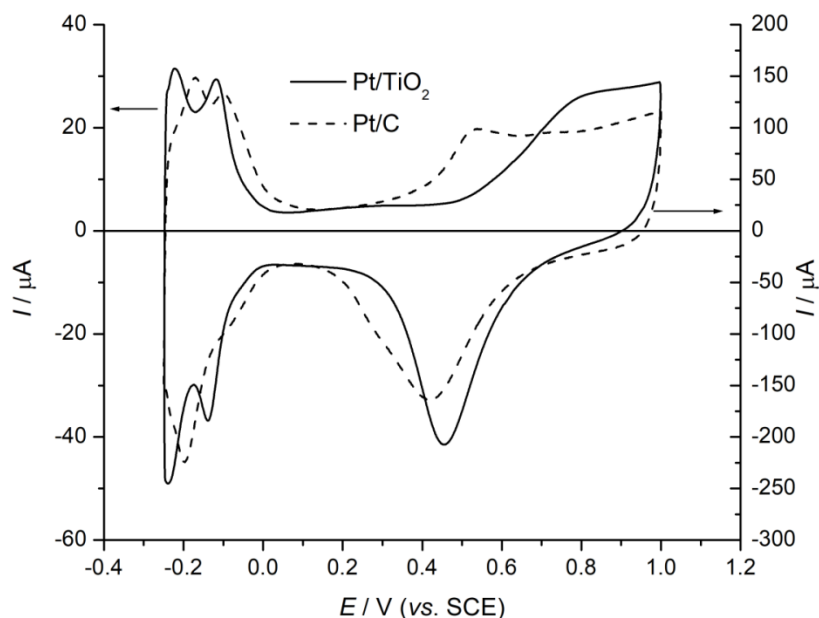
Stabilni ciklični voltamogrami dobijeni tokom ispitivanja kompozita Pt/TiO₂ dobijenih hidrotermalnom *ex-situ* metodom prikazani su na Sl. 59.

Za kompozit Pt/TiO₂(nt), koji je dobijen nanošenjem čestica Pt na termički netretirane čestice TiO₂, dobijen je ciklični voltamogram bez skoro ikakvih svojstava. Samo na oko $0,5 \text{ V}$ se vidi slaba naznaka vrha koji odgovara redukciji oksida Pt, dok je oblast koja odgovara adsorpciji/desorpciji vodonika još slabije izražena. CV odgovor čestica Pt je bio slab pošto je provodljivost materijala nosača niska, što verovatno ne pogoduje vezivanju čestica Pt za njegovu površinu.

Sa termičkim tretmanom podloge, odnosno čestica TiO₂, dolazi do znatnog poboljšanja elektrohemisjskih svojstava kompozita Pt/TiO₂, što je vidljivo na odgovoru CV na Sl. 59. Na dobijenom cikličnom voltamogramu su prisutne tipične oblasti formiranja/redukcije oksida i dva dobro razvijena vrha u oblasti adsorpcije/desorpcije vodonika. Izgleda da termički tretman TiO₂ dovodi do razvoja njegove kristalne strukture, kao što je utvrđeno analizom XRD. Iako je CV odgovor kompozita Pt/TiO₂ tipičan za nanostrukturne čestice Pt, registrovane struje su značajno nižih vrednosti u poređenju sa strujama dobijenim za uzorak Pt/C (Sl. 60), gde su čestice Pt nanete na C na isti način kao i na TiO₂.



Sl. 59 Ciklični voltamogrami čestica platine nanetih na termički tretirane (Pt/TiO₂tt) i netretirane (Pt/TiO₂nt) čestice TiO₂, snimljeni u rastvoru 0,1 M HClO₄ zasićenim azotom, pri brzini promene potencijala od 50 mV s⁻¹.

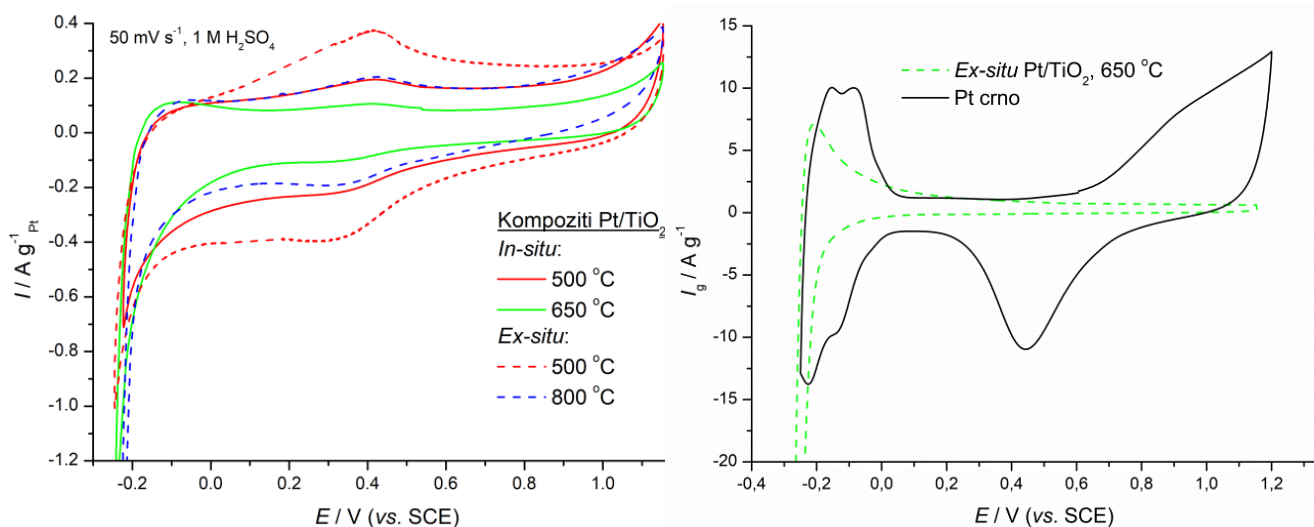


Sl. 60 Poređenje karakterističnih cikličnih voltamograma uzoraka Pt/TiO₂ i Pt/C, dobijenih u 0,1 M HClO₄, pri $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

4. 2. 2. 2. Ciklična voltametija Pt/TiO₂ dobijenog sprej pirolizom

Karakteristični ciklični voltamogrami sintetizovanih kompozita Pt/TiO₂ i komercijalnog uzorka Pt crnog su prikazani na Sl. 61. Uzorci sintetizovani *in-situ* metodom sa nominalnim masenim udjelom platine od 5 % nisu uzeti u obzir pošto je ova količina platine ispod nivoa potrebnog za merenje elektrohemijskih karakteristika.

Svi dobijeni voltamogrami su skoro bez ikakvih karakteristika u oblasti potencijala iznad 0 V. Ne dolazi ni do jasnog razvijanja oksida platine, kao što je to slučaj kod komercijalnog uzorka platinsko crno. Pt/TiO₂ pokazuje dobru aktivnost za reakciju izdvajanja vodonika (oblast negativnija od -0,2 V). Sa izuzetkom uzorka sintetizovanog *ex-situ* metodom od koloida TiO₂ i hloroplatinaste kiseline na 650 °C, vrednosti CV struja svih ostalih uzoraka su ispod 5 μA. Takođe, samo kod ovog uzorka je prisutan strujni vrh koji odgovara desorpciji vodonika [192] oko -0,2 V.



Sl. 61 Ciklični voltamogrami kompozita Pt/TiO₂ sintetizovanih metodom USP i komercijalnog Pt crnog. Elektrolit: 1M H₂SO₄, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ni kod jednog od sintetizovanih uzoraka nije razvijena oblast adsorpcije/desorpcije vodonika, koja može da se vidi kod platinskog crnog (Sl. 61). Elektrohemijaska svojstva uzoraka Pt/TiO₂ sintetizovanih *ex-situ* metodom značajno zavise od temperature sinteze. Izgleda da je najoptimalnija hijerarhijska struktura kompozita dobijena na 650 °C, sa odgovarajućom veličinom čestica platine koje prekrivaju jezgro sačinjeno od TiO₂.

Sintetizovani uzorci Pt/TiO₂ su elektrohemijaski aktivni u reakcijama redukcije kiseonika (RRK) i izdvajanja vodonika (RIV), iako na njihovim cikličnim voltamogramima nije u potpunosti zabeležen karakterističan odgovor platine.

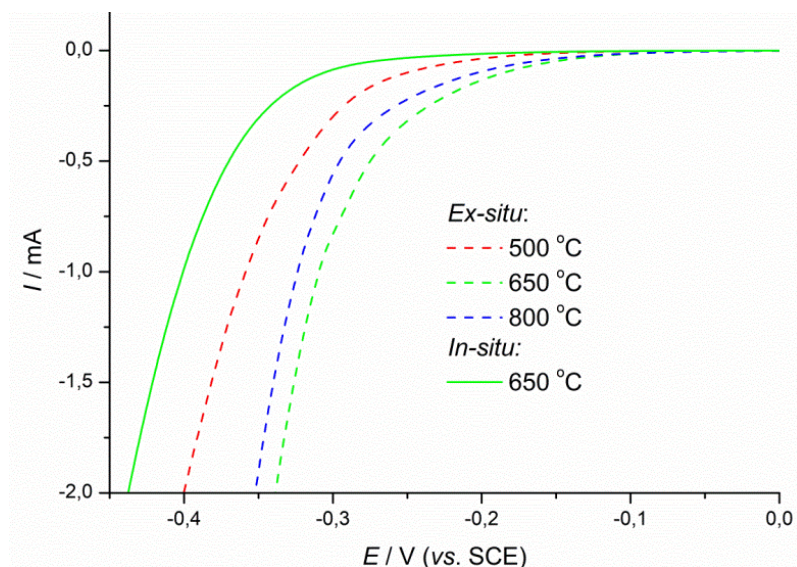
4. 2. 2. 3. Aktivnost Pt/TiO₂ dobijenog sprej pirolizom za reakcije redukcije kiseonika/izdvajanja vodonika

Imajući u vidu da su RRK/RIV dve osnovne reakcije u gorivnim ćelijama/vodenim elektrolizerima i da se na katodi vodenih elektrolizera odigravaju kao sporedna i glavna reakcija, ispitivana je združena aktivnost sintetizovanog Pt/TiO₂ za ove dve reakcije u kiselom rastvoru zasićenom kiseonikom. S obzirom na to da se RRK odigrava na znatno pozitivnijim potencijalima u odnosu na RIV, aktivnost je komentarisana kao aktivnost za RRK (na potencijalima pozitivnijim od -0,25 V), odnosno kao kombinovana aktivnost RRK/RIV (na potencijalima negativnijim od -0,25 V). Kao što će se pokazati, zabeležene gustine struja su umerene i manje od onih za čistu Pt te iz tog razloga nisu obavljene detaljne analize kinetike odigravanja ovih reakcija zasebno. Aktivnost Pt/TiO₂ delimično je upoređena sa aktivnošću komercijalnog Pt crnog, međutim samo u oblasti potencijala gde se odigrava RRK, gde je registrovana tipična polarizaciona kriva sa graničnom difuzionom strujom (što nije slučaj kod Pt/TiO₂). Registrovana granična difuziona struja je za nekoliko redova veličine veća od odgovarajućih struja registrovanih za Pt/TiO₂ i znatno doprinosi združenoj aktivnosti RRK/RIV. Iz tog razloga, poređenje ove aktivnosti sa odgovarajućom aktivnošću za Pt/TiO₂ nije prikazano i analizirano kao relevantno.

Kvazi-stacionarne polarizacione krive kompozita Pt/TiO₂ za RRK/RIV su prikazane na Sl. 62. Snimanje je rađeno pri brzini promene potencijala od 1 mV s⁻¹.

Najbolju aktivnost u polarizacionim merenjima je pokazao uzorak sintetizovan *ex-situ* metodom na 650 °C, što je u skladu sa rezultatima ciklične voltametrije gde su najveće vrednosti struje zabeležene kod ovog uzorka. Uopšteno, uzorci sintetizovani *ex-situ* metodom su znatno aktivniji u reakcijama RRK/RIV od uzoraka sintetizovanih *in-situ* metodom. Razlike u aktivnosti mogu da se pripišu različitoj raspodeli komponenti po površini sfere, kao i površinskom sastavu sfere, koje su osnovni gradivni elementi kompozita. Udeo platine je veći na površini sfera sintetizovanih *ex-situ* metodom nego što je to slučaj kod uzoraka dobijenih *in-situ* tehnikom i ova vrednost premašuje nominalni udeo platine, s obzirom na to da male čestice platine ravnomerno prekrivaju jezgro

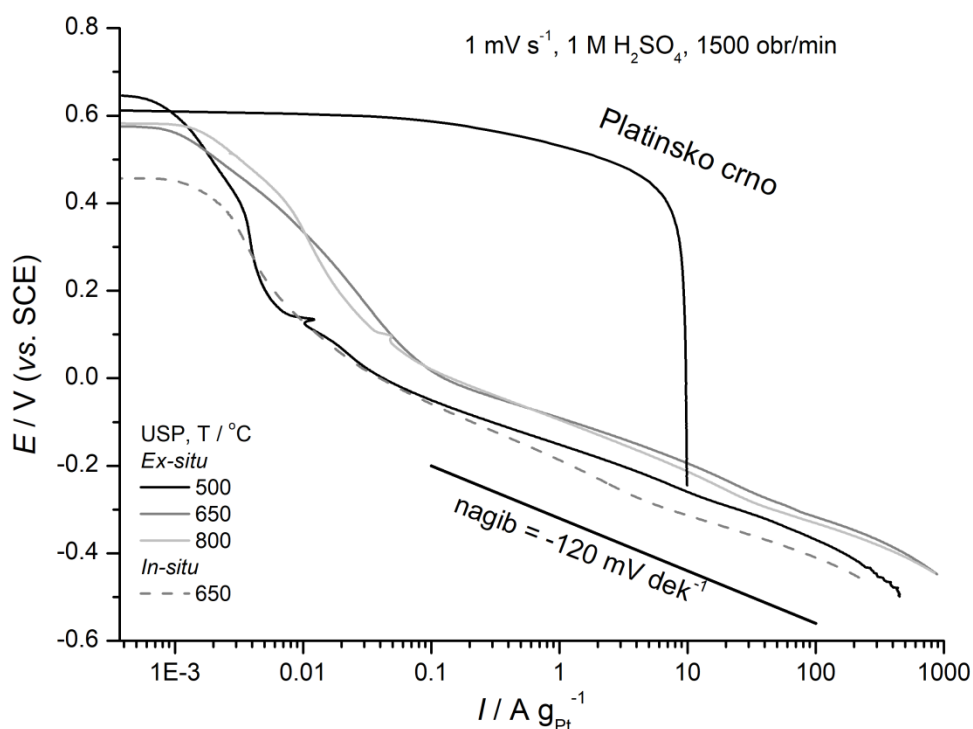
sačinjeno od TiO₂. Takođe, čestice Pt dobijene tokom *ex-situ* sinteze su manjih dimenzija od čestica dobijenih *in-situ* metodom. Ovakva uređenost čestica platine na TiO₂ omogućava bolju iskorišćenost površine platine u procesima redukcije kiseonika/izdvajanje vodonika.



Sl. 62 Kvazi-stacionarne polarizacione krive kompozita Pt/TiO₂ za reakcije redukcije kiseonika/izdvajanje vodonika. Elektrolit: 1 M H₂SO₄ zasićen kiseonikom, $\nu=1 \text{ mV s}^{-1}$.

Kompoziti Pt/TiO₂ dobijeni *in-situ* pristupom poseduju niži udeo platine na površini, pri čemu se ona većim delom nalazi u zidovima šupljih sfera ili u neaktivnim jezgrima manjih sfera. Ovi morfološki elementi se sastoje od nasumično izmešanih komponenti i većih čestica Pt koje su slabo dostupne kao aktivna mesta za odigravanje reakcije (odnosi se na čestice Pt koje se nalaze u unutrašnjosti šupljih sfera). Stoga se razlike na Sl. 61 i Sl. 62 mogu pripisati većem broju aktivnih mesta koja su lakše dostupna u slučaju kompozita sintetizovanih *ex-situ* pristupom.

Na Sl. 63 se nalazi Tafelov prikaz kvazi-stacionarnih polarizacionih krivih za kompozite Pt/TiO₂ sa Sl. 62.



Sl. 63 Tafelov prikaz kvazi-stacionarnih polarizacionih krivih za reakcije redukcije kiseonika i izdvajanja vodonika na Pt/TiO₂ i platinskom crnom. Elektrolit: 1 M H₂SO₄ zasićen sa O₂; 1 mV/s.

U oblastima niskih prenapetosti, 0,6-0,0 V, svi sintetizovani kompoziti pokazuju nisku aktivnost što se ogleda u visokim vrednostima nagiba. Na oko 0 V dolazi do promene vrednosti ovih nagiba na oko 120 mV dek^{-1} , što je uobičajena vrednost za RRK, ali i reakciju izdvajanja vodonika pri visokim prenapetostima [193-195]. Ako se podaci za kompozite uporede sa polarizacionom krivom za platinsko crno, reakcija RIV počinje da se odigrava pri višim prenapetostima te je znatno katodno pomerena. Na potencijalima negativnijim od -0,2 V, ispunjeni su termodinamički uslovi za izdvajanje vodonika i dobijene polarizacione krive predstavljaju združenu aktivnost za redukciju kiseonika/izdvajanje vodonika. Nisu zabeležene promene u nagibu nakon početka reakcije izdvajanja vodonika što ukazuje na to da je doprinos RRK u ukupnoj struji na potencijalima negativnijim od -0,25 V neznatan. Posledično, zaključuje se da je aktivnost Pt/TiO₂ određena pokrivenošću površine adsorbovanim vrstama usled sporog stupnja reakcije rekombinacije/desorpcije. S obzirom na to da su formiranje oksida Pt i njegova redukcija slabo izraženi na Pt/TiO₂ (Sl. 61), polarizacioni podaci ukazuju na to da je stanje u kome se nalazi platina u smeši sa TiO₂ ili sama ima slabu sklonost ka adsorpciji vrsta koje sadrže kiseonik usled interakcija Pt sa TiO₂ [196]. Ipak, čini se da ove interakcije doprinose stabilizaciji adsorbovanog vodonika uzrokujući veliku pokrivenost površine.

5. Zaključak

Prahovi mešovitog oksida $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ su sintetizovani metodom ultrazvučne sprej pirolize u jednom koraku. Sinteze su rađene na dve različite temperature: 200 i 800 °C, i u oba slučaja su dobijeni sferični agregati. XRD analiza je pokazala da je kompozit dobijen na nižoj temperaturi niske kristaliničnosti uz naznake anatas strukture. Viša temperatura sinteze pogoduje razvoju kristalne stukture, jer prah dobijen na 800 °C pokazuje prisustvo dobro razdvojenih anatas i rutilnih faza. Čak i kod uzorka sintetizovanog na višoj temperaturi je sačuvana anatas faza u ljusci sferičnih čestica TiO_2 na kojima preferencijalno raste kristalni RuO_2 .

Osim na kristalnu strukturu kompozita, temperatura sinteze utiče i na njihov izgled i sastav. Uzorak sintetizovan na nižoj temperaturi se sastoji od nešto manjih aglomerata, sastavljenih od čestica neujednačenog oblika i veličine, u odnosu na uzorak sintetizovan na višoj temperaturi. Projektovani molski udeo RuO_2 u oba uzorka je bio 25 %, a EDX analiza je otkrila da je u oba slučaja udeo RuO_2 veći od projektovanog, pri čemu je nađeni udeo veći kod uzorka dobijenog na 800 °C. Veći udeo RuO_2 može da ukaže na njegov maskirajući efekat, odnosno na to da se nalazi na površini TiO_2 i da maskira EDX odziv ovog oksida. Kao prekursor za dobijanje RuO_2 u ovoj sintezi je korišćen RuCl_3 . Kako je EDX analiza otkrila da je u kompozitu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ sintetizovanom na 200 °C prisutan i Cl, zaostali hlor ukazuje da niža temperatura nije dovoljna za potpuni prelazak hlorida rutenijuma u odgovarajući oksid.

Ovi kompoziti u obliku prahova su kasnije korišćeni za dobijanje aktiviranih titanskih anoda, nanošenjem u vidu prevlake na Ti. Morfološka analiza anoda je pokazala da je sferičan oblik čestica prisutnih u prahovima zadržan i u prevlakama koje se tokom pripreme anoda tretira na visokim temperaturama. Prevlaka anode dobijene od praha sintetizovanog na 200 °C poseduje mnogo šire pukotine.

Elektrohemijska analiza prahova je pokazala da su svojstva uzorka dobijenog na nižoj temperaturi bolja od onih dobijenih na višoj, uprkos nepotpunom prelazu prekursora RuCl_3 u oksid, odnosno manjem udelu RuO_2 u sastavu kompozita. I analiza anoda je pokazala da anoda dobijena od praha sintetizovanog na 200 °C ima bolje elektrohemijske karakteristike. Bolje karakteristike su posledica većeg prisustva Ti u prevlaci, koji doprinosi stabilnosti, a takođe i lakšoj dostupnosti aktivnih mesta u prevlaci usled prisustva širih pukotina. Analizom prevlaka SEI metodom otkriveno je da je kod anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$ prisutan manji broj aktivnih mesta u spoljnjim slojevima prevlake. Usled toga, stvarna gustina struje prilikom elektrolize je znatno veća kod ovog uzorka, što dovodi do bržeg iscrpljivanja aktivne komponente RuO_2 . Samim tim dolazi do rasta slabo provodnog sloja bogatog sa TiO_2 i naglog porasta napona na kraju radnog veka anode. U slučaju anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)/\text{Ti}$, gde su prisutne šire pukotine, kraj životnog veka anode nastupa znatno brže usled naglog rasta sloja TiO_2 do kojeg dolazi kako elektrolit prodire do podloge Ti i njene oksidacije.

U cilju provere uticaja prisustva TiO_2 u prevlaci na njena elektrohemijiska svojstva, udeo Ru u prevlaci na Ti koja je dobijena od praha $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(800)$ je podešen na nivo koji je EDX analizom utvrđen u prahu $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)$. Životni vek ovako dobijene anode je nešto veći u odnosu na anodu sa nekorigovanim sastavom, ali ipak zabeležena stabilnost je zanemarljiva u poređenju sa stabilnošću anode $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2(200)/\text{Ti}$. Korigovanje sastava praha ima veću uticaj na aktivnost anoda u reakcijama izdvajanja hlora i kiseonika (RIH i RIK, redom). Prilikom polarizacije u RIH, zabeleženi su Tafelovi nagibi sa tipičnim vrednostima od oko 40 mV dek⁻¹. Anoda dobijena od praha sintetizovanog na višoj temperaturi pokazuje nešto veće vrednosti nagiba u odnosu na anodu dobijenu od praha sintetizovanog na 200 °C. Ova niža aktivnost može da bude posledica većeg udela RuO_2 u prevlaci.

Platinske nanočestice, dobijene klasičnim poliol postupkom, nanete su na TiO_2 definisane stukture u cilju dobijanja kompozita Pt/TiO_2 kao mogućeg katalitičkog materijala. Ispitivana je veza između fizičko-hemijskih svojstava TiO_2 i raspodele komponenata u kompozitu i njegovih osnovnih elektrohemijskih karakteristika. Prah TiO_2 , naknadno termički tretiran nakon sinteze i netretiran,

dobijen forsiranom hidrolizom rastvora TiCl_3 , se sastojao od čestica veličine 20 nm koji se skupljaju u nešto veće klastere (oko 200 nm), a zatim ovi klasteri formiraju aglomerate mikrometerske veličine. Sintetizovan i termički netretiran prah TiO_2 je uglavnom amorfne strukture sa malom naznakom kristalizacije u anatas formi, dok termički tretman praha dovodi do razvoja dobro definisane kristalne strukture, uglavnom rutilne faze. Tokom pripreme platinskih nanočestica poliol postupkom, kao redukciono sredstvo se koristi etan-1,2-diol (etilen-glikol). On takođe sprečava aglomerisanje i taloženje čestica, čime doprinosi stabilnosti nastale disperzije platine. Kako tokom pripreme kompozita Pt/ TiO_2 , odnosno mešanja vodene suspenzije TiO_2 sa nastalom koloidnom disperzijom platine, TiO_2 dolazi u kontakt sa etilen-glikolom, metodom dinamičkog rasipanja svetlosti se ispitivao uticaj etilen-glikola na vodenu suspenziju TiO_2 . Pokazano je da, kao i kod koloida platine, i u tom slučaju dolazi do stabilizacije. Koloidna disperzija platine i vodena suspenzija TiO_2 su mešane u takvom odnosu da projektovani maseni udeo platine u dobijenom kompozitu Pt/ TiO_2 bude 20 %. Za razliku od voltametrijaskog odgovora kompozita koji je ukazivao na prisustvo samo 3 mas. % Pt, rezultati EDX analize otkrivaju udeo Pt od oko 18 mas. %. Razlika u dobijenim rezultatima ukazuje na mogućnost da su čestice platine zarobljene unutar aglomerata TiO_2 i samim tim nisu dostupne za voltometrijski odgovor.

Pokazano je da Pt i TiO_2 mogu lako da se kombinuju u kompozitni katalizator, ali da su neophodne naknadne modifikacije sinteze koje bi omogućile dobijanje kompozitne strukture veće uređenosti kako bi se dobio bolji katalitički efekat kompozita Pt/ TiO_2 .

S obzirom na to da kompoziti Pt/ TiO_2 dobijeni hidrotermalnom metodom nisu posedovali strukturu u kojoj bi uređenost bila takva da bi odgovarala dobroj iskorišćenosti platine u elektroktohemijским reakcijama, za sintezu pomenutih kompozita je korišćena i metoda ultrazvučne sprej pirolize. Primenjene su različite temperature sinteze: 500, 650 i 800 °C i različiti nominalni udeli Pt u kompozitima: 5 i 20 mas. %, kao i *in-situ* i *ex-situ* pristupi sintezi. Svi dobijeni kompoziti su bili sfernog oblika. U *ex-situ* pristupu kao prekursori su korišćeni koloid TiO_2 i rastvor hloroplatinaste kiseline, dok je *in-situ* pristup podrazumevao rastvoren tetra-*n*-butil-ortotitanata i hloroplatinaste kiseline kao prekursore. Materijal sintetizovan *in-situ* pristupom se sastoji od smeše većih šupljih sfera i manjih čvrstih sfera, dimenzija 100 nm, pri čemu je udeo Pt niži od nominalnog usled svojstvenog faznog prelaza aerosol gel/čvrsta faza. Pravilna sferna jezgra čija je površina uniformno prekrivena nanometarskim platinskim česticama kao ljuskom se dobijaju *ex-situ* pristupom. U skladu sa tim, uzorci dobijeni *ex-situ* pristupom pokazuju veću aktivnost u kombinovanim reakcijama redukcije kiseonika i izdvajanja vodonika, u odnosu na uzorke dobijene *in-situ* pristupom. Dobijeni uzorci su elektrohemijski testirani pomoću ciklične voltometrije (CV) i linearne polarizacije, a rezultati su upoređeni sa onima dobijenim za platinsko crno. Najveće vrednosti CV struja su zabeležene kod uzorka sintetizovanog *ex-situ* pristupom na 650 °C, sa 20 mas. % Pt. Ovaj uzorak je pokazao i najveću aktivnost u kombinovanoj reakciji redukcija kiseonika/izdvajanje vodonika. Rezultati ukazuju na to da postoji veći afinitet platine u kompozitu Pt/ TiO_2 ka adsorpciji vodonika nego ka vrstama koje sadrže kiseonik. Ovi rezultati pokazuju da je metodom USP moguće dobiti uređene kompozite Pt/ TiO_2 .

Literatura

1. M. Winter, R. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4269.
2. H. Beer, Method of Making an Electrode Having a Coating Containing a Platinum Metal Oxide Thereon. U.S. Patent 4052271, 1977.
3. R.K. Karlsson, A. Cornell, Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes, *Chem. Rev.* 116 (2016) 2982–3028.
4. V. Panić, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, The influence of the aging time of RuO₂ and TiO₂ sols on the electrochemical properties and behavior for the chlorine evolution reaction of activated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 415–421.
5. S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA®, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2377–2385.
6. J. Wu, Y. Hong, Platinum-Based Oxygen Reduction Electrocatalysts, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1848–1857.
7. P. Vesborg, B. Seger, I. Chorkendorf, Recent Development in Hydrogen Evolution Reaction Catalysts and Their Practical Implementation, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 951–957.
8. S. Sharma, B. Pollet, Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review, *J. Power Sources* 208 (2012) 96–119.
9. P. Trogadas, T. Fuller, P. Strasser, Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion, *Carbon* 75 (2014) 5–42.
10. E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Appl. Catal. B* 88 (2009) 1–24.
11. S. Yuyan, Y. Geping, Y. Gao, Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell, *J. Power Sources* 171 (2007) 558–566.
12. Y. Xingwen, Y. Siyu, Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst, *J. Power Sources* 172 (2007) 133–144.
13. S. J. Tauster, S. C. Fung, R. L. Garten, Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on titanium dioxide, *Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 170–175.
14. J. Jakšić, N. Krstajić, Lj. Vračar, S. Neophytides, D. Labou, P. Falaras, M. Jakšić, Spillover of primary oxides as a dynamic catalytic effect of interactive hypo-d-oxide supports, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 349–361.
15. A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante, Metal–Support Interactions between Nanosized Pt and Metal Oxides (WO₃ and TiO₂) Studied Using X-ray Photoelectron Spectroscopy *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 20153–20159.
16. S. Bagheri, N. Julkapli, S. Hamid, Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis, *Sci. World J* 2014 (2014) 21 strana
17. S. Shanmugam, A. Gedanken, Synthesis and Electrochemical Oxygen Reduction of Platinum Nanoparticles Supported on Mesoporous TiO₂, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 18707–18712.
18. S. Gojković, B. Babić, V. Radmilović, N. Krstajić, Nb-doped TiO₂ as a support of Pt and Pt-Ru anode catalyst for PEMFCs, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 161–166.
19. B. Hayden, D. Malevich, D. Pletcher, Platinum catalysed nanoporous titanium dioxide electrodes in H₂SO₄ solutions, *Electrochem. commun.* 3 (2001) 395–399.
20. J. Ho Bang, K. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059.
21. E. Antolini, J.R.C. Salgado, L.G.R.A. Santos, G. Garcia, E.A. Ticianelli, E. Pastor, E.R. Gonzalez, Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 36 (2006) 355–362.
22. Y. Zhao, Y. Wu, J. Liu, F. Wang, Dependent relationship between quantitative lattice contraction and enhanced oxygen reduction activity over Pt-Cu alloy catalysts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 35740–35748.
23. Moaaed Motlak, Ammar Hamza, Sameer Nawaf, Synthesis and application of Co/TiO₂ nanoparticles incorporated carbon nanofibers for direct fuel cell, *J. Phys. Conf. Ser* 1178 (2019) 012006(1)-012006(8).

24. J. Yao, Y. Yao, Experimental study of characteristics of bimetallic Pt–Fe nano-particle fuel cell electrocatalyst, *Renew. Energy* 81 (2015) 182–196.
25. Xiaoting Deng, Shaofeng Yin, Xiaobo Wu, Min Sun, Zhiyong Xie, Qizhong Huang, Synthesis of PtAu/TiO₂ nanowires with carbon skin as highly active and highly stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *Electrochimic. Acta* 283 (2018) 987–996.
26. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R.R. Adzic, Stabilization of platinum oxygenreduction electrocatalysts using gold clusters, *Science* 38 (2007) 220–222.
27. U. A. do Rêgo, T. Lopes, J. L. Bott-Neto, A. M. Gómez-Marin, A. A. Tanaka, E. A. Ticianelli, Non-Noble Fe-Nx/C Electrocatalysts on Tungsten Carbides/N-Doped Carbons for the Oxygen Reduction Reaction, *Electrocatalysis* 10 (2019) 134–148.
28. T. Varga, G. Ballai, L. Vásárhelyi, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Co₄N/nitrogen-doped graphene: A non-noble metal oxygen reduction electrocatalyst for alkaline fuel cells, *Appl. Catal. B* 237 (2018) 826–834.
29. O. R. Luca, J. D. Blakemore, S. J. Konezny, J. M. Praetorius, T. J. Schmeier, G. B. Hunsinger, V. S. Batista, G. W. Brudvig, N. Hazari, R. H. Crabtree, Organometallic Ni Pincer Complexes for the Electrocatalytic Production of Hydrogen, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 8704–8709.
30. F. Charretre, S. Ruggeri, F. Jaouen, J.P. Dodelet, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 6881–6889.
31. Y-J. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Chem Rev.* 111 (2011) 25–51.
32. R. Balgis, G. M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, K. Okuyama, Nanostructured design of electrocatalyst support materials for high-performance PEM fuel cell application, *J. Power Sources* 203 (2012) 26–33.
33. C. R. Raj, A. Samanta, S. H. Noh, S. Mondal, T. Okajima, T. Ohsaka, Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 11156–11178.
34. J. A Rodríguez, M. Fernández-García, Metal oxide nanoparticles, 2007, Synthesis, Properties and Applications of Oxide Nanoparticles. New Jersey: Wiley
35. Wyckoff, R.W.G. ed. 1964. Crystal Structures. New York: Wiley.
36. J.A. Rodriguez, Orbital-band interactions and the reactivity of molecules on oxide surfaces: from explanations to predictions, *Theor. Chem. Acc.* 107 (2002) 117–129.
37. H. A. Hansen, I. C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaarda, J. Rossmeis, Electrochemical chlorine evolution at rutile oxide (110) surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 283–290.
38. V. Panic, A. Dekanski, S. Milonjic, V. Miskovic-Stankovic, B. Nikolic, Electrocatalytic Activity of Sol–Gel-Prepared RuO₂/Ti Anode in Chlorine and Oxygen Evolution Reactions, *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 1055–1060.
39. P. C. S. Hayfield, Development of the Noble Metal/Oxide Coated Titanium Electrode Part III: Coated Titanium Anodes in Widely Ranging Oxygen Evolving Situations, *Platinum Metals Rev.* 42 (1998) 116–122.
40. W. Deng, X. Ji, Q. Chena, C. E. Banks, Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides: an update of recent developments, *RSC Adv.* 1 (2011) 1171–1178.
41. T. Cottineau, M. Toupin, T. Delahaye, T. Brousse, D. Belanger, Nanostructured transition metal oxides for aqueous hybrid electrochemical supercapacitors, *Appl. Phys. A.* 82 (2006) 599–606.
42. J. C. Vedrine, Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World, *ChemSusChem* 12 (2019) 577–588.
43. S. Yan, K. P. Abhilash, L. Tang, M. Yang, Y. Ma, Q. Xia, Qiubo Guo, Hui Xia, Research Advances of Amorphous Metal Oxides in Electrochemical Energy Storage and Conversion, *Small* 15 (2019) 1804371(2)- 1804371(30).
44. F. Moradin, C. Dehghanian, Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media, *Prog. Nat. Sci.* 24 (2014) 134–141.
45. B. Liu, S. Wang, C. Wang, Y. Chen, B. Ma, J. Zhang, Surface morphology and electrochemical properties of RuO₂-doped Ti/IrO₂-ZrO₂ anodes for oxygen evolution reaction, *J. Alloys Compd.* 778 (2019) 593–602.
46. C. Hummelgård, R. K.B. Karlsson, J. Bäckström, S. M.H. Rahman, A. Cornell, S. Eriksson, H. Olin, Physical and electrochemical properties of cobalt doped (Ti,Ru)O₂ electrode coatings, *Mater. Sci. Eng. B* 178 (2013) 1515– 1522.
47. S. N. Pusawale, P. R. Deshmukh, P. S. Jadhav, C. D. Lokhande, Electrochemical properties of chemically synthesized SnO₂-RuO₂ mixed films, *Mater Renew Sustain Energy* 8 (2019) 1(1)-1(9).
48. Ching An Huang, ShuWei Yang, Chian Ze Chen, Fu-Yung Hsu, Electrochemical behavior of IrO₂-Ta₂O₅/Ti anodes prepared with different surface pretreatments of Ti substrate, *Surf. Coat. Technol.* 320 (2017) 270–278.

49. V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Hempelmann, RuO₂-based anodes with tailored surface morphology for improved chlorine electro-activity, *Electrochim. Acta* 78 (2012) 188–194.
50. O. Kasian, S. Geiger, P. Stock, G. Polymeros, B. Breitbach, A. Savan, A. Ludwig, S. Cherevko, K. J. J. Mayrhofer, On the Origin of the Improved Ruthenium Stability in RuO₂-IrO₂ Mixed Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F3099-F3104.
51. Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, S. Nakamatsu, Structural analyses of RuO₂-TiO₂/Ti and IrO₂-RuO₂-TiO₂/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1789–1795.
52. M. Aparicio, L. Klein, Thin and Thick RuO₂-TiO₂ Coatings on Titanium Substrates by the Sol-Gel Process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 29 (2004) 81–88.
53. V. Panić, A. Dekanski, V. Mišković-Stanković, S. Milonjić, B. Nikolić, On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure, *J. Electroanal. Chem.* 579 (2005) 67-76.
54. S. Ardizzone, S. Trasatti, Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry, *Adv. Colloid Interface Sci.* 64 (1996) 173-251.
55. N. Keilbart, Y. Okada, I. Dabo, Probing the pseudocapacitance and energy-storage performance of RuO₂ facets from first principles, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 085405.
56. I-H. Kim, J-H. Kim, Y-H. Lee, K-B. Kim, Synthesis and Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Supercapacitor Application, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2170-A2178.
57. Wu X, Xiong W, Chen Y, Lan D, Pu X, Zeng Y, Gao H, Chen J, Tong H, Zhu Z, High-rate supercapacitor utilizing hydrous ruthenium dioxide nanotubes, *J. Power Sources* 294 (2015) 88-93.
58. K. Naoi, P. Simon, New materials and new configurations for advanced electrochemical capacitors, *Electrochem Soc Interface* 17 (2008) 34-37.
59. C. Zhan, De. Jiang, Understanding the pseudocapacitance of RuO₂ from joint density functional theory, *J. Phys. Condens. Matter* 28 (46) 2016.
60. D. A. McKeown, P. L. Hagans, L. P. L. Carette, A. E. Russell, K. E. Swider, D. R. Rolison, Structure of Hydrous Ruthenium Oxides: Implications for Charge Storage, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4825-4832.
61. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu, Preparation of ruthenic acid nanosheets and utilization of its interlayer surface for electrochemical energy storage, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4092-4096.
62. W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami, Y. Takasu, Proton and Electron Conductivity in Hydrous Ruthenium Oxides Evaluated by Electrochemical Impedance Spectroscopy: The Origin of Large Capacitance, *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 7330-7338.
63. V.D. Patake, S.M. Pawar, V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 99–103.
64. B-O. Park, C.D. Lokhande, H-S. Park, K-D. Jung, O-S. Joo, Performance of supercapacitor with electrodeposited ruthenium oxide film electrodes—effect of film thickness, *J. Power Sources* 134 (2004) 148–152.
65. R. Bi, X. Wu, F. Cao, L. Jiang, Y. Guo, L. Wan, Highly Dispersed RuO₂ Nanoparticles on Carbon Nanotubes: Facile Synthesis and Enhanced Supercapacitance Performance, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2448–2451.
66. K-H. Chang, C-C. Hua, C-Y. Chou, Textural and pseudocapacitive characteristics of sol-gel derived RuO₂·xH₂O: Hydrothermal annealing vs. annealing in air, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 978–983.
67. J. Zhang, J. Ma, L. Zhang, P. Guo, J. Jiang, X. Zhao, Template Synthesis of Tubular Ruthenium Oxides for Supercapacitor Applications, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13608 – 13613.
68. Y. Wang, C. Foo, T. Hoo, M. Ng, J. Lin, Designed Smart System of the Sandwiched and Concentric Architecture of RuO₂/C/RuO₂ for High Performance in Electrochemical Energy Storage, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 3598-3603.
69. D. Majumdar, An Overview on Ruthenium Oxide Composites – Challenging Material for Energy Storage Applications, *Mat. Sci. Res. India.* 15 (2018) 30-40.
70. J. Muscat, V. Swamy, N. M. Harrison, First principles calculations of the phase stability of TiO₂, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 224112(1)–224112(15).
71. X. Wang, J. Tian, C. Fei, L. Lv, Y. Wang, G. Cao, Rapid construction of TiO₂ aggregates using microwave assisted synthesis and its application for dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 5 (2015) 8622-862.

72. J. Xu, K. Li, W. Shi, R. Li, T. Peng, Rice-like brookite titania as an efficient scattering layer for nanosized anatase titania film based dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources* 260 (2014) 233–242.
73. Y.-G. Guo, Y.-S. Hu, W. Sigle, J. Maier, Superior electrode performance of nanostructured mesoporous TiO₂ (Anatase) through efficient hierarchical mixed conducting networks, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2087–2091.
74. L.-C. Chen, C.-M. Huang, F.-R. Tsai, Characterization and photocatalytic activity of K⁺-doped TiO₂ photocatalysts *J. Mol. Catal. A* (2007), 265, 133-140.
75. D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S. B. Abd Hamid, Biotemplated synthesis of anatase titanium dioxide nanoparticles via lignocellulosic waste material, *BioMed Res. Int.* 2014 (2014) 205636(1)-205636(7).
76. D. Grosso, G. J. D. A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, F. Cagnol, C. Sinturel, A. Bourgeois, A. Brunet-Bruneau, H. Amenitsch, P. A. Albouy, C. Sanchez, Highly Porous TiO₂ Anatase Optical Thin Films with Cubic Mesosstructure Stabilized at 700 °C, *Chem. Mater.* 15 (2003) 4562–4570.
77. W. S. Tung, W. A. Daoud, Photocatalytic formulations for protein fibers: experimental analysis of the effect of preparation on compatibility and photocatalytic activities, *J. Colloid Interface Sci.* 326 (2008) 283-288.
78. V. Panić, A. Dekanski, G. Wang, M. Fedoroff, S. Milonjić, B. Nikolić, Morphology of RuO₂-TiO₂ coatings and TEM characterization of oxide sols used for their preparation, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 68–73.
79. D. P. Macwan, P. N. Dave, S. Chaturvedi, A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 3669–3686.
80. M. Malik, M. Wani, M. Hashim, Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 397–417.
81. X. Cui, J. Wang, X. Zhang, Q. Wang, M. Song, J. Chai, Preparation of Nano-TiO₂ by a Surfactant-Free Microemulsion-Hydrothermal Method and Its Photocatalytic Activity, *Langmuir* 35 (2019) 9255-9263.
82. B. Neppolian, Q. Wang, H. Jung, H. Choi, Ultrasonic-assisted sol-gel method of preparation of TiO₂ nano-particles: Characterization, properties and 4-chlorophenol removal application, *Ultrason Sonochem* 15 (2008) 649–658.
83. X. Jia, W. He, X. Zhang, H. Zhao, Z. Li, Y. Feng, Microwave-assisted synthesis of anatase TiO₂ nanorods with mesopores, *Nanotechnology* 18 (2007) 075602(1)- 075602(7).
84. V. V. Kondalkar, S. S. Mali, N. B. Pawar, R. M. Mane, S. Choudhury, C. K. Hong, P. S. Patil, S. R. Patil, P. N. Bhosale, J. H. Kim, Microwave-assisted rapid synthesis of highly porous TiO₂ thin films with nanocrystalline framework for efficient photoelectrochemical conversion *Electrochim. Acta* 143 (2014) 89-97.
85. J. Wang, J. Polleux, J. Lim, B. Dunn, Pseudocapacitive Contributions to Electrochemical Energy Storage in TiO₂ (Anatase) Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14925-14931.
86. S. M. Oh, T. Ishigaki, Preparation of pure rutile and anatase TiO₂ nanopowders using RF 2 thermal plasma, *Thin Solid Films* 457 (2004) 186-191.
87. P. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, New York, (1977)
88. R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, A. Humera, L. Baldisera, L. Laberge, L. Rousell, The use of microwave ovens for rapid organic synthesis, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 279-282.
89. V. Panic, A. Dekanski, S. Milonjić, R. Atanasoski, B. Nikolić, RuO₂-TiO₂ coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrochemical behaviour in the chlorine evolution reaction, *Colloids Surf.* 157 (1999) 269-274.
90. V. Gorodetskii, Chlorine Evolution on Highly Porous Metal Oxide Anodes and the Origin of the Low-Polarizability Portion in Polarization Curves at Large Currents, *Russ. J. Electrochem.* 39 (2003) 650–659.
91. B. Smarsly, M. Antonietti, Block Copolymer Assemblies as Templates for the Generation of Mesoporous Inorganic Materials and Crystalline Films, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006 (2006) 1111–1119.
92. C. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, Evaporation-Induced Self-Assembly: Functional Nanostructures Made Easy, *Adv. Mater.* 11 (1999) 579–585.
93. M. Spasojević, D. Spasojević, T. Trišović, L. Ribić-Zelenović, P. Spasojević, Razvoj titanskih RuO₂/TiO₂ anoda i uređaja za in situ proizvodnju aktivnog hlora, *Hem. Ind.* 67 (2013) 313–321.
94. S. Akbar, A. Anwar, M. Noon, J. Elliott, A. Squires, Platinum as an electrocatalyst: effect of morphological aspects of Pt/Pt-based materials, *Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 1-11.

95. J. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17886-17892.
96. M. Debe, Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells, *Nature*, 486 (2012) 43-51.
97. B. Wang, Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction, *J. Power Sources* 152 (2005) 1-15.
98. L. Castanheira, W.O. Silva, F. Lima, A. Crisci, L. Dubau, F. Maillard, Carbon Corrosion in Proton-Exchange Membrane Fuel Cells: Effect of the Carbon Structure, the Degradation Protocol, and the Gas Atmosphere, *ACS Catal.* 5 (2015) 2184–2194.
99. D. Raciti, J. Kubal, C. Ma, M. Barclay, M. Gonzalez, M. Chi, J. Greeley, K. More, C. Wang, *Nano Energy* 20 (2016) 202.
100. J. Zhang, Y. Mo, M. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. Adzic, Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10955-10964.
101. R. Wang, H. Wang, F. Luo, S. Liao, Core–Shell-Structured Low-Platinum Electrocatalysts for Fuel Cell Applications, *Electrochemical Energy Reviews* 1 (2018) 324-387.
102. A. Kongkanand, M. Mathias, The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1127-1137.
103. V. Stamenkovic, B. Mun, M. Arenz, K. Mayrhofer, C. Lucas, G. Wang, P. Ross, N. Markovic, Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces *Nat. Mater.* 6 (2007) 241-247.
104. H. Zhang, Z. Zhu, Y. Wu, T. Zhao, L. Li, TiO₂-photocatalytic acceptorless dehydrogenation coupling of primary alkyl alcohols into acetals, *GreenChem.* 16 (2014) 4076-4080.
105. R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, K. Jiratova, TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity, *Appl. Surf. Sci.* 265 (2013) 309–316.
106. S. Tauster, S. Fung, R. Baker, J. Horsley, Strong Interactions in Supported-Metal Catalysts, *Science* 211 (1981) 1121-1125.
107. S. Neophytides, K. Murase, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, F. Paloukis, N. Krstajic, M. Jaksic, Composite Hypo-Hyper-d-Intermetallic and Interionic Phases as Supported Interactive Electrocatalysts, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3030-3042.
108. M. Jaksic, Hypo–hyper-d-electronic interactive nature of interionic synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions, *Int. J. Hydrog. Energy* 26 (2001) 559–578.
109. Y. Wang, M. Mohamedi, Hierarchically organized nanostructured TiO₂/Pt on microfibrinous carbon paper substrate for ethanol fuel cell reaction, *Int. J. Hydrog. Energy* 42 (2017) 22796-22804.
110. S. Selvaganesh, P. Dhanasekaran, S. Bhat, Nanocomposite TiO₂-f-MWCNTs as durable support for Pt in polymer electrolyte fuel cells, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 2997–3009.
111. S. Nong, W. Dong, J. Yin, B. Dong, Y. Lu, X. Yuan, X. Wang, K. Bu, M. Chen, S. Jiang, L. Liu, M. Sui, F. Huang, Well-Dispersed Ruthenium in Mesoporous Crystal TiO₂ as an Advanced Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 5719–5727.
112. X. Wang, X. Yuan, X. Liu, W. Dong, C. Dong, M. Lou, J. Li, T. Lin, Fuqiang Huang, Monodisperse Pt nanoparticles anchored on N-doped black TiO₂ as high performance bifunctional electrocatalyst, *J. Alloys Compd.* 701 (2017) 669-675.
113. C. Mc Manamon, J. O'Connell, P. Delaney, S. Rasappa, J. Holmes, M. Morris, A facile route to synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic activity, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 406 (2015) 51-57.
114. I. Ganesh, P. KumaraIbram, A. Jordan, M. Sumliner, M. Ramakrishna, N. Hebalkar, G. Padmanabham, G. Sundararajan, Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ materials for electrochemical, photoelectrochemical, and photocatalytic applications, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 229-247.
115. H. Choi, J. Kim, G. Lee, Y. Tak, Nb-doped TiO₂ support with enhanced durability as a cathode for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Nanotechnology* 31(2020) 03LT01(1)- 03LT01(8).
116. M. Radu, N. Becherescu, T. Spataru, P. Osiceanu, M. Mihai, J. Calderon-Moreno, N. Spataru, A. Fujishima, Improved suitability as catalyst support and more efficient charge carrier separation of native air-formed TiO₂ films by mild laser treatment, *J. Power Sources* 437 (2019) 226921(1)-226921(8).
117. H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen, Exploiting Core–Shell Synergy for Nanosynthesis and Mechanistic Investigation, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1636–1646.
118. K. Sasaki, K. Kuttiyiel, R. Adzic, Designing high performance Pt monolayer core–shellelectrocatalysts for fuel cells, *Curr. Opin. Electrochem.* 21 (2020) 368–375.

- 119 R. Chaudhuri, S. Paria, Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 2373–2433.
120. M. Oezaslan, F. Hasché, P. Strasser, Pt-Based Core–Shell Catalyst Architectures for Oxygen Fuel Cell Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3273–3291.
121. R. Muntean, D. T. Pascal, U. Rost, L. Holtkotte, J. Näther, F. Köster, M. Underberg, T. Hülser, M. Brodmann, Investigation of Iridium Nanoparticles Supported on Sub-stoichiometric Titanium Oxides as Anodic Electrocatalysts in PEM Electrolysis. Part I.: Synthesis and Characterization
122. Zhong-Zhe Wei, Xing Zhong, Jian-Guo Wang, Oxygen vacancy enhancing mechanism of nitrogen reduction reaction property in Ru/TiO₂, *J. Energy Chem.* 39 (2019) 144–151.
123. T. Unmussig, J. Melke, A. Fischer, Synthesis of Pt@TiO₂ nanocomposite electrocatalysts for enhanced methanol oxidation by hydrophobic nanoreactor templating, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 3555-13568.
124. L. Donga, J. Su, Y. Wang, Y. Zhang, X. Chen, S. Zhou, J. Zang, TiO₂-loaded boron self-doped carbon derived from nano boron carbide as a non-noble metal bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *Catal. Commun.* 129 (2019) 105742(1)- 105742(5).
125. Yu H-F, Zhang Z-W, Hu F-C, Phase stabilities and photocatalytic activities of P/Zn–TiO₂ nanoparticles able to operate under UV–vis light irradiation, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 484-490.
126. K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8269-8285.
127. N. Rahimi, R. Pax, E. Gray, Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications, *Prog. Solid. State Ch.* 44 (2016) 86-105.
128. A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
129. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature* 414 (2001) 625-627.
- 130 H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5234–5244.
131. V. Kumaravela, S. Mathewa, J. Bartletta, S. Pillai, Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advance, *Appl. Catal. B* 244 (2019) 1021–1064.
132. J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO₂ nanosheets with exposed (001) facets, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13118–13125.
133. J. Guayaquil-Sosa, A. Calzada, B. Serrano, S. Escobedo, H.J.C. de Lasa, Hydrogen production via water dissociation using Pt–TiO₂ photocatalysts: an oxidation–reduction network, *Catalysts* 7 (2017) 324(1)-324(21).
134. R. Bashiri, N.M. Mohamed, C.F. Kait, S. Sufian, Hydrogen production from water photosplitting using Cu/TiO₂ nanoparticles: effect of hydrolysis rate and reaction medium, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 6021–6037.
135. Z. Seh, S. Liu, M. Low, S. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah, M. Han, Janus Au-TiO₂ photocatalysts with strong localization of plasmonic near-fields for efficient visible-light hydrogen generation, *Adv. Mater.* 24 (2012) 2310–2314.
136. Y.Z. Yang, C.-H. Chang, H. Idriss, Photo-catalytic production of hydrogen form ethanol over M/TiO₂ catalysts (M = Pd, Pt or Rh), *Appl. Catal. B* 67 (2006) 217–222.
137. B. Liu, S. Su, W. Zhou, Y. Wang, D. Wei, L. Yao, Y. Ni, M. Cao, C. Hu, Photo-reduction assisted synthesis of W-doped TiO₂ coupled with Au nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution, *CrystEngComm* 19 (2017) 675-683.
138. J. Priebe, J. Radnik, A. Lennox, M. Pohl, M. Karnahl, D. Hollmann, K. Grabow, U. Bentrup, H. Junge, M. Beller, A. Brückner, Solar Hydrogen Production by Plasmonic Au–TiO₂ Catalysts: Impact of Synthesis Protocol and TiO₂ Phase on Charge Transfer Efficiency and H₂ Evolution Rates, *ACS Catal.* 5 (2015) 2137–2148.
139. M-C. Wu, J. Hiltunen, A. Sápi, A. Avila, W. Larsson, H-C. Liao, M. Huuhtanen, G. Tóth, A. Shchukarev, N. Laufer, Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen, *ACS Nano* 5 (2011) 5025–5030.
140. Brady, R. Sampaio, D. Wang, T. Meyer, G. Meyer, Dye-sensitized hydrobromic acid splitting for hydrogen solar fuel production, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 15612–15615.

141. S. Jaafar, L. Minggu, K. Arifin, M. Kassim, W. Wan, Natural dyes as TiO₂ sensitizers with membranes for photoelectrochemical water splitting: an overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 698–709.
142. Y. Lu, B. Ma, Y. Yang, E. Huang, Z. Ge, T. Zhang, S. Zhang, L. Li, N. Guan, Y. Ma, High activity of hot electrons from bulk 3D graphene materials for efficient photocatalytic hydrogen production, *Nano Res.* 10 (2017) 1662–1672.
143. Q. Lang, Y. Chen, T. Huang, L. Yang, S. Zhong, L. Wu, J. Chen, S. Bai, Graphene “bridge” in transferring hot electrons from plasmonic Ag nanocubes to TiO₂ nanosheets for enhanced visible light photocatalytic hydrogen evolution, *Appl. Catal. B* 220 (2018) 182–190.
144. S. Stopić, Synthesis of metallic nanosized particles by ultrasonic spray pyrolysis, Shaker Verlag 2015
145. W. Teoh, L. Mädler, D. Beydoun, S. E. Pratsinis, R. Amal, Direct (one-step) synthesis of TiO₂ and Pt/TiO₂ nanoparticles for photocatalytic mineralisation of sucrose, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5852–5861.
146. S. Stopic, B. Friedrich, M. Schroeder, T. Weirich, Synthesis of TiO₂ core/RuO₂ shell particles using multistep ultrasonic spray pyrolysis, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3633–3635.
147. J. Bangand, K. Suslick, Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059.
148. M. Khatami, H. Alijani, I. Sharifi, Biosynthesis of bimetallic and core–shellnanoparticles: their biomedical applications –a review, *IET Nanobiotechnol.* 12 (2018) 879–887.
149. S. Djokić, Fundamentals of Electroless Deposition, Encyclopedia of interfacial chemistry : surface science and electrochemistry, (2018) 161–173.
150. S. Brankovic, J. Wang, R. Adzic, Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces, *Surf. Sci.* 474 (2001) L173–L179.
151. P. Liu, X. Ge, R. Wang, H. Ma, Y. Ding, Facile Fabrication of Ultrathin Pt Overlayers onto Nanoporous Metal Membranes via Repeated Cu UPD and in Situ Redox Replacement Reaction, *Langmuir* 25 (2009) 561–567.
152. S. Stevanović, D. Tripković, J. Rogan, K. Popović, J. Lović, A. Tripković, V. Jovanović, Microwave-assisted polyol synthesis of carbon-supported platinum-based bimetallic catalysts for ethanol oxidation, *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 3147–3157.
153. B. Conway, Electrochemical Supercapacitors – Scientific Fundamentals and Technological Applications, Plenum Publishers, New York (1999)
154. B. Pillay, J. Newman, The Influence of Side Reactions on the Performance of Electrochemical Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1806–1814.
155. T. Liu, W. Pell, B. Conway, Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO₂ supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3541–3552.
156. A. Lasia, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Springer, New York (2014) 203–250.
- 157 V. Panić, A. Dekanski, R. Stevanović, Sol–gel processed thin-layer ruthenium oxide/carbon black supercapacitors: A revelation of the energy storage issues, *J. Power Sources* 195 (2010) 3969–3976.
158. G. Šekularac, M. Košević, A. Dekanski, V. Djokić, M. Panjan, V. Panić, High Energy/Power Supercapacitor Performances of Intrinsically Ordered Ruthenium Oxide Prepared through Fast Hydrothermal Synthesis, *ChemElectroChem* 4 (2017) 2535–2541.
159. B. Erdem, R. Hunsicker, G. Simmons, E. Sudol, V. Dimonie, M. El-Aasser, XPS and FTIR surface characterization of TiO₂ particles used in polymer encapsulation, *Langmuir* 17 (2001) 2664–2669.
160. S. Mali, C. Betty, P. Bhosale, P. Patila, Synthesis, characterization of hydrothermally grown MWCNT-TiO₂ photoelectrodes and their visible light absorption properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (2012) M15–M23.
161. D. Thiagarajan, R. Sivakumar, R. Ilangovan, Growth of micro flower rutile TiO₂ films by chemical bath deposition technique: Study on the properties of structural, surface morphological, vibrational, optical and compositional, *Surf. Interfaces* 4 (2016) 59–68.
162. A. Ismail, L. Robben, D. Bahnemann, Study of the efficiency of UV and visible-light photocatalytic oxidation of methanol on mesoporous RuO₂-TiO₂ nanocomposites, *ChemPhysChem* 12 (2011) 982–991.
163. M. Foo, Q. Huang, J. Lynn, W. Lee, T. Klimczuk, I. Hagemann, N. Ong, R. Cava, Synthesis, structure and physical properties of Ru ferrites: BaMRu₅O₁₁ (M = Li and Cu) and BaM²Ru₄O₁₁ (M⁺ = Mn, Fe and Co), *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 563–572.
164. J. Yan, G. Wu, N. Guan, L. Li, Z. Li, X. Cao, Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 10978–10988.

165. K. Kameyama, S. Shohji, S. Onoue, K. Nishimura, K. Yahikozawa, Y. Takasu, Preparation of Ultrafine RuO₂-TiO₂ Binary Oxide Particles by a Sol-Gel Process, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1034–1037.
166. R. Jenkins, R. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons Inc. (1996) 89–91.
167. S. Trasatti, W. O' Grady, Properties and Applications of RuO₂-Based Electrodes, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Urednici: H. Gerisher, C. Tobias, Wiley & Sons Inc., New York, 12 (1981) 177.
168. M. Košević, S. Stopic, A. Bulan, J. Kintrup, R. Weber, J. Stevanović, V. Panić, B. Friedrich, A continuous process for the ultrasonic spray pyrolysis synthesis of RuO₂/TiO₂ particles and their application as a coating of activated titanium anode, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 43–49.
169. A. Davydov, Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces, Wiley, England (2003)
170. P. Deshmukh, R. Bulakhe, S. Pusawale, S. Sartale, C. Lokhande, Polyaniline–RuO₂ composite for high performance supercapacitors: chemical synthesis and properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 28687–28695.
171. A. Ismail, L. Robben, D. Bahnemann, Study of the Efficiency of UV and Visible-Light Photocatalytic Oxidation of Methanol on Mesoporous RuO₂-TiO₂ Nanocomposites, *ChemPhysChem* 12 (2011) 982 – 991.
172. J. Enríquez, L. Lajas, R. Alamilla, E. San Martín, P. Alamilla, E. Handy, G. Galindo, L. Serrano, Synthesis of Solid Acid Catalysts Based on TiO₂-SO₄²⁻ and Pt/ TiO₂-SO₄²⁻ Applied in n-Hexane Isomerization, *OJMetal* 3 (2013) 34–44.
173. S. Mali, C. Betty, P. Bhosale, P. Patila, Synthesis, Characterization of Hydrothermally Grown MWCNT–TiO₂ Photoelectrodes and Their Visible Light Absorption Properties, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (2012) M15-M23.
174. C. Zhang, H. Zhou, X. Yu, D. Shan, T. Ye, Z. Huang, Y. Kuang, Synthesis of RuO₂ decorated quasi graphene nanosheets and their application in supercapacitors, *RSC Adv.* 4 (2014) 11197–11205.
175. P. Ramasamy, D. Lim, J. Kim, J. Kim, A general approach for synthesis of functional metal oxide nanotubes and their application in dye-sensitized solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 2858– 2864.
176. H. Lin, J. Chang, W. Huang, Y. Lin, L. Lin, F. Lin, K. Wong, H. Wang, R. Hod, H. Menge, Highly efficient organic solar cells using a solution-processed active layer with a small molecule donor and pristine fullerene, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3709–3714.
177. C. Chen, Y. Chen, K. Chen, J. Chi, Y. Huang, D. Tsai, Growth and characterization of the coexistence of vertically aligned and twinned V-shaped RuO₂ nanorods on nanostructural TiO₂ template, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 524–528.
178. Q. Lin, Y. Huang, Y. Wang, L. Li, X. Y. Liu, F. Lv, A. Wang, W-C. Li, T. Zhang, RuO₂/rutile-TiO₂: a superior catalyst for N₂O decomposition, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5178–5181.
179. A. Glamazda, P. Lemmens, S.-H. Do, Y. S. Kwon, K.-Y. Choi, Relation between Kitaev magnetism and structure in α -RuCl₃, *Phys. Rev. B* 95 (2017) 174429(1)-174429(10).
180. B. Zhou, Y. Wang, G. Osterhoudt, P. Lampen-Kelley, D. Mandrus, R. He, K. Burch, E. Henriksen, Possible structural transformation and enhanced magnetic fluctuations in exfoliated α -RuCl₃, *J. Phys. Chem. Solids*, 128 (2019) 291–295.
181. A. Cornell, B. Håkansson, G. Lindbergh, Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis—critical anode potential and reaction kinetics, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 473–481.
182. J. Pietron, M. Pomfret, C. Chervin, J. Long, D. Rolison, Direct methanol oxidation at low overpotentials using Pt nanoparticles electrodeposited at ultrathin conductive RuO₂ nanoskins, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5197–5204.
183. V. Jovanovic, A. Dekanski, P. Despotov, B. Nikolic, R. Atanasoski, The roles of the ruthenium concentration profile, the stabilizing component and the substrate on the stability of oxide coatings, *J. Electroanal. Chem.* 339 (1992) 147–165.
184. A. Zeradhanin, F. La Mantia, J. Masa, W. Schuhmann, Utilization of the catalyst layer of dimensionally stable anodes—Interplay of morphology and active surface area, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 408–414.
185. V. Panić, T. Vidaković, A. Dekanski, V. Mišković-Stanković, B. Nikolić, Capacitive properties of RuO₂-coated titanium electrodes prepared by the alkoxide ink procedure, *J. Electroanal. Chem.* 609 (2007) 120–128.
186. G. Paasch, The transmission line equivalent circuit model in solid-state electrochemistry, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 371–375.
187. S. Trasatti, Electrocatalysis: Understanding the Success of DSA[®], *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2377–2385.

188. B. Nikolić, V. Panić, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Urednici: G. Kreysa, K. Ota, R. Savinell, Springer, New York (2014) 411.
189. R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *Photoelectrochemical Solar Fuel Production: From Basic Principles to Advanced Devices*, Urednici: S. Giménez, J. Bisquert, Springer, Basel (2016)
190. Y. Fang, Z. Liu, Mechanism and Tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110), *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18214-18222.
191. C. Zanta, A. de Andrade, J. Boots, Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO₂ and Ti/IrO₂ electrodes: oxidation of isosafrole as a probe model, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3333-3340.
192. M. Kundu, T. Bhowmik, R. Mishra, S. Barman, Pt Nanostructures/N-Doped Carbon hybrid, an Efficient Catalyst for Hydrogen Evolution / Oxidation Reactions: Enhancing its Base Media Activity through Bi-functionality of the Catalyst. *ChemSusChem* 11 (2018) 2388-2401.
193. M. Chiwata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida, Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt Catalysts Supported on Titanium Carbide. *Catalysts* 5 (2015) 966-980.
194. O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]. *J. Electroanal. Chem* 499 (2001) 85-94 .
195. R. Crețu, A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Enhancement of hydrogen evolution reaction on platinum cathode by proton carriers, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 11685-11694.
196. M. Jakšić, Advances in electrocatalysis for hydrogen evolution in the light of the Brewer-Engel valence-bond theory. *J. Mol. Catal.* 38 (1986) 161-202.

Biografija

Milica Košević je rođena 05.05.1985. u Benkovcu, Hrvatska. Završila je Osmu beogradsku gimnaziju. Diplomirala je 2011. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na Odseku za hemijsko inženjerstvo, sa srednjom ocenom položenih ispita 8,03. Doktorske akademske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu upisala je školske 2013/14 godine, na Odseku za hemijsko inženjerstvo.

Na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, zaposlena je kao istraživač pripravnik 01.01.2014, uz angažovanje na projektu „Geološka i ekotoksikološka istraživanja u identifikaciji geopatogenih zona toksičnih elemenata u akumulacijama vode za piće – istraživanje metoda i postupaka smanjivanja uticaja biogeochemijskih anomalija“. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 2015. godine. Od januara 2018. bila je angažovana na projektu osnovnih istraživanja “Nov pristup dizajniranju materijala za konverziju i skladištenje energije”.

Tokom 2016–2017. bila je angažovana na međunarodnom projektu „Superkondenzatori visoke snage zasnovani na grafen/pseudokapacitivnim materijalima” u saradnji sa Fakultetom hemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Hrvatska, a 2017–2018. na projektu „Novi pristupi sintezi za dobijanje uređenih struktura multikomponentnih metalnih oksida kao uniformnih prevlaka aktiviranih titanskih anoda” u saradnji sa Institutom IME, Univerziteta RWTH Aachen, Nemačka. Takođe, u saradnji sa Institutom IME RWTH je od 2020. učesnik projekta „Selektivno luženje obojenih metala kontrolom kiselosti i elektrodnog potencijala”, u okviru programa saradnje srpske nauke sa dijasporom, koji finansira Fond za nauku Republike Srbije. Bila je član organizacionog odbora međunarodnog skupa „Yuccor”, 2015. i 2016. godine. Član je Međunarodnog društva za elektrohemiju i Srpskog hemijskog društva.

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Име и презиме аутора: Милица Кошевић

Број индекса: 4021/2013

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом
„Синтеза и карактеризација структурно уређених интерактивних електрокаталитичких
композита заснованих на оксидима метала и платини”

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, 18.11.2020.

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Име и презиме аутора: Милица Кошевић

Број индекса : 4021/2013

Студијски програм : Хемијско инжењерство

Наслов рада: „Синтеза и карактеризација структурно уређених интерактивних електро-каталитичких композита заснованих на оксидима метала и платини”

Ментори:

1. Др Снежана Гојковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет
2. Др Владимир Панић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију – Институт од националног значаја за Републику Србију

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, 18.11.2020.

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Синтеза и карактеризација структурно уређених интерактивних електрокаталитичких композита заснованих на оксидима метала и платини”, која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

Потпис аутора

У Београду, 18. 11. 2020.

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.

Prilog 4.

Izjava o originalnosti

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Синтеза и карактеризација структурно уређених интерактивних електрокаталитичких композита заснованих на оксидима метала и платини”, аутора **Милице Кошевић**, констатујем да утврђено подударање текста износи 3%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, општих места и података, као и претходно публикованих резултата истраживања Милице Кошевић, који су проистекли из њене дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујем да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ментори:



др Снежана Гојковић
ред. проф. Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду Београд,



др Владимир Панић
научни саветник Института за хемију,
технологију и металургију
Универзитета у Београду Београд

Београд, 4. 1. 2021.

